

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 723**

51 Int. Cl.:

C09K 8/524 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 10/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2020 PCT/EP2020/066851**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021 WO21018467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2020 E 20733281 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 4004142**

54 Título: **Inhibidores de cera con fluidez mejorada**

30 Prioridad:

29.07.2019 EP 19188740

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

18.09.2023

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**FEUSTEL, MICHAEL y
KRULL, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 948 723 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

Inhibidores de cera con fluidez mejorada

La presente invención proporciona inhibidores de cera que permiten un manejo mejorado a bajas temperaturas, y para su uso como mejoradores del flujo en frío, depresores del punto de fluidez, reductores de la viscosidad y similares para mejorar las propiedades de los fluidos de hidrocarburos que contienen parafina.

Los petróleos crudos y los destilados y residuos de destilación producidos a partir de ellos, son mezclas complejas de diferentes tipos de sustancias, por ejemplo, hidrocarburos saturados e insaturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Algunos de ellos pueden presentar problemas durante la producción, transporte, almacenamiento y/o procesamiento posterior.

En particular, las n-parafinas de cadena larga que tienen al menos 18 átomos de carbono tienden a cristalizar y formar sólidos cerosos cuando el aceite se enfría. La solubilidad de estos componentes en, por ejemplo, petróleo crudo depende en gran medida de la temperatura. Por lo general, son solubles en el petróleo crudo en condiciones down-hole, es decir, alta presión y alta temperatura. Sin embargo, a medida que el petróleo sube a la superficie, su temperatura y presión se reducen. Cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de aparición de la cera específica del petróleo, la cera comienza a cristalizar en forma de placas delgadas, escamas y/o finas agujas. Al enfriarse más, las placas, escamas y/o agujas se convierten en una red tridimensional en donde se intercalan y retienen cantidades relativamente grandes de constituyentes líquidos. En consecuencia, el aceite pierde su capacidad de fluir, aunque la mayor parte del aceite todavía es líquido. Como consecuencia, el transporte por tuberías y otros equipos de producción puede cesar y en los tanques de almacenamiento pueden quedar atrapadas cantidades considerables de aceite entre las parafinas que cristalizan, especialmente en las paredes del tanque. Este fenómeno a menudo se denomina gelificación. La gelificación no se limita a los petróleos crudos, sino también a los productos más pesados producidos a partir de ellos, por ejemplo, los destilados medios, el combustible pesado para calefacción, el diésel marino, el combustible para buques y los aceites residuales, que contienen mayores cantidades de n-parafinas.

Los problemas de flujo causados por la gelificación de los aceites se pueden reducir de varias maneras, incluyendo el calentamiento de las líneas y/o los tanques de almacenamiento, la dilución del aceite con disolvente o por la adición de los llamados "inhibidores de cera". Los inhibidores de cera evitan la gelificación del aceite al modificar la estructura cristalina de las parafinas que se precipitan durante el enfriamiento. En algunos casos, estos aditivos favorecen la formación de un gran número de finos cristales de parafina que son demasiado pequeños para formar un gel; en parte, interfieren con el crecimiento adicional de cristales de cera e impiden la formación de placas y/o escamas más grandes. Mediante ambos mecanismos se puede retrasar o incluso prevenir la formación de una red tridimensional de cristales de parafina ("cera"). Dado que los aditivos de este tipo suelen reducir el punto de fluidez del aceite, también se denominan depresores del punto de fluidez (PPDs). El punto de fluidez se refiere a la temperatura más baja a la que una muestra de un aceite todavía fluye durante el enfriamiento. El punto de fluidez de los aceites se puede determinar, por ejemplo, mediante las normas DIN ISO 3016, ASTM D5853 o ASTM D97.

Los inhibidores de cera más comunes son compuestos poliméricos sintéticos solubles en aceite, por ejemplo, copolímeros de etileno con ésteres de vinilo y/o (met)acrilatos de alquilo, poli((met)acrilatos de alquilo), copolímeros de etileno injertados con (met)acrilatos de alquilo, copolímeros esterificados, copolímeros de olefina-ácido maleico amidados y/o imidizados, y resinas de alquilfenol - aldehído.

Sin embargo, la tecnología de inhibidores de cera basada en compuestos poliméricos sintéticos sufre del inconveniente de que los polímeros libres de disolventes son sólidos o al menos líquidos altamente viscosos a temperatura ambiente. Los polímeros libres de disolventes suelen tener puntos de fusión superiores a 40°C y, a menudo, incluso superiores a 60°C. Por lo tanto, el transporte del inhibidor de cera desde tanques ya sea estacionario o en camiones, después del almacenamiento o transporte, y el bombeo del inhibidor de cera al lugar de tratamiento requiere medidas de precaución como, por ejemplo, calentamiento y/o dilución con un disolvente. En consecuencia, la mayoría de los inhibidores de cera habituales se aplican como formulaciones altamente diluidas con concentraciones activas generalmente por debajo del 50 % en peso y, a menudo, entre el 3 y el 30 % en peso. Dado que los depresores del punto de fluidez poliméricos habituales son típicamente solubles en aceite, sus formulaciones en disolventes orgánicos predominantemente aromáticos tales como tolueno, xileno o xileno del fondo (o-xileno) son la elección preferida. No obstante, muchos de los depresores del punto de fluidez e inhibidores de cera que están actualmente disponibles en el mercado se solidifican a temperaturas que oscilan entre 5°C y 35°C, lo que hace que estos sistemas no sean particularmente útiles en el campo a temperaturas frías o en condiciones invernales. Alternativamente, también se han propuesto dispersiones de depresores del punto de fluidez en agua y/u otros disolventes polares que tienen poca solubilidad para el depresor del punto de fluidez. Por supuesto, las formulaciones altamente diluidas presentan a su vez otras desventajas, incluyendo los costos del disolvente, la capacidad de almacenamiento, el transporte y la aplicación de grandes volúmenes.

Otro enfoque para la inhibición de la parafina respectivamente, depresión del punto de fluidez en los aceites minerales es el uso de tensioactivos específicos. Estos aditivos predominantemente monoméricos tienen un grupo hidrocarbilo

de cadena larga que tiene la capacidad de absorber o co-cristalizar con las parafinas y un grupo polar que impide la unión de más parafinas al cristal una vez formado.

El documento de Patente US 3169980 describe poliamidas formadas a partir de una polialquilen poliamina y una mezcla de ácidos grasos que comprende predominantemente ácidos grasos de cadena ramificada que tienen de 12 a 30 átomos de carbono cada uno, y en donde las poliamidas contienen de 1 a 3 grupos amino además de los grupos amida. Las poliamidas son útiles como depresores del punto de fluidez para aceites base de viscosidad lubricante y en combustibles basados en hidrocarburos.

Sin embargo, las cantidades de dichas poliamidas requeridas para una reducción eficiente del punto de fluidez son altas y, por lo tanto, hacen que este método sea comercialmente poco atractivo, especialmente para el tratamiento de productos básicos como el petróleo crudo. En otro enfoque, se han usado productos de reacción de ácidos grasos con poliaminas en combinación con inhibidores de cera poliméricos convencionales. En algunos casos, se han reportado efectos sinérgicos sobre el punto de fluidez de los crudos tratados.

El documento de Patente EP 0326356 muestra una reducción adicional del CFPP y el punto de fluidez de los aceites combustibles cuando se usa la sal de ácido oleico de oleilimidazolina además de un compuesto de éster reticulado y un mejorador de flujo polimérico.

El documento de Patente WO 98/33846 describe dispersiones de polímeros de éster (por ejemplo, poli(acrilatos de alquilo)) para reducir la formación o deposición de cera en una cera que contiene aceite, en donde el polímero de éster está presente como partículas sólidas o en forma de gotitas de una solución o suspensión del polímero de éster en un primer líquido, dispersado como una emulsión en un segundo líquido. Las dispersiones también pueden comprender un aditivo monomérico con un grupo hidrocarbilo de cadena larga que tiene al menos 10 carbonos y un grupo polar. El grupo polar puede contener uno o más átomos de nitrógeno, por ejemplo, en un grupo amina o amida primaria, secundaria o terciaria. Puede ser una poliamina que tenga un grupo hidrocarbilo de cadena larga unido directamente a un átomo de nitrógeno, una amidoamina como, por ejemplo, N-seboil-1,3-propilendiamina o un compuesto N-heterocíclico de hidrocarbilo alifático de cadena larga como, por ejemplo, N-2-aminoetil-2-oleil-imidazolina.

El documento de Patente WO 2004/037953 describe los productos de reacción de ácidos grasos e hidroxialquilaminas respectivamente aminoalquilaminas para mejorar aún más las propiedades de flujo en frío de los aceites combustibles que contienen un copolímero de EVA.

El documento de Patente US 2007/0051033 describe un método para reducir el punto de fluidez y/o inhibir o retardar la formación de depósitos de parafina en hidrocarburos líquidos, tales como petróleo crudo y combustible de petróleo, utilizando imidazolininas. También describe un método para aumentar la eficacia de un inhibidor de parafina que no es de imidazolina como, por ejemplo, un copolímero de acrilato, un copolímero de acrilato de alquilo y vinilpiridina, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de éster de anhídrido maleico, polietileno ramificado, naftaleno, antraceno, cera microcristalina y/o asfalteno añadiéndole una imidazolina. La combinación de imidazolina y un inhibidor de parafina que no es imidazolina muestra una depresión sinérgica del punto de fluidez en el aceite. Las imidazolininas se pueden preparar por reacción de una poliamina con un ácido graso.

El documento de Patente WO 2013/123160 describe formulaciones de lubricantes que contienen copolímeros esterificados que tienen un esqueleto que comprende unidades derivadas de un monómero de α -olefina y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un derivado del mismo. Las formulaciones pueden comprender además un inhibidor de la corrosión tal como un producto de condensación de un ácido graso y una poliamina y/o un depresor del punto de fluidez.

El documento de Patente WO 2014/071041 describe un proceso para reducir la viscosidad de hidrocarburos residuales pesados que comprende mezclar los hidrocarburos residuales pesados con un aditivo que comprende: un primer componente seleccionado del grupo que consiste en resinas de alquilfenol opcionalmente alcoxilado-aldehído (amina), co-polímeros de anhídrido maleico- α -olefina y polímeros injertados que incluyen derivados de semi éster/amida y éster/amida completos; y un segundo componente que es un sinergista y se selecciona del grupo que consiste en poliaminas, amidoaminas, imidazolininas y combinaciones de los mismos. Cuando el sinergista es una amidoamina, puede ser una amida de ácido graso de tall oil y una poliamina; cuando el sinergista es una imidazolina, puede prepararse utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina. La única realización ejemplificada es una combinación de una resina de fenol alcoxilado y una imidazolina.

Sin embargo, existe un esfuerzo constante por encontrar medios más eficaces para reducir el punto de fluidez de los fluidos de hidrocarburos que contienen parafina, así como para inhibir o retardar los depósitos de parafina en los mismos. Esto incluye aditivos que permiten una mayor reducción del punto de fluidez, aditivos que inhiben y/o retardan la formación de depósitos de parafina de manera más eficiente, aditivos que proporcionan el mismo rendimiento a una velocidad de dosificación más baja, aditivos que se pueden aplicar (bombear) a una temperatura más baja, y/o aditivos que son adecuados para el tratamiento de una variedad más amplia de diferentes fluidos de hidrocarburos. Los fluidos de hidrocarburos especialmente problemáticos a tratar son los petróleos crudos pesados y extrapesados y especialmente aquellos que contienen una gran cantidad de parafinas como, por ejemplo, más del 40 % y especialmente más del 50 % de parafinas, y aquellos que contienen una gran cantidad de parafinas y asfaltenos como

por ejemplo, una cantidad combinada de parafinas y asfaltenos de más del 65 % y especialmente más del 70 %, determinándose el contenido de parafinas (saturados) y asfaltenos según el análisis SARA. Además, sigue existiendo el deseo de inhibidores de cera que tengan una manejabilidad mejorada. Esto puede indicarse, por ejemplo, por un punto de fluidez reducido del aditivo que contiene la misma concentración de activo polimérico, o por una viscosidad más baja del aditivo que contiene la misma concentración de activo polimérico a una temperatura dada, o, viceversa, por un mayor contenido de activo del aditivo que presente el mismo punto de fluidez y/o viscosidad. Ambas opciones son deseables ya que facilitan la logística, incluyendo una menor capacidad de almacenamiento y menor costo de transporte.

En consecuencia, existe la necesidad de que los inhibidores de cera concentrados se puedan bombear y preferiblemente se puedan verter a bajas temperaturas, como por ejemplo a temperatura ambiente, sin necesidad de calentamiento. Preferiblemente, dichos inhibidores de cera concentrados deberían poder bombearse, por ejemplo, por debajo de 25°C, más preferiblemente por debajo de 20°C, aún más preferiblemente por debajo de 15°C y, en casos extremos, incluso por debajo de 10°C o incluso por debajo de 0°C mientras tengan un alto contenido activo. Asimismo, dichos aditivos deben disolverse adecuadamente en el fluido de hidrocarburo que contiene parafina a tratarse a esas bajas temperaturas. De manera similar, se buscan inhibidores de cera que permitan una mayor depresión del punto de fluidez.

Sorprendentemente, se ha encontrado que una composición que comprende un inhibidor de cera polimérico y una cantidad menor de un co-aditivo que es el producto de reacción de un ácido carboxílico que contiene una unidad estructural cicloalifática con una poliamina resuelve muchos de los problemas planteados. En dicha formulación, el punto de fluidez y la viscosidad del inhibidor de cera polimérico se reducen en comparación con una composición que no comprende el co-aditivo y, por lo tanto, se mejora su manejabilidad a bajas temperaturas. En aditivos que contienen dos o más inhibidores de cera poliméricos con compatibilidad limitada, la adición del co-aditivo mejora la compatibilidad del polímero y da lugar a formulaciones transparentes que tienen una viscosidad reducida. Además, la presencia del co-aditivo facilita significativamente la disolución del inhibidor de cera polimérico en el fluido de hidrocarburo que contiene parafina. Además, la presencia del coaditivo en dicha composición mejora sinérgicamente el rendimiento del inhibidor de cera polimérico en fluidos de hidrocarburos que contienen parafina y especialmente en aceites minerales como, por ejemplo, en petróleos crudos y en líquidos derivados de aceites minerales.

En un primer aspecto, la invención proporciona, de este modo, una composición de inhibidor de cera que comprende

A) el producto de reacción obtenible por reacción de

- i) un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido con
- ii) una alquilen poliamina,

B) un inhibidor de cera polimérico, y

C) un disolvente orgánico.

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de un producto de reacción (A) que se puede obtener mediante la reacción de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii) para reducir el punto de fluidez y/o la viscosidad de un inhibidor de cera polimérico (B), en el que (A) y/o (B) se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico (C).

En un tercer aspecto, la invención proporciona un método para reducir la viscosidad de un inhibidor de cera polimérico (B) que comprende mezclar el inhibidor de cera polimérico (B) con el producto de reacción (A) que se puede obtener mediante la reacción de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii), en el que (A) y/o (B) se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico (C).

En un cuarto aspecto, la invención proporciona el uso de un producto de reacción (A) que se puede obtener mediante la reacción de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii) para mejorar la disolución de un inhibidor de cera polimérico (B) en un fluido de hidrocarburo que contiene parafina, en el que (A) y/o (B) se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico (C).

En un quinto aspecto, la invención proporciona un método para mejorar aún más las propiedades de fluidez en frío de un aceite mineral y/o un líquido derivado de aceite mineral que contiene un inhibidor de cera polimérico (B) en el que el método comprende mezclar el producto de reacción (A) que se puede obtener por reacción de un ácido carboxílico que tiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii) al fluido de hidrocarburo que contiene parafina que contiene el inhibidor de cera polimérico (B).

En un sexto aspecto, la invención proporciona un fluido de hidrocarburo que contiene parafina que contiene

A) el producto de reacción que se puede obtener por reacción de

- i) un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido con

ii) una alquilen poliamina, y

B) un inhibidor de cera polimérico.

En un séptimo aspecto, la invención proporciona el uso de una composición del inhibidor de cera según el primer aspecto como un depresor del punto de fluidez para un fluido de hidrocarburo que contiene parafina.

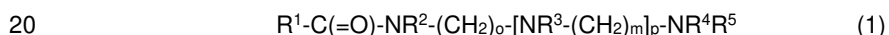
- 5 En un octavo aspecto, la invención proporciona un método para reducir el punto de fluidez de un fluido de hidrocarburo que contiene parafina añadiendo la composición del inhibidor de cera según el primer aspecto de la invención al fluido de hidrocarburo que contiene parafina.

La mejora adicional de las propiedades de fluidez en frío significa que el punto de fluidez del fluido de hidrocarburo que contiene parafina que contiene (A) y (B) es menor que el punto de fluidez del fluido de hidrocarburo que contiene parafina que contiene la misma cantidad de (B) solamente. A continuación, el producto de reacción que puede obtenerse mediante la reacción de un ácido carboxílico (i) que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido con una alquilen poliamina (ii) también se denomina co-aditivo (A).

CO-ADITIVO (A)

- 15 Los productos de reacción preferidos que se pueden obtener mediante la reacción de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii) incluyen amidoaminas, imidazolas y sus mezclas.

En una primera realización preferida, el producto de reacción (A) de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) y una alquilen poliamina (ii) es una amidoamina de la fórmula general (1)



en donde

R^1 es un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 70 átomos de carbono que contiene al menos una unidad estructural cicloalifática,

- 25 R^2 y R^3 se seleccionan, independientemente entre sí, de hidrógeno y un resto hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R^4 es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R^5 se selecciona independientemente de R^4 , de hidrógeno, un resto hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo acilo que tiene la estructura $-C(=O)-R^1$,

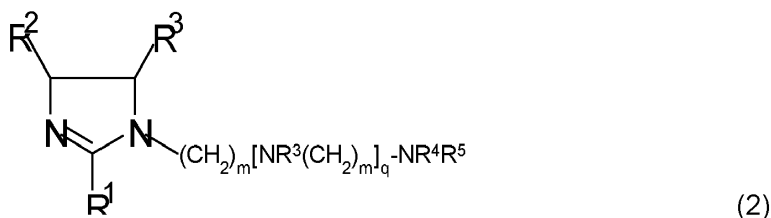
con la condición de que R^4 y R^5 juntos pueden formar un anillo de 5 o 6 miembros,

- 30 o es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3,

m es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3, y

p es 0 o un número entero de 1 a 10, y preferiblemente un número entero de 1 a 3.

- 35 En una segunda realización preferida, el producto de reacción (A) de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) y una alquilen poliamina (ii) corresponde a una imidazolina de la fórmula general (2):



en donde

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y m tienen el mismo significado dado anteriormente para la fórmula general (1), y

q es 0 o un número entero entre 1 y 9, y preferiblemente 1 o 2.

Los productos de reacción de las fórmulas (1) y (2) se pueden obtener haciendo reaccionar un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii). Mientras que temperaturas de reacción más bajas fomentan la formación de amidoaminas de fórmula (1), temperaturas más altas y/o tiempos de reacción prolongados fomentan la formación de imidazolininas cíclicas de fórmula (2). En una realización preferida, el coaditivo (A) comprende tanto amidoaminas de fórmula (1) como imidazolininas de fórmula (2). Preferiblemente la relación de la mezcla de amidoaminas (1) e imidazolininas (2) está entre 50:1 y 1:20, más preferiblemente entre 20:1 y 1:10, más preferiblemente entre 10:1 y 1:5 y especialmente preferido entre 5:1 y 1:2 partes en peso de sustancia activa, como por ejemplo entre 50:1 y 1:10, o entre 50:1 y 1:5, o entre 50:1 y 1:2, o entre 20:1 y 1:20, o entre 20:1 y 1:5, o entre 20:1 y 1:2, o entre 10:1 y 1:20, o entre 10:1 y 1:10, o entre 10:1 y 1:1, o entre 5:1 y 1:20, o entre 5:1 y 1:10, o entre 5:1 y 1:5 partes en peso de sustancia activa.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CICLOALIFÁTICOS (i)

En una realización preferida, el ácido carboxílico (i) usado para la preparación del co-aditivo (A) contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 70, más preferiblemente de 10 a 50 y especialmente preferido de 12 a 40 átomos de carbono, como por ejemplo de 6 a 50, o de 6 a 40, o de 10 a 70, o de 10 a 40, o de 12 a 70 o de 12 a 50 átomos de carbono. Preferiblemente, la unidad estructural cicloalifática se une al grupo carboxilo directamente a través de un enlace C-C o a través de un espaciador. Los espaciadores preferidos son grupos alquilen que tienen de 1 a 10 y preferiblemente que tienen de 1 a 5 átomos de carbono.

En una realización preferida, el ácido carboxílico (i) contiene una unidad estructural monocíclica. En otra realización preferida, el ácido carboxílico (i) contiene una unidad estructural policíclica. Las unidades estructurales policíclicas preferidas contienen de 2 a 10 anillos y más preferiblemente de 3 a 6 anillos como por ejemplo de 2 a 6 anillos y especialmente preferido 2 o tres anillos. Cuando están presentes dos o más anillos, preferiblemente están anillados por dos átomos de anillo de propiedad común. En otra realización preferida, cada unidad estructural de hidrocarbilo cíclico es un anillo de cinco y/o seis miembros. En otra realización preferida, el ácido carboxílico (i) contiene al menos dos anillos de cinco y/o seis miembros que se unen preferiblemente entre sí a través de dos átomos de carbono adyacentes. Preferiblemente, las unidades estructurales cicloalifáticas contienen como máximo un heteroátomo, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, pero más preferiblemente todos los átomos del anillo son átomos de carbono. El resto de hidrocarbilo cicloalifático del ácido carboxílico puede ser saturado o insaturado. Preferiblemente, los restos de hidrocarbilo cicloalifáticos insaturados contienen uno, dos o tres dobles enlaces C=C. Los dobles enlaces pueden estar en las unidades estructurales cíclicas o pueden estar unidos a ellas, sin embargo, cada anillo comprende como máximo un doble enlace.

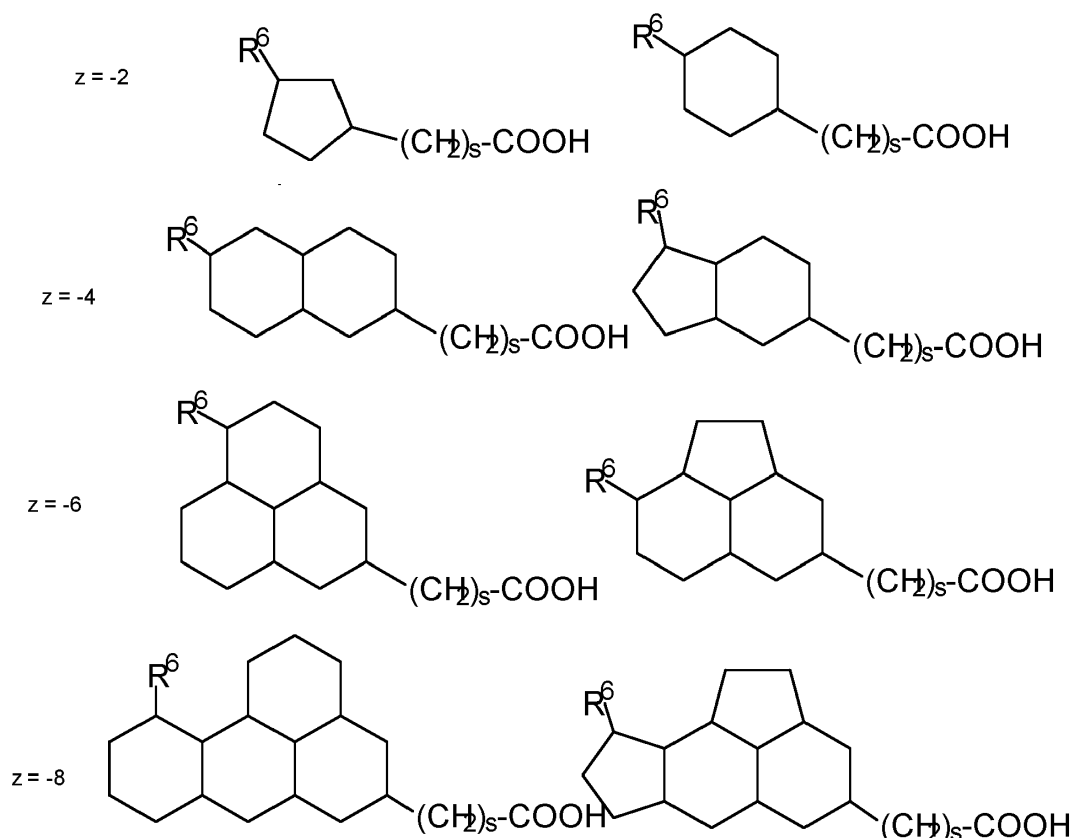
En una realización preferida, el resto de hidrocarbilo cicloalifático del ácido carboxílico (i) lleva uno o más sustituyentes adicionales. Ejemplos de otros sustituyentes preferidos son grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alquilen que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, hidroxilo, alcoxi y halógeno como, por ejemplo, cloro, fluoruro o bromuro. En una realización específicamente preferida, la unidad estructural cicloalifática lleva al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilen que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos (i) preferidos para la preparación del co-aditivo (A) son ácidos nafténicos y ácidos de resinas. Se prefieren especialmente las mezclas comercialmente disponibles de estos ácidos.

En una primera realización preferida, el ácido carboxílico (i) es un ácido nafténico. El término ácido nafténico se refiere a un grupo de ácidos carboxílicos presentes en los petróleos crudos que son naftenos (cicloparafinas) que contienen un grupo carboxilo. Pueden contener una o más unidades estructurales cicloalifáticas. La unidad estructural cicloalifática ("resto") incluye anillos de ciclopentano y ciclohexano únicos y múltiples. En los ácidos nafténicos que contienen dos o más restos cíclicos, estos están preferiblemente fusionados. El grupo carboxilo puede unirse directamente a un resto cicloalifático o a un resto alquilo unido al resto cicloalifático. En una realización preferida, el grupo carboxilo se une a una cadena lateral de alquilo en lugar de directamente a un anillo. Los ácidos nafténicos preferidos están compuestos predominantemente por ácidos carboxílicos cicloalifáticos sustituidos con alquilo.

Los ácidos nafténicos se describen mediante la fórmula general $C_nH_{2n+z}O_2$ en donde n indica el número de carbonos y z es un número entero negativo que especifica la deficiencia de hidrógeno que resulta de la formación del anillo. El valor absoluto de z dividido por 2 da el número de anillos en el compuesto específico. Por ejemplo, z es igual a -2 en ácidos nafténicos monocíclicos, igual a -4 en ácidos nafténicos bicíclicos, igual a -6 en ácidos tricíclicos e igual a -8 en ácidos tetracíclicos. En ácidos nafténicos preferidos n es un número entero de 7 a 71, más preferiblemente de 11 a 51 y especialmente preferido de 13 a 41, como por ejemplo de 7 a 51, o de 7 a 41, o de 11 a 71, o de 11 a 41, o de 13 a 71 o de 13 a 51. Preferiblemente z es un número entero entre -2 y -12 como por ejemplo -2, -4, -6, -8, -10 o -12.

A continuación se proporcionan ejemplos de estructuras químicas de ácidos nafténicos, en donde R^6 es un resto alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y s es cero o un número entero entre 1 y 10 y preferiblemente entre 1 y 4. Las fórmulas de los diferentes compuestos de ácido nafténico se agrupan según familias de anillos, es decir, según estructuras generales que tienen diferente número de anillos (z).



5 El uso de una mezcla de dos o más ácidos nafténicos individuales ha demostrado ser especialmente ventajoso. Los ácidos pueden variar, por ejemplo, en el número de carbonos, en el número de anillos y/o en la estereoquímica. Por ejemplo, existe más de un isómero para un homólogo z dado y los pesos moleculares difieren en 2 unidades de masa (H₂) entre la series z y por 14 unidades de masa (CH₂) entre series n.

10 En una realización preferida adicional, los ácidos nafténicos descritos anteriormente se hacen reaccionar con la alquilen poliamina (ii) en una mezcla con una cantidad menor de un ácido carboxílico acíclico con la fórmula C_nH_{2n+z}O₂ en donde z es cero. Estos compuestos acíclicos son altamente ramificados, a diferencia de los ácidos grasos y, a menudo, se asocian con los ácidos nafténicos cíclicos. Preferiblemente, el contenido de componentes acíclicos en una mezcla de ácidos nafténicos cíclicos y no cíclicos es inferior al 50 % en moles, más preferiblemente inferior al 30 % en moles y especialmente preferido inferior al 25 % en moles.

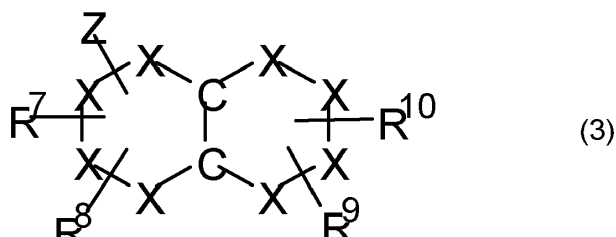
15 Los ácidos nafténicos se pueden obtener por extracción de aceites minerales como, por ejemplo, del petróleo crudo o de destilados del mismo, tal como combustible diésel, combustible para aviones y queroseno. La fracción principal son ácidos carboxílicos con un esqueleto de carbono de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y especialmente entre 10 y 22 carbonos por molécula, como por ejemplo entre 7 y 22 carbonos por molécula o de 9 a aproximadamente 30 carbonos por molécula. La composición de las mezclas de ácidos nafténicos extraídos de aceites
20 minerales puede variar; dependiendo de la composición del petróleo crudo, así como del método de extracción. Los ácidos nafténicos aislados de petróleos crudos pueden, por ejemplo, contener constituyentes con números de carbono predominantemente en el intervalo de C₆ a C₁₆ (que corresponde a un intervalo de peso molecular de aproximadamente 116 a 250) y con una distribución de anillos de aproximadamente 0 anillos (24 %), 1 anillo (39 %), 2 anillos (30 %), 3 anillos (5 %) y 4 anillos (2%). En otro ejemplo, pueden tener un número de carbonos en el intervalo
25 de 14 a 27 (que corresponde a un intervalo de peso molecular de 220 a 368) y una distribución de anillos de 0 anillos (20 %), 1 anillo (23 %), 2 anillos (20 %), 3 anillos (20%) y 4 anillos (18%).

El peso molecular medio de los ácidos nafténicos y las mezclas de ácidos nafténicos preferidos para los diferentes aspectos de la invención está generalmente entre 120 y bastante más de 700 g/mol, más preferiblemente entre 180 y 420 g/mol y especialmente preferido entre 190 y 350 g/mol, como por ejemplo entre 120 y 420 g/mol, o entre 120 y 350 g/mol, o entre 180 y bastante más de 700 g/mol, o entre 180 y 350 g/mol, o entre 190 y bastante más de 700 g/mol o entre 190 y 420 g/mol.
30

El índice de acidez de los ácidos nafténicos y las mezclas de ácidos nafténicos preferidos está preferiblemente en el intervalo de entre 80 y 400 mg KOH/g, más preferiblemente en el intervalo de entre 120 y 270 mg KOH/g y especialmente entre 140 y 250 mg KOH/g como por ejemplo en el intervalo entre 80 y 270 mg KOH/g, o 80 y 250 mg KOH/g, o 120 y 400 mg KOH/g o 120 y 250 mg KOH/g o 140 y 400 mg KOH/g, o 140 y 270 mg KOH/g.
35

En una segunda realización preferida de la invención, el ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) es un ácido a base de resinas naturales. Estas resinas naturales pueden obtenerse, por ejemplo, extrayendo árboles resinosos, especialmente coníferas resinosas, y pueden aislarse por destilación a partir de estos extractos. Entre los ácidos basados en resinas, se da preferencia al ácido abiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido dehidroabiético, ácido neoabiético, ácido pimárico, ácido levopimárico y ácido palústrico, y también derivados de los mismos. En la práctica, se ha encontrado que es útil usar mezclas de diferentes ácidos carboxílicos policíclicos. Las mezclas preferidas de ácidos basados en resinas tienen índices de acidez entre 150 y 200 mg KOH/g y especialmente entre 160 y 185 mg KOH/g, como por ejemplo entre 150 y 185 mg KOH/g o entre 160 y 200 mg KOH/g.

En una realización preferida, el ácido carboxílico (i) es un compuesto hidrocarbonado de la fórmula general (3):



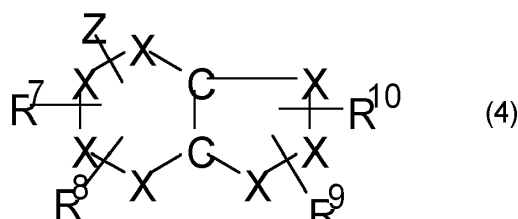
en donde

X representa carbono, nitrógeno y/u oxígeno, con la condición de que cada una de las unidades estructurales que consisten en cuatro X unidos entre sí consistan en 4 átomos de carbono o 3 átomos de carbono y un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno,

R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son iguales o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, cada uno de los cuales está unido al menos a un átomo de uno de los dos anillos, siendo seleccionados estos grupos hidrocarbilo entre grupos alquilo que tienen de uno a cinco átomos de carbono, grupos arilo, y anillos de hidrocarbilo que tienen de cinco a seis átomos, que contienen opcionalmente un heteroátomo, tal como nitrógeno u oxígeno, donde el anillo de hidrocarburo está saturado o insaturado, no sustituido o sustituido por un radical alifático opcionalmente olefínico que tiene de uno a cuatro átomos de carbono, donde en cada caso dos de los radicales R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ forman dicho anillo de hidrocarbilo, y

Z es un grupo carboxilo o un radical alquilo que lleva al menos un grupo carboxilo.

En otra realización preferida, el ácido carboxílico (i) es un compuesto hidrocarbonado de la fórmula general (4):



en el cual

X representa carbono, nitrógeno y/u oxígeno, con la condición de que como máximo un X de cada anillo sea un heteroátomo, tal como nitrógeno u oxígeno, y los otros átomos X sean átomos de carbono,

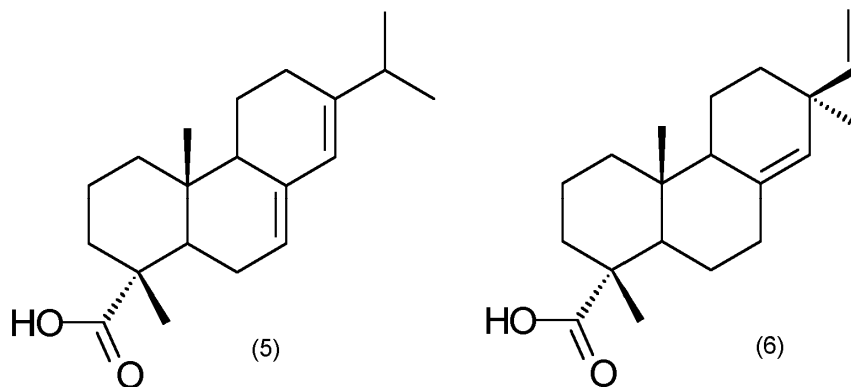
R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son como se definen anteriormente y

Z está unido al menos a un átomo de al menos uno de los dos anillos y es un grupo carboxilo o un radical alquilo que lleva al menos un grupo carboxilo.

Los ácidos carboxílicos particularmente preferidos (i) que tienen un resto de hidrocarbilo policíclico según las fórmulas (3) o (4) poseen de 12 a 32 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 28 átomos de carbono, y especialmente preferido de 18 a 24 átomos de carbono, incluyendo el grupo de ácido carboxílico, como por ejemplo de 12 a 28, o de 12 a 24, o de 16 a 32, o de 16 a 24, o de 18 a 32, o de 18 a 28 átomos de carbono, incluyendo el grupo de ácido carboxílico. Los radicales R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son preferiblemente radicales alquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo y vinilo. Preferiblemente, el grupo carboxilo Z está unido directamente al sistema de anillos. Alternativamente, el grupo carboxilo Z está unido al sistema de anillos a través de un grupo alqueno, por ejemplo, a través de un grupo metileno.

En las fórmulas (3) y (4), el resto de hidrocarbilo cicloalifático del ácido carboxílico (i) puede ser saturado o insaturado. Preferiblemente, los restos de hidrocarbilo cicloalifáticos insaturados contienen uno, dos o tres dobles enlaces C=C. Los dobles enlaces pueden estar en las unidades estructurales cíclicas o pueden estar unidos a ellas, sin embargo, cada anillo comprende como máximo un doble enlace. Preferiblemente, al menos un sistema de anillos contiene un doble enlace.

Los ácidos de resinas especialmente preferidos tienen la fórmula empírica $C_{19}H_{29}COOH$ y contienen tres anillos alifáticos fusionados. Ejemplos de ácidos de resinas preferidos son el ácido abiético (5) y el ácido pimárico (6).



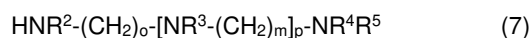
Las mezclas de ácidos nafténicos y ácidos de resinas son igualmente adecuadas. Preferiblemente se mezclan en una relación en peso entre 1:10 y 10:1 y especialmente preferido entre 1:5 y 5:1 como por ejemplo entre 1:5 y 10:1 o entre 1:10 y 5:1.

En una realización preferida adicional, el ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) se usa para la preparación del co-aditivo (A) en una mezcla con una cantidad menor de un ácido carboxílico esencialmente lineal. Esencialmente lineal significa que el resto de hidrocarbilo del ácido carboxílico puede contener ramificaciones, por ejemplo, ramificaciones de alquilo y/o dobles enlaces, pero que no contiene una estructura cíclica. Los ácidos carboxílicos esencialmente lineales preferidos tienen de 10 a 28, más preferiblemente de 12 a 26 y especialmente preferidos de 14 a 24 átomos de carbono, como por ejemplo de 10 a 26, o de 10 a 24, o de 12 a 28, o de 12 a 24, o de 14 a 28, o de 14 a 26 átomos de carbono. Un grupo preferido de ácidos carboxílicos esencialmente lineales son los ácidos grasos. Los ácidos grasos especialmente preferidos son lineales. Los ácidos grasos preferidos pueden ser saturados o insaturados y más preferiblemente son insaturados. Los ácidos grasos insaturados preferidos contienen uno, dos o tres dobles enlaces C=C. Ejemplos de ácidos grasos insaturados son ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoleico. Preferiblemente, el contenido de ácidos carboxílicos esencialmente lineales en una mezcla con ácidos carboxílicos que contienen un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) es inferior al 50 % en moles, más preferiblemente inferior al 30 % en moles y especialmente preferido inferior al 25 % en moles. Cuando están presentes ácidos carboxílicos esencialmente lineales, las porciones molares dadas se refieren al contenido combinado del ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) y el ácido carboxílico esencialmente lineal.

El uso de derivados de ácido carboxílico de ácidos carboxílicos (i) como por ejemplo sus anhídridos o ésteres con alcoholes inferiores para la síntesis del co-aditivo (A) es igualmente adecuado. Los alcoholes inferiores preferidos tienen de 1 a 6 átomos de carbono y especialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes inferiores preferidos son metanol, etanol, propanol, isopropanol y los diversos isómeros de butanol.

ALQUILEN POLIAMINAS (ii)

El término "alquilen poliamina", como se usa en la presente memoria, se refiere a moléculas orgánicas que contienen dos o más grupos amino que están separados entre sí por grupos alquilenos que tienen al menos dos átomos de carbono. Esto incluye tanto diaminas como poliaminas que tienen tres o más grupos amino, como por ejemplo hasta 10 grupos amino. Las alquilen poliaminas preferidas (ii) contienen de 2 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono y especialmente preferidas de 3 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo de 2 a 20 átomos de carbono, o de 2 a 12, o de 3 a 30 átomos de carbono. En una realización preferida, la alquilen poliamina (ii) tiene la fórmula general (7)



en donde

R^2 y R^3 se seleccionan, independientemente entre sí, de hidrógeno y un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R^4 es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R⁵ se selecciona, independiente de R⁴, de hidrógeno, un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo acilo que tiene la estructura -C(=O)-R¹,

con la condición de que R⁴ y R⁵ juntos pueden formar un anillo de 5 o 6 miembros,

o es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3,

5 m es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3, y

p es 0 o un número entero del 1 al 10.

En las alquilen poliaminas preferidas de fórmula (7), p es 0. Se prefieren especialmente las alquilen diaminas en donde el grupo alquilen - (CH₂)_o- tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono y especialmente preferido 2 o 3 átomos de carbono como por ejemplo 2 átomos de carbono. 10 Preferiblemente, R² es hidrógeno o un grupo alifático de hasta 10 átomos de carbono. Lo más preferiblemente R² es hidrógeno. Preferiblemente R⁴ es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 y especialmente preferido de 1 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente R⁵, independientemente de R⁴, es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 y especialmente preferido de 1 a 5 átomos de carbono. En una realización preferida ambos R⁴ y R⁵ son hidrógeno. En otra realización preferida R⁴ es hidrógeno y R⁵ es un resto de hidrocarbilo 15 opcionalmente sustituido. Sustituyente preferido de grupos alquilo R⁵ es un grupo hidroxil; en consecuencia, en una realización preferida R⁵ es un grupo hidroxialquilo.

Las alquilen diaminas preferidas (ii) incluyen etilendiamina, propilendiamina, 1,2-diaminopropano, tetrametilen diamina, 1,2-diaminobutano, 2,3-diaminobutano, hexametilen diamina, octametilen diamina y homólogos superiores de los mismos; los ejemplos de alquilen diaminas preferidas que contienen grupos amino N-alquilados incluyen N-metil etilendiamina, N-etil etilendiamina, N-octadecil etilendiamina, N-(hidroxietil) etilendiamina, N,N-dimetilaminoetilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dipropilaminopropilamina, N,N-dimetilaminobutilamina, N,N-dimetilaminopentilamina y sus mezclas. 20

En alquilen poliaminas más preferidas de fórmula (7), p es un número entero entre 1 y 7 y más preferiblemente entre 2 y 4, como por ejemplo entre 1 y 4, o entre 2 y 10, o entre 2 y 7. Son especialmente preferidas las alquilen poliaminas en donde p es 1, 2 o 3. Preferiblemente los grupos alquilen - (CH₂)_o- y - (CH₂)_m- independientemente unos de otros 25 tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono y especialmente preferido 2 o 3 átomos de carbono. Los respectivos índices o y m pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida son los mismos. Preferiblemente, R² y R³ independientemente unos de otros son hidrógeno o un grupo alifático de hasta 10 átomos de carbono. Lo más preferiblemente ambos R² y R³ son hidrógeno. 30 Preferiblemente R⁴ es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 y especialmente preferido de 1 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente R⁵, independientemente de R⁴, es hidrógeno o un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 y especialmente preferido de 1 a 5 átomos de carbono. En una realización preferida ambos R⁴ y R⁵ son hidrógeno. En otra realización preferida R⁴ es hidrógeno y R⁵ es un resto de hidrocarbilo 35 opcionalmente sustituido. Sustituyente preferido de grupos alquilo R⁵ es un grupo hidroxil; en consecuencia, en la realización preferida R⁵ es un grupo hidroxialquilo.

En una realización preferida, la alquilen poliamina (7) contiene una estructura cíclica en donde R⁴ y R⁵ juntos forman un anillo que tiene, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, 5 o 6 miembros del anillo y que contiene un átomo de nitrógeno más. Las estructuras preferidas son estructuras de imidazolina y piperazina.

Las alquilen poliaminas (ii) preferidas incluyen etilen poliaminas, propilen poliaminas, butilen poliaminas, pentilen poliaminas, etc. que tienen 3, 4, 5 o más grupos amino y sus mezclas. Se prefieren especialmente las etilen poliaminas. Las etilen poliaminas se pueden preparar mediante la reacción de dicloruro de etileno con amoníaco o mediante la reacción de una etilen imina con un reactivo de apertura de anillo tal como agua, amoníaco, etc. Estas reacciones dan como resultado la producción de una mezcla compleja de polialquilen poliaminas que incluyen productos de condensación cíclicos tal como las piperazinas. 40

En otra realización preferida, la amina es una poliamina del fondo o una poliamina pesada. Dichas mezclas de poliaminas superiores resultan de la separación de una mezcla de poliaminas obtenida, por ejemplo, de los procesos de preparación mencionados anteriormente tras la eliminación de las poliaminas de bajo peso molecular y los componentes volátiles para dejar, como residuo, la poliaminas del fondo. 45

Ejemplos de alquilen poliaminas superiores preferidas (ii) son dietilen triamina, trietilen tetramina, tetraetilen pentamina, pentaetilen hexamina, hexaetilen heptamina, heptaetilen octamina, dipropilen triamina, tripropilen tetramina y homólogos superiores de las mismas. Los ejemplos de polialquilen aminas preferidas que contienen grupos amino N-alquilados incluyen 1-metil dietilentriamina, N,N-dibutil dietilentriamina y N-(hidroxietil) dietilentriamina. Las alquilen poliaminas preferidas que contienen cíclico son 1-(2-aminoetil) piperazina, 2-metil-1-(2-aminobutil) piperazina, 2-heptil-3-(2-aminopropil) imidazolina, 4-metil-3-(aminoetil) imidazolina, 1,3-bis(2-aminoetil) imidazolina y 1,4-bis(2-aminoetil) piperazina. 50 55

En una realización preferida, el ácido carboxílico (i) y la alquilen poliamina (ii) se hacen reaccionar en una relación molar de entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente en una relación molar de entre 2:1 y 1:2 y especialmente preferida en una relación entre 1,2:1 y 1:1,2, como por ejemplo en una relación entre 5:1 y 1:2, o en una relación entre 5:1 y 1:1,2, o en una relación de entre 2:1 y 1:5, o en una relación de entre 2:1 y 1,2, o en una relación de entre 1,2:1 y 1:5, o en una relación de entre 1,2:1 y 1:2. Para alquilen poliaminas (ii) que tienen 4 o más átomos de nitrógeno, la relación molar del ácido carboxílico se puede duplicar para obtener diamidas y/o bis-imidazolininas.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo mezclando los reactivos y calentando la mezcla, preferiblemente con agitación, a una temperatura de aproximadamente 100°C hasta la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción. La presencia de un disolvente en la reacción es a menudo ventajosa para facilitar la mezcla y el control de la temperatura. El disolvente puede ser un hidrocarburo o un disolvente polar inerte. Ejemplos de disolventes adecuados son benceno, tolueno, xileno, nafta, n-hexano, ciclohexano, dodecano, octano y mezclas de hidrocarburos comercialmente disponibles, incluyendo aceites minerales, así como clorobenceno, dicloruro de etileno, dioxano, éter, cloroformo, tetracloruro de carbono o nitrobenzeno.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción depende principalmente de la naturaleza de los reactivos utilizados y del producto deseado. En general, se usa una temperatura por encima de 100°C y hasta 150°C para producir amidoaminas según la fórmula (1) que tienen predominantemente enlaces amida. A temperaturas más altas, normalmente por encima de aproximadamente 150°C, la formación de imidazolininas según la fórmula (2) se convierte en la reacción preferida. Como será obvio para los expertos en la técnica, la formación de imidazolininas (2) requiere la presencia de un grupo amino primario en la alquilen poliamina (7), por ejemplo, cuando R² es hidrógeno. Además, para la formación de imidazolininas (2) se prefiere una alquilen poliamina (7) en donde o es 2.

Debe entenderse que, dado que los ácidos carboxílicos monocíclicos y policíclicos disponibles son mezclas, dado que algunas de las alquilen poliaminas son mezclas y dado que las proporciones molares del ácido y la amina están sujetas a alguna variación, los productos se describen mejor como productos de reacción que como compuestos individuales.

INHIBIDORES DE CERA POLIMÉRICOS (B)

Los inhibidores de cera poliméricos preferidos (B) en los diversos aspectos de la invención son, por ejemplo,

- a) copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃ a C₃₀ etilénicamente insaturados,
- b) homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, que llevan radicales alquilo de C₁₂-C₅₀ unidos a través de grupos éster, amida y/o imida,
- c) copolímeros de etileno injertados con ésteres y/o éteres etilénicamente insaturados, y
- d) productos de condensación de fenoles sustituidos con alquilo con aldehídos y/o cetonas.

Los copolímeros preferidos de etileno con ésteres, éteres o alquenos (a) etilénicamente insaturados son especialmente aquellos que, además del etileno, contienen del 4 al 18 % en moles, especialmente del 7 al 15 % en moles, de al menos un éster de vinilo, éster acrílico, éster metacrílico, alquil vinil éter y/o alqueno.

Los ésteres vinílicos contenidos en copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃ a C₃₀ (a) etilénicamente insaturados son preferiblemente los de fórmula (8)



en el cual

R¹¹ es un alquilo de C₁ a C₃₀, preferiblemente un alquilo de C₄ a C₁₆, especialmente un alquilo de C₆ a C₁₂ como por ejemplo un alquilo de C₁ a C₁₆, un alquilo de C₁ a C₁₂, un alquilo de C₄ a C₃₀, un alquilo de C₄ a C₁₂, un alquilo de C₆ a C₃₀ o un alquilo de C₆ a C₁₆.

Los radicales alquilo R¹¹ pueden ser lineales o ramificados. En una realización preferida, los radicales alquilo son radicales alquilo lineales que tienen de 1 a 18 átomos de carbono. Los radicales alquilo especialmente preferidos son metilo y etilo. En otra realización preferida, R¹¹ es un radical alquilo ramificado que tiene de 3 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente que tiene de 5 a 16 átomos de carbono. Los ésteres vinílicos particularmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y especialmente terciarios cuya ramificación está en la posición alfa del grupo carbonilo. Se prefieren especialmente los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios, que también se conocen como ésteres vinílicos de ácido versático y que poseen radicales nealquilo que tienen de 5 a 11 átomos de carbono, especialmente que tienen 8, 9 o 10 átomos de carbono. Los ésteres de vinilo adecuados incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y ésteres Versáticos tales como neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, neoundecanoato de vinilo. Un éster de vinilo especialmente preferido es el acetato de vinilo.

En otra realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos por uno o más grupos hidroxilo.

En otra realización preferida, estos copolímeros de etileno contienen acetato de vinilo y al menos otro éster de vinilo de la fórmula 1 en el que R¹¹ es un alquilo de C₄ a C₃₀, preferiblemente un alquilo de C₄ a C₁₆ y especialmente un alquilo de C₆ a C₁₂. Otros ésteres de vinilo preferidos son los ésteres de vinilo de este intervalo de longitudes de cadena descritos anteriormente.

- 5 Los ésteres acrílicos y metacrílicos contenidos en copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃ a C₃₀ (a) etilénicamente insaturados son preferiblemente los de la fórmula (9)



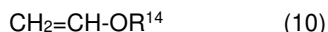
en el cual

R¹² es hidrógeno o metilo y

- 10 R¹³ es alquilo de C₁ a C₃₀, preferiblemente alquilo de C₄ a C₂₄, especialmente alquilo de C₆ a C₁₈ como por ejemplo alquilo de C₁ a C₁₈, alquilo de C₁ a C₂₄, alquilo de C₄ a C₃₀, alquilo de C₄ a C₁₈, alquilo de C₆ a C₃₀ o alquilo de C₆ a C₂₄.

- Los radicales alquilo R¹³ pueden ser lineales o ramificados. En una realización preferida, son lineales. En otra realización preferida, poseen una ramificación en la posición 2 del resto éster. Los ésteres acrílicos adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n- e isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo, (met)acrilato de 4-metil-2-propilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de iso-tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de iso-heptadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de eicosilo, y mezclas de estos comonómeros, incluyendo la formulación "(met)acrilato" los correspondientes ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico.

Los alquil vinil éteres contenidos en copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃ a C₃₀ (a) etilénicamente insaturados son preferiblemente compuestos de la fórmula (10)



en el cual

- 25 R¹⁴ es alquilo de C₁ a C₃₀, preferably alquilo de C₄ a C₁₆, especially alquilo de C₆ a C₁₂ como por ejemplo alquilo de C₁ a C₁₆, alquilo de C₁ a C₁₂, alquilo de C₄ a C₃₀, alquilo de C₄ a C₁₂, alquilo de C₆ a C₃₀ or alquilo de C₆ a C₁₆.

Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados. Los alquil vinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, isobutil vinil éter y sus mezclas.

- Los alquenos contenidos en copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃ a C₃₀ (a) etilénicamente insaturados son preferiblemente hidrocarburos monoinsaturados que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, más particularmente de 4 a 16 átomos de carbono y especialmente de 5 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 30 átomos de carbono, de 4 a 12 átomos de carbono, de 5 a 30 átomos de carbono o de 5 a 16 átomos de carbono. Los alquenos adecuados incluyen propeno, buteno, isobuteno, penteno, hexeno, 4-metilpenteno, hepteno, octeno, deceno, diisobutileno y norborneno, y derivados de los mismos tales como metilnorborneno y vinilnorborneno.

Los radicales alquilo R¹¹, R¹³ y R¹⁴ pueden tener cantidades menores de grupos funcionales, por ejemplo, grupos amino, amido, nitro, ciano, hidroxilo, ceto, carbonilo, carboxilo, éster y sulfo y/o átomos de halógeno, siempre que no perjudiquen significativamente el carácter hidrocarbonado de los radicales mencionados.

- Los terpolímeros de etileno particularmente preferidos contienen, además de etileno, preferiblemente del 3,5 al 17 % en moles y especialmente del 5 al 15 % en moles de acetato de vinilo, y del 0,1 al 10 % en moles y especialmente del 0,2 al 5 % en moles de al menos un éster de vinilo, éster (met)acrílico, éter vinílico y/o alqueno de cadena larga, por lo que el contenido total de comonómero está entre 4 y 18% en moles y preferiblemente entre 7 y 15% en moles. Termonómeros particularmente preferidos son 2-etilhexanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, 2-etilhexilacrilato, 2-propilheptilacrilato, 4-metil-2-propilhexilacrilato y sus mezclas. Otros copolímeros particularmente preferidos contienen, además de etileno y de 3,5 a 17,5% en moles de ésteres de vinilo, también de 0,1 a 10% en moles de una olefina tal como propeno, buteno, isobuteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno, norborneno, estireno o cualquier combinación de los mismos.

- El peso molecular promedio en número de los copolímeros de etileno (a) determinado por cromatografía de permeación en gel en THF frente a estándares de poli(estireno) está preferiblemente entre 2000 y 50000 y especialmente entre 2500 y 30000 g/mol, como por ejemplo, entre 2000 y 30000 g/mol o entre 3000 y 50000 g/mol. El peso molecular promedio en masa está preferiblemente entre 5000 y 300000 g/mol y especialmente entre 7000 y 250000 g/mol como por ejemplo entre 5000 y 250000 g/mol o entre 7000 y 300000 g/mol. Los valores de MFI₁₉₀ de los copolímeros de etileno (a), medidos según la norma DIN 53735 a 190°C y una carga aplicada de 2,16 kg, están preferiblemente entre 0,1 y 1200 g/10 min y especialmente entre 1 y 900 g/min. Los grados de ramificación

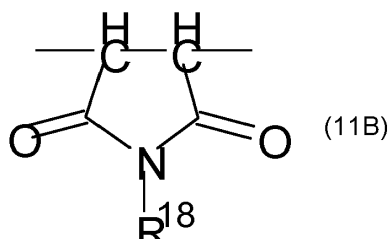
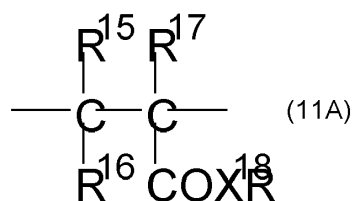
determinados por medio de espectroscopía de ^1H NMR está preferiblemente entre 1 y 12 $\text{CH}_3/100$ grupos CH_2 , especialmente entre 2 y 8 $\text{CH}_3/100$ grupos CH_2 , que no se originan a partir de los comonómeros.

En una realización preferida, se usa una mezcla de dos o más de los copolímeros de etileno (a) mencionados anteriormente, en donde los polímeros en los que se basa la mezcla difieren en al menos una característica. Por ejemplo, pueden contener diferentes comonómeros y/o diferentes contenidos de comonómeros y/o pueden tener diferentes pesos moleculares y/o grados de ramificación.

Los copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C_3 a C_{30} (a) etilénicamente insaturados se preparan mediante procesos conocidos (sobre este tema, véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5TH edition, vol. A 21, pages 305 a 413). Los métodos adecuados son la polimerización en solución, en suspensión y en fase gaseosa, y la polimerización en masa a alta presión. Se da preferencia al empleo de polimerización en masa a alta presión, que se realiza a presiones de 50 a 400 MPa, preferiblemente de 100 a 300 MPa, y temperaturas de 50 a 350°C, preferiblemente de 100 a 300°C. La reacción de los comonómeros se inicia mediante iniciadores formadores de radicales libres (iniciador de cadena de radicales libres). Esta clase de sustancias incluye, por ejemplo, oxígeno, hidroperóxidos, peróxidos y azo compuestos, tal como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroxodicarbonato de bis(2-etilhexilo), permaleato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di(t-butilo), 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).

El peso molecular deseado de los copolímeros (a), para una composición dada de la mezcla de comonómeros, se ajusta variando los parámetros de reacción de presión y temperatura, y dado el caso añadiendo moderadores. Se ha encontrado que los moderadores útiles son hidrógeno, hidrocarburos saturados o insaturados, por ejemplo, propano y propeno, aldehídos, por ejemplo, propionaldehído, n-butilaldehído e isobutilaldehído, cetonas, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona, o alcoholes, por ejemplo, butanol. Dependiendo del peso molecular deseado, los moderadores se emplean en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferiblemente del 0,05 al 10 % en peso, basado en la mezcla de comonómeros.

Homo- o copolímeros preferidos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados que llevan radicales alquilo de C_{12} - C_{50} unidos a través de grupos éster, amida y/o imida (b) contienen elementos estructurales repetidos de las fórmulas (11A) y/o (11B)



en donde

R^{15} y R^{16} son cada uno independientemente hidrógeno, fenilo o un grupo de fórmula COXR^{18} ,

R^{17} es hidrógeno, metilo o un grupo de fórmula $-\text{CH}_2\text{COXR}^{18}$

X es O, NH o NR^{18} ,

R^{18} es hidrógeno o R^{24} y

R^{24} es un radical alquilo o alquileo de C_{12} a C_{50} , preferiblemente un radical alquilo o alquileo de C_{14} a C_{30} y especialmente preferido un radical alquilo o alquileo de C_{18} a C_{24} como por ejemplo un radical alquilo o alquileo de C_{12} a C_{30} , un radical alquilo o alquileo de C_{12} a C_{24} , un radical alquilo o alquileo de C_{14} a C_{50} , un radical alquilo o alquileo de C_{14} a C_{24} , un radical alquilo o alquileo de C_{18} a C_{50} o un radical alquilo o alquileo de C_{18} a C_{30} ,

con la condición de que las unidades estructurales repetidas (11A) contengan al menos uno y como máximo dos grupos de la fórmula $-\text{COXR}^{18}$ en un elemento estructural, en donde al menos un radical R^{18} es R^{24} .

Los elementos estructurales repetidos de la fórmula (11A) incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivadas de ésteres de ácidos monocarboxílicos, amidas de ácidos monocarboxílicos, monoésteres de ácidos dicarboxílicos, diésteres de ácidos dicarboxílicos, monoamidas de ácidos dicarboxílicos, diamidas de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus mezclas.

Los homo- y copolímeros (b) particularmente preferidos son aquellos que contienen unidades estructurales 11A en donde R^{15} y R^{16} son cada uno hidrógeno, X es O y R^{17} es hidrógeno o metilo. Estas unidades estructurales 11A derivan de ésteres de ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, de ácido acrílico o ácido metacrílico. Se da preferencia particular a los ésteres de ácido acrílico.

Otros homo- y copolímeros (b) particularmente preferidos son aquellos que contienen unidades estructurales de fórmula 11A, en donde uno de R^{15} y R^{16} es $COXR^{24}$ y el otro es hidrógeno, y R^{17} es hidrógeno. Dichas unidades estructurales se derivan de monoésteres, diésteres, monoamidas y diamidas de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Otros homo- y copolímeros (b) particularmente preferidos son aquellos que contienen unidades estructurales de fórmula 11B que se derivan de imidas de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.

Los alcoholes preferidos para la esterificación de los ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, ya sea para la preparación de ésteres como materiales de partida para la preparación de homo- o copolímeros (b) o para la reacción de análogos de polímeros con los respectivos polímeros que llevan grupos ácidos, son aquellos que tienen de 12 a 50 átomos de carbono, preferiblemente aquellos que tienen de 14 a 30 átomos de carbono y especialmente aquellos que tienen de 18 a 24 átomos de carbono como por ejemplo aquellos que tienen de 12 a 30 átomos de carbono, de 12 a 24 átomos de carbono, de 14 a 50 átomos de carbono, de 14 a 24 átomos de carbono, de 18 a 50 átomos de carbono o de 18 a 30 átomos de carbono. Pueden ser de origen natural o sintético. Los radicales alquilo son preferiblemente lineales o al menos sustancialmente lineales. Esencialmente lineal significa que al menos el 75% en moles y especialmente al menos el 90% en moles de los alcoholes son lineales. Los alcoholes grasos adecuados incluyen 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, isotridecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, eicosanol, docosanol, tetracosanol, hexacosanol y sus mezclas. Son especialmente preferidas las mezclas que se originan a partir de recursos naturales renovables, como por ejemplo alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol graso de sebo hidrogenado y alcohol behenílico.

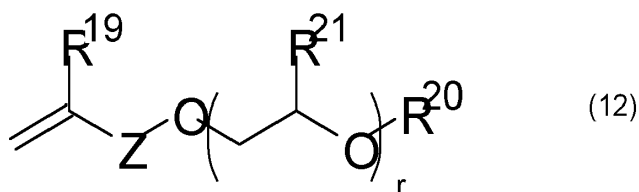
Aminas preferidas para la amidación y/o imidiación de los ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, ya sea para la preparación de amidas/imidas como materiales de partida para la preparación de homo- o copolímeros (b) o para la reacción de análogos de polímero con los respectivos polímeros que llevan grupos ácido son aquellos que tienen de 12 a 50 átomos de carbono, preferiblemente aquellos que tienen de 14 a 30 átomos de carbono y especialmente aquellos que tienen de 18 a 24 átomos de carbono como por ejemplo aquellos que tienen de 12 a 30 átomos de carbono, de 12 a 24 átomos de carbono, de 14 a 50 átomos de carbono, de 14 a 24 átomos de carbono, de 18 a 50 átomos de carbono o de 18 a 30 átomos de carbono. Pueden ser de origen natural o sintético. Los radicales alquilo son preferiblemente lineales o al menos sustancialmente lineales. Las aminas grasas adecuadas incluyen 1-decil amina, 1-dodecil amina, 1-tridecil amina, isotridecil amina, 1-tetradecil amina, 1-hexadecil amina, 1-octadecil amina, eicosil amina, oleil amina y sus mezclas. Son especialmente preferidas las mezclas que se originan a partir de recursos naturales renovables, como por ejemplo amina grasa de coco, amina grasa de sebo, amina grasa de sebo hidrogenada y behenil amina.

En una realización preferida, el inhibidor de cera polimérico (b) es un copolímero que comprende, además de las unidades estructurales derivadas de ésteres de alquilo de C_{12} a C_{50} de ácidos carboxílicos insaturados según las fórmulas 11A y/o 11B, otros comonomeros tales como ésteres de vinilo de la fórmula (8), ésteres (met)acrílico de alquilos de C_1 a C_{18} de fórmula (9), alquil vinil éteres de fórmula (10) y/o alquenos. Los ésteres de vinilo preferidos corresponden a la definición dada para la fórmula (8). Se da preferencia particular al acetato de vinilo.

Los alquenos preferidos como comonomeros en el inhibidor de cera polimérico (b) son las α -olefinas, es decir, olefinas lineales con un doble enlace terminal, preferiblemente que tienen de 6 a 50 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen de 10 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen de 16 a 30 átomos de carbono y especialmente preferido que tienen de 18 a 24 átomos de carbono, como por ejemplo que tienen de 10 a 50, o de 10 a 30, o de 10 a 24, o de 16 a 50, o de 16 a 36, o de 16 a 24, o de 18 a 50, o de 18 a 36 o de 18 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de α -olefinas adecuadas son 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-henicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y sus mezclas. Asimismo, los cortes de cadena disponibles comercialmente, por ejemplo, α -olefinas de C_{13-18} , α -olefinas de C_{12-16} , α -olefinas de C_{14-16} , α -olefinas de C_{14-18} , α -olefinas de C_{16-18} , α -olefinas de C_{16-20} , α -olefinas de C_{22-28} , α -olefinas de C_{30+} son adecuadas.

Además, los copolímeros (b) preferidos pueden contener uno o más comonomeros adicionales. Comonomeros adicionales preferidos son compuestos etilénicamente insaturados que llevan un grupo funcional, en donde el grupo funcional contiene preferiblemente oxígeno y/o nitrógeno. Ejemplos de dichos comonomeros son poliglicoles de alilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, acrilato de dimetilaminoetilo, amidas de ácido (met)acrílico, vinilpiridina, vinilpirrolidona, ácido acrílico, ácido metacrílico, p-acetoxiestireno, metoxiacetato de vinilo y acrilato de perfluoroalquilo. Su proporción en el polímero es preferiblemente inferior al 20 % en moles, especialmente entre el 1 y el 15 % en moles, por ejemplo, entre el 2 y el 10 % en moles como por ejemplo entre el 1 y el 20 % en moles, entre el 2 y el 20 % en moles o entre el 1 y 10% en moles.

Los poliglicoles de alilo adecuados como comonomeros pueden comprender, en una realización preferida de la invención, de 1 a 50 unidades etoxi y/o propoxi y corresponden a la fórmula (12):



en donde

R¹⁹ es hidrógeno o metilo,

Z es alquilo de C₁-C₃,

5 R²⁰ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₀, cicloalquilo, arilo o -C(O)-R²²,

R²¹ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₂₀,

R²² es alquilo de C₁-C₃₀, alqueno de C₃-C₃₀, cicloalquilo o arilo y

r es de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 30.

10 Se da preferencia particular a los comonomeros de la fórmula 12 en los que R¹⁹ y R²¹ son cada uno hidrógeno, R²⁰ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄ y Z es un grupo metileno.

Los homo- o copolímeros preferidos (b) contienen al menos un 10 % en moles y hasta un 100 % en moles, preferiblemente de un 20 a un 95 % en moles, más preferiblemente de un 30 a un 90 % en moles y especialmente preferido de un 40 a un 80 % en moles como por ejemplo, al menos un 30% en moles, o al menos un 40% en moles, o de un 10 a un 95% en moles, o de un 10 a un 90% en moles, o de un 10 a un 80% en moles, o de un 20 a un 100% en moles, o de un 20 a un 90% en moles, o de un 20 a un 80% en moles, o de un 30 a un 95% en moles, o de un 30 a un 80% en moles, o de un 40 a un 100% en moles, o de un 40 a un 95% en moles, o de un 40 a un 90% en moles de unidades estructurales según las fórmulas 11A y/o 11B. En una realización específicamente preferida, los inhibidores de cera (b) contienen al menos un 90% en moles de unidades estructurales derivadas de ésteres de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, teniendo dichos ésteres radicales alquilo de C₁₂-C₅₀ como se ha descrito anteriormente.

Debido al mecanismo específico de copolimerización, los copolímeros preferidos (b) de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado con una olefina contienen entre el 25 y el 75% en moles, más preferiblemente entre el 40 y el 60% en moles y, por ejemplo, entre el 25 y el 60% en moles o entre el 40 y el 75% en moles de unidades derivadas del ácido dicarboxílico; y entre el 75 y el 25% en moles, más preferiblemente entre el 60 y el 40% en moles como por ejemplo entre el 75 y el 40% en moles o entre el 60 y el 25% en moles de la olefina.

Los homo- o copolímeros (b) preferidos son, por ejemplo, poli(acrilatos de alquilo); poli(metacrilatos de alquilo); copolímeros de (met)acrilatos de alquilo con vinilpiridina; copolímeros de (met)acrilatos de alquilo con alil poliglicoles; copolímeros de (met)acrilatos de alquilo esterificados y/o amidados con anhídrido maleico; copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados esterificados y/o amidados, por ejemplo maleatos de dialquilo o fumaratos de dialquilo, con α-olefinas; copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados esterificados y/o amidados, por ejemplo maleatos o fumaratos de dialquilo, con ésteres de vinilo insaturados, por ejemplo acetato de vinilo; copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados esterificados, por ejemplo maleatos o fumaratos de dialquilo, con estireno; o también copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados amidados y/o imidizados, por ejemplo maleamidas de dialquilo o fumaramidas de dialquilo con α-olefinas.

35 El peso molecular, respectivamente, la distribución de la masa molar de los homo- y copolímeros preferidos (b) se caracteriza por un valor de K (medido según Fikentscher en una solución al 5 % en tolueno) de 10 a 100, preferiblemente de 15 a 80, como por ejemplo de 10 a 80 o de 15 a 100. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) pueden estar dentro de un intervalo de 5000 a 1000000 g/mol, preferiblemente de 10000 a 300000 g/mol y especialmente de 25000 a 100000 g/mol como por ejemplo de 5000 a 300000 g/mol, de 5000 a 100000 g/mol, de 10000 a 1000000 g/mol, de 10000 a 100000 g/mol, de 25000 a 1000000 g/mol o de 25000 a 300000 g/mol según se determine por medio de cromatografía de permeación en gel GPC frente a estándares de poli(estireno).

45 Los homo- y copolímeros (b) pueden prepararse por (co)polimerización de ésteres, amidas y/o imidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, especialmente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, opcionalmente con comonomeros adicionales, mediante métodos habituales de polimerización por radicales libres. Se prefiere especialmente la polimerización en solución. Los protocolos de reacción en cadena de radicales controlados son igualmente adecuados.

Otro medio para preparar los homo- y copolímeros (b) es la esterificación, amidación y/o imidación de análogos de polímeros de ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos etilénicamente insaturados ya polimerizados con alcoholes grasos que tienen de 12 a 50 átomos de carbono. Igualmente, es adecuada la transesterificación o aminólisis de

análogos de polímeros de ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes de cadena corta con alcoholes grasos o aminas grasas que tienen de 12 a 50 átomos de carbono. Por ejemplo, la transesterificación de ácido poli(met)acrílico con alcoholes grasos que tienen de 12 a 50 átomos de carbono conduce a homo- y copolímeros (b) adecuados según la invención. Una clase especialmente preferida de inhibidores de cera poliméricos (b) se puede preparar por copolimerización de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados y especialmente de anhídrido maleico con los comonómeros descritos anteriormente en cantidades esencialmente equimolares (es decir, en una relación molar de entre 1:1,5 y 1,5: 1) y posterior esterificación de análogos de polímeros de los copolímeros con alcoholes grasos que tienen de 10 a 50 átomos de carbono como se describe anteriormente. De manera similar, dichos copolímeros de anhídrido maleico con α -olefinas pueden ser amidados y/o imidizados con aminas que tienen al menos un resto alquilo de C₁₂-C₅₀ y especialmente que tienen al menos un resto alquilo de C₁₄-C₂₄.

Los copolímeros de etileno preferidos injertados con ésteres etilénicamente insaturados (c) son, por ejemplo, aquellos que comprenden

I) un copolímero de etileno que, además de etileno, contiene de 4 a 20% en moles y preferiblemente de 6 a 18% en moles de al menos un éster de vinilo, éster acrílico, éster metacrílico, alquil vinil éter y/o alqueno, sobre el cual

II) se ha injertado un homo- o copolímero de un éster de un ácido carboxílico α,β -insaturado con un alcohol de C₁₂ a C₅₀.

Preferiblemente, el copolímero de etileno (I) es uno de los copolímeros descritos como un copolímero de etileno y un éster, éter y/o alqueno de C₃-C₃₀ (a) etilénicamente insaturado. Los copolímeros de etileno preferidos como el copolímero (I) para el injerto son especialmente aquellos que, además de etileno, contienen del 7,5 al 15% en moles de acetato de vinilo. Además, los copolímeros de etileno preferidos (I) poseen valores de MFI₁₉₀ entre 1 y 900 g/min y especialmente entre 2 y 500 g/min como por ejemplo entre 1 y 500 g/min o entre 2 y 900 g/min.

Los (co)polímeros (II) injertados sobre los copolímeros de etileno (I) contienen preferiblemente del 40 al 100% en peso y especialmente del 50 al 90% en peso como por ejemplo del 40 al 90% en peso o del 50 al 100 % en peso de una o más unidades estructurales derivadas de acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo. Preferiblemente al menos 10% en moles, más preferiblemente del 20 al 100% en moles, particularmente preferido del 30 al 90% en moles y especialmente preferido del 40 al 70% en moles como por ejemplo más del 20% en moles, o más del 30% en moles, o del 10 al 100% en moles, o del 10 al 90% en moles, o del 10 al 70% en moles, o del 20 al 90% en moles, o del 20 al 70% en moles, o del 30 al 100% en moles, o del 30 al 70% en moles, o del 40 al 100% en moles o del 40 al 70% en moles de las unidades estructurales injertadas llevan radicales alquilo que tienen al menos 12 átomos de carbono y especialmente preferido al menos 18 átomos de carbono. Monómeros particularmente preferidos para el injerto son (met)acrilatos de alquilo que tienen radicales alquilo de C₁₂-C₅₀, más preferiblemente que tienen radicales alquilo de C₁₄-C₃₀ y especialmente que tienen radicales alquilo de C₁₈-C₂₄, por ejemplo, que tienen radicales alquilo de C₁₈-C₅₀, radicales alquilo de C₁₈-C₃₀, radicales alquilo de C₁₈-C₂₄ o radicales alquilo de C₂₀-C₂₄. Los alcoholes preferidos para la preparación de los acrilatos y/o metacrilatos de alquilo son los mismos que se describen para la preparación de los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados usados para la preparación de homo- y copolímeros (b).

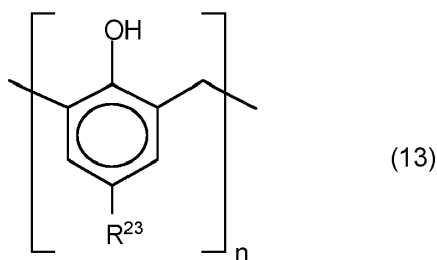
Los (co)polímeros injertados (II) contienen opcionalmente hasta el 60 % en peso, preferiblemente del 1 al 50 % en peso y más preferiblemente del 2 al 10 % en peso de una o más unidades estructurales adicionales que se derivan de otros compuestos etilénicamente insaturados. Otros compuestos etilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, α -olefinas que tienen de 6 a 40 átomos de carbono, aromáticos de vinilo, ácidos dicarboxílicos y anhídridos y ésteres de los mismos con alcoholes grasos de C₁₀-C₅₀, ácido acrílico, ácido metacrílico y especialmente compuestos etilénicamente insaturados que tienen heteroátomos, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, p-acetoxiestireno, metoxiacetato de vinilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de perfluoroalquilo, los isómeros de vinilpiridina y derivados de los mismos, N-vinilpirrolidona y (met)acrilamida y derivados de los mismos, tales como N-alquil(met)acrilamidas con radicales alquilo de C₁-C₂₀. Asimismo, los alil poliglicoles de fórmula (12) en los que R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², Z y r tienen cada uno las definiciones dadas en (b) son compuestos adicionales etilénicamente insaturados adecuados.

Los copolímeros de etileno injertados con ésteres y/o éteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (c) contienen preferiblemente el copolímero de etileno (I) y el homo- o copolímero de un éster de un ácido carboxílico α,β -insaturado con un alcohol de C₁₂ a C₅₀ (II) en una relación en peso de 1:10 a 10:1 y más preferiblemente de 1:8 a 5:1, como por ejemplo de 1:5 a 1:1.

Los polímeros de injerto (c) se preparan por métodos conocidos. Por ejemplo, los polímeros injertados (c) se pueden obtener mezclando el copolímero de etileno (I) y un comonómero o mezcla de comonómeros para la preparación de (II), opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, y añadiendo un iniciador de cadena de radicales libres.

Los productos de condensación preferidos de fenoles sustituidos con alquilo con aldehídos y/o cetonas (d) son polímeros que contienen unidades estructurales que tienen al menos un grupo OH fenólico, es decir, un grupo OH unido directamente al sistema aromático, y al menos un grupo alquilo, alquenoilo, alquil éter o alquil éster unido al sistema aromático.

Los inhibidores de cera poliméricos preferidos (d) contienen oligo- o polímeros con una unidad estructural repetida de la fórmula (13)



en donde

- 5 R^{23} es alquilo de C_1 - C_{200} o alquenilo de C_2 - C_{200} , O-alquilo de C_1 - C_{200} o O-alquenilo de C_2 - C_{200} , C(O)-O-alquilo de C_1 - C_{200} o C(O)-O-alquenilo de C_2 - C_{200} , O-C(O)-alquilo de C_1 - C_{200} o O-C(O)-alquenilo de C_2 - C_{200} y

t es un número entero de 2 a 250.

- Preferiblemente, los restos alquilo y alquenilo en los radicales R^{23} poseen de 2 a 100, más preferiblemente de 4 a 50 y especialmente preferido de 6 a 36 átomos de carbono, como por ejemplo de 2 a 50 átomos de carbono, o de 2 a 36 átomos de carbono, o de 4 a 100 átomos de carbono, o de 4 a 36 átomos de carbono, o 6 a 50 átomos de carbono, o 6 a 36 átomos de carbono. Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente son lineales. Ejemplos de radicales alquilo preferidos son radicales n-, iso- y terc-butilo, n- e isopentilo, n- e isohexilo, n- e isooctilo, n- e isononilo, n- e isodecilo, n- e isododecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo). Para los sustituyentes de tipo éster, se prefieren radicales alquilo esencialmente lineales derivados de materias primas disponibles comercialmente, por ejemplo, partes de cadena basados en ácidos o alcoholes grasos en el intervalo de longitud de cadena de, por ejemplo, C_{13-18} , C_{12-16} , C_{14-16} , C_{14-18} , C_{16-18} , C_{16-20} , C_{22-28} y C_{30+} .

- Preferiblemente t es un número entero de 3 a 100, más preferiblemente de 5 a 50 y especialmente preferido de 10 a 35 como por ejemplo de 3 a 50, o de 3 a 35, o de 5 a 100, o de 5 a 35, o de 10 a 100 o de 10 a 50. El peso molecular de las resinas de fenol sustituido con alquilo-aldehído adecuadas puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, un requisito previo para su idoneidad es que la resina de fenol sustituido con alquilo-aldehído sea soluble en aceite al menos en concentraciones relevantes para su uso, es decir, que sea soluble en el intervalo de 0,001 a 1% en peso en xileno. El peso molecular medio en número medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno en THF está preferiblemente entre 400 y 50000 g/mol, más preferiblemente entre 800 y 30000 g/mol y especialmente entre 1000 y 20000 g/mol como por ejemplo entre 400 y 30000 g/mol, o entre 400 y 20000 g/mol, o entre 800 y 50000 g/mol, o entre 800 y 30000 g/mol, o entre 1000 y 50000 g/mol, o entre 1000 y 30000 g/mol.

- Los aldehídos preferidos para la preparación de resinas de fenol sustituido con alquilo-aldehído son aquellas que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente aquellas que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, 2-etilhexanal, benzaldehído, ácido glioxálico, y los equivalentes reactivos de los mismos, tales como paraformaldehído y trioxano. Se da preferencia particular al formaldehído.

- En una realización preferida, los productos de condensación de fenoles sustituidos con alquilo y aldehídos o cetonas (d) son resinas de alquil fenol-aldehído. Las resinas de alquil fenol-aldehído son conocidas en principio y se describen, por ejemplo, en Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, Volume 4, p. 3351 ff. Las resinas de alquil fenol-aldehído preferidas según la invención son especialmente aquellas que se derivan de alquil fenoles que tienen uno o dos radicales alquilo en posición orto y/o para con respecto al grupo OH. Materiales de partida particularmente preferidos son alquil fenoles que llevan al menos dos átomos de hidrógeno capaces de condensarse con aldehídos en el anillo aromático, y especialmente fenoles monoalquilados cuyo radical alquilo está en posición para con respecto al grupo OH. Los radicales alquilo pueden ser iguales o diferentes en las resinas de alquil fenol-aldehído utilizables según la invención. Pueden ser saturados o insaturados, preferiblemente son saturados. Las resinas de alquil fenol-aldehído particularmente adecuadas se derivan de alquil fenoles con radicales alquilo ramificados que tienen 8 o 9 átomos de carbono. Otras resinas de alquil fenol-aldehído particularmente adecuadas se derivan de alquil fenoles con un radical alquilo lineal en el intervalo de longitud de cadena de C_{20} a C_{36} .

- Las resinas de fenol sustituido con alquilo-aldehído (d) se pueden obtener por métodos conocidos, por ejemplo condensando los fenoles sustituidos con alquilo correspondientes con formaldehído, es decir, con 0,5 a 1,5 moles y preferiblemente 0,8 a 1,2 moles como por ejemplo con 0,5 a 1,2 moles o con 0,8 a 1,5 moles de formaldehído por mol de fenol sustituido con alquilo. La condensación puede efectuarse sin disolvente, pero preferiblemente se efectúa en presencia de un disolvente orgánico inerte inmiscible en agua o solo parcialmente miscible en agua, tal como un aceite mineral, un alcohol, un éter y similares. Los disolventes basados en materias primas biogénicas, tales como los ésteres de metilo de ácidos grasos, también son adecuados como medios de reacción.

El inhibidor de cera polimérico (B) puede ser un único inhibidor de cera o una mezcla de dos o más inhibidores de cera diferentes. Cuando (B) es una mezcla de diferentes inhibidores de cera, los componentes pueden pertenecer a diferentes grupos (a) a (d). Alternativamente, los inhibidores de cera pueden pertenecer al mismo grupo, pero diferir en sus propiedades químicas y/o fisicoquímicas como por ejemplo en el peso molecular, grado de ramificación, tipo de comonomeros, contenido de comonomero(s) y/o longitud de la cadena alquílica. En mezclas preferidas de inhibidores de cera poliméricos (B), la porción de los inhibidores de cera individuales está entre 5 y 95 % en peso, más preferiblemente entre 10 y 90 % en peso y especialmente preferido entre 20 y 80 % en peso, como por ejemplo entre 5 y 90 % en peso, o entre 5 y 80 % en peso, o entre 10 y 95 % en peso, o entre 10 y 80 % en peso, o entre 20 y 95 % en peso, o entre 20 y 90 % en peso, basado en la cantidad total de inhibidores de cera poliméricos (B) utilizados, con la condición de que la suma de los componentes no supere el 100 %.

El contenido de inhibidor de cera polimérico (B) en la composición de inhibidor de cera según la invención lo ajusta el experto en la materia según las propiedades deseadas de la composición, como por ejemplo sus propiedades físicas frente a la tasa de dosificación requerida. Mediante la adición del coaditivo (A) y el disolvente orgánico (C), las propiedades de fluidez de la composición del inhibidor de cera, incluyendo su punto de fluidez, su viscosidad y su comportamiento de disolución, se equilibran con el rendimiento deseado en el fluido de hidrocarburo que contiene parafina según a los requisitos. Las composiciones del inhibidor de cera preferidas contienen entre el 3 y el 60 % en peso, más preferiblemente entre el 5 y el 50 % en peso y especialmente preferida entre el 10 y el 40 % en peso del inhibidor de cera polimérico (B), como por ejemplo entre el 3 y el 50 % en peso, o entre el 3 y el 40 % en peso, o entre el 5 y el 60 % en peso, o entre el 5 y el 40 % en peso, o entre el 10 y el 60 % en peso, o entre el 10 y el 50 % en peso, basado en el peso total de la composición del inhibidor de cera que comprende el coaditivo (A), el inhibidor de cera polimérico (B) y el disolvente orgánico (C).

En la composición del inhibidor de ceras según la invención, la porción de coaditivo (A) está preferiblemente entre el 0,1 y el 50 % en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 30 % en peso y especialmente preferido entre el 2 y el 15 % en peso basado en las masas combinadas de (A) y (B), como por ejemplo entre el 0,1 y el 30 % en peso, o entre el 0,1 y el 15 % en peso, o entre el 1 y el 50 % en peso, o entre el 1 y el 15 % en peso, o entre el 2 y el 50 % en peso, o entre el 2 y el 30 % en peso de las masas combinadas de (A) y (B). Por consiguiente, la porción del inhibidor de parafina polimérico (B) en la composición del inhibidor de cera según la invención está preferiblemente entre el 50 y el 99,9 % en peso, más preferiblemente entre el 70 y el 99 % en peso y especialmente preferible entre el 85 y el 98 % en peso, como por ejemplo entre el 50 y el 99 % en peso, o entre el 50 y el 98 % en peso, o entre el 70 y el 99,9 % en peso, o entre el 70 y el 98 % en peso, o entre el 85 y el 99,9 % en peso, o entre el 85 y el 99 % en peso de las masas combinadas de (A) y (B). En una realización preferida adicional, la relación en peso entre el coaditivo (A) y el inhibidor de cera polimérico (B) está entre 1:100 y 1:1, más preferiblemente entre 1:50 y 1:3 y especialmente preferido entre 1:30 y 1:6 como por ejemplo entre 1:100 y 1:3, o entre 1:100 y 1:6, o entre 1:50 y 1:1, o entre 1:50 y 1:6, o entre 1:30 y 1:1, o entre 1:30 y 1:3.

DISOLVENTE ORGÁNICO (C)

En una realización preferida, la composición del inhibidor de la cera según la invención comprende, además de (A) y (B), un disolvente orgánico (C) seleccionado entre hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o alquilaromáticos y mezclas de los mismos. Disolventes especialmente preferidos son aquellos que tienen un punto de inflamación por encima de 60°C, ya que deben observarse menos restricciones para el transporte y almacenamiento de los concentrados cuando se usan dichos disolventes.

Un primer grupo de disolventes preferidos son los hidrocarburos alquilaromáticos. Ejemplos de hidrocarburos alquilaromáticos preferidos son tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno, naftaleno y sus mezclas. Un segundo grupo de disolventes preferidos son los hidrocarburos alifáticos saturados. Estos pueden ser parafínicos o nafténicos, es decir, hidrocarburos saturados lineales o cíclicos. Los ejemplos de hidrocarburos preferidos incluyen decano, n-undecano, n-dodecano, tetralina, decalina y sus mezclas. Se prefieren especialmente las mezclas de disolventes técnicos tales como Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, Solvesso® grades, nafta disolvente y/o queroseno. En realizaciones preferidas, el disolvente orgánico (C) comprende al menos el 10 % en peso, preferiblemente del 20 al 100 % en peso, y especialmente preferido del 30 al 90 % en peso, como por ejemplo del 10 al 100 % en peso, o del 20 al 90 % en peso, o del 30 al 100 % en peso de constituyentes aromáticos.

Otro grupo de disolventes preferidos son los alcoholes alifáticos saturados que tienen al menos ocho átomos de carbono y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados. Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen 1-octanol, 2-etilhexanol, 1-decanol, 1-dodecanol e isotridecanol. Los ejemplos de ésteres adecuados incluyen ésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos ocho átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados, por ejemplo, laurato de metilo o estearato de metilo. Las mezclas de grado técnico de diferentes ésteres alifáticos están disponibles comercialmente. En otra realización de la invención, se prefiere el uso de ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, ésteres de dialquilo del ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, tal como ciclohexan-1,2-dicarboxilato de diisononilo.

La composición del inhibidor de cera según la invención se puede producir mezclando los componentes (A) y (B) con el disolvente (C). A menudo se ha encontrado que es ventajoso realizar la etapa de mezcla a temperatura elevada, es decir, por encima del punto de fusión del inhibidor de cera polimérico (B). Una temperatura entre 30 y 100°C y

especialmente una temperatura entre 40 y 65°C como por ejemplo una temperatura entre 30 y 65°C, o entre 40 y 100°C ha demostrado ser ventajosa. También está dentro del alcance de la invención formular los componentes del inhibidor de la cera (A), (B) y (C) junto con otros ingredientes activos para los mismos fines u otros.

5 La composición del inhibidor de la cera según la invención presenta un punto de fluidez y una viscosidad intrínsecos significativamente reducidos con respecto a una composición comparable que contiene la misma cantidad del inhibidor de la cera (B) disuelto en el mismo disolvente (C) pero que no contiene (A). Además, la presencia del coaditivo (A) mejora la disolución de la composición del inhibidor de cera según la invención en un fluido de hidrocarburo que contiene parafina en comparación con una formulación que contiene la misma cantidad de inhibidor de cera polimérico (B) disuelto en el mismo disolvente orgánico (C). Esto es especialmente ventajoso cuando se trata un fluido de 10 hidrocarburo que contiene parafina a temperaturas más bajas. Sin desear limitarse a esta teoría, se cree que la solubilidad mejorada a temperaturas más bajas es el resultado de una cristalinidad reducida del inhibidor de cera (B) en presencia de (A). Por lo tanto, en presencia del coaditivo (A), el punto de fluidez (límite de fluidez a baja temperatura), la viscosidad y la solubilidad de una composición del inhibidor de cera que contiene un inhibidor de cera polimérico (B) en una cantidad determinada y un disolvente orgánico (C) en equilibrio se mejoran significativamente. 15 Por tanto, la sustitución del disolvente orgánico (C) por el coaditivo (A) facilita la manipulación de una composición del inhibidor de ceras a bajas temperaturas de almacenamiento, transporte y aplicación. Esto es especialmente válido cuando parte del disolvente orgánico (C) en una formulación que comprende el inhibidor de cera polimérico (B) y el disolvente orgánico (C) se sustituye por el coaditivo (A).

20 La composición del inhibidor de cera según la invención mejora las propiedades a baja temperatura de los fluidos de hidrocarburo que contienen parafina. Es especialmente ventajoso para el tratamiento de aceites minerales que contienen parafina como, por ejemplo, petróleos crudos y productos que contienen parafina producidos a partir de ellos, por ejemplo, aceites residuales, combustibles de búnker y fuelóleos pesados. El término "petróleo crudo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a los aceites minerales producidos en un pozo e incluye, por ejemplo, condensados de gas y betún. En una realización preferida se usa para el tratamiento de petróleos crudos y aceites 25 residuales y en una realización especialmente preferida se usa para el tratamiento de petróleos crudos.

La composición del inhibidor de ceras según la invención modifica la estructura de las parafinas que precipitan de fluidos de hidrocarburos que contienen parafinas a bajas temperaturas de forma más eficaz que el componente del inhibidor de ceras polimérico (B) solo. En consecuencia, la presencia de una cantidad menor de coaditivo (A) mejora sinérgicamente el rendimiento de un inhibidor de cera polimérico (B). Esto conduce a una mayor reducción del punto 30 de fluidez y, a menudo, también de la viscosidad de un fluido de hidrocarburo que contiene parafina que contiene un inhibidor de cera (B) en presencia del coaditivo (A), en comparación con la reducción del punto de fluidez o la viscosidad obtenida por el inhibidor de cera polimérico (B) solo. Sorprendentemente, se ha descubierto que el producto de reacción (A) es más eficaz que un producto de reacción comparable de un ácido graso que tiene un resto alquilo lineal con la alquilen poliamina (ii).

35 La composición del inhibidor de cera según la invención se puede añadir al fluido de hidrocarburo que contiene parafina en cualquier momento. Por ejemplo, el petróleo crudo se puede tratar en el pozo, en un recipiente de almacenamiento o antes del transporte por tubería. En algunos casos, se ha demostrado que el tratamiento repetido en diferentes puntos es ventajoso.

Preferiblemente, la cantidad de composición del inhibidor de ceras añadida al fluido de hidrocarburo que contiene parafina está entre 10 y 20000 ppm en peso, más preferiblemente entre 50 y 10000 ppm en peso y especialmente 40 preferible entre 100 y 5000 ppm en peso, como por ejemplo entre 10 y 10000 ppm en peso, o entre 10 y 5000 ppm en peso, o entre 50 y 20000 ppm en peso, o entre 50 y 5000 ppm en peso, o entre 100 y 20000 ppm en peso, o entre 100 y 10000 ppm en peso con respecto a la cantidad de fluido de hidrocarburo que contiene parafina tratado.

EJEMPLOS

45 Los reactivos utilizados para la preparación de los productos de condensación (A) fueron de grado técnico. Las cantidades molares de ácido carboxílico y amina dadas en la Tabla 1 se calcularon a partir del índice de acidez del ácido carboxílico y el índice de amina de la amina, ambos determinados por valoración potenciométrica con una base o con un ácido respectivamente. Los productos de reacción se caracterizaron por espectroscopia IR: mientras que una imidazolina muestra una fuerte banda de absorción a 1605 cm⁻¹, la amidoamina muestra la banda de absorción a 1645 50 cm⁻¹. Los inhibidores de cera poliméricos fueron productos comercialmente disponibles. El peso molecular de los copolímeros de EVA se midió como índice de fluidez (MFI₁₉₀) según la Norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C y con un peso de 2,16 kg aplicado. Los disolventes orgánicos utilizados fueron de grados técnicos.

Tabla 1: Lista de componentes utilizados

Productos de reacción de ácido carboxílico con alquilen poliamina (A)	
A1	Producto de reacción de ácido nafténico (índice de acidez 225 mg KOH/g) con una cantidad equimolar de dietilentriamina (DETA), preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 160 °C en disolvente nafta. El producto se caracterizó por ser una amidoamina.
A2	Producto de reacción de ácido rosínico (índice de acidez 174 mg KOH/g) con una cantidad equimolar de dietilentriamina (DETA); preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 155°C en disolvente nafta. El producto se caracterizó por ser una amidoamina.
A3	Producto de reacción de ácido nafténico (índice de acidez 225 mg KOH/g) con una cantidad equimolar de trietilentetramina (TETA), preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 160 °C en disolvente nafta. El producto se caracterizó por ser una amidoamina.
A4	Producto de reacción de cantidades equimolares de ácido nafténico (índice de acidez 225 mg KOH/g) y dietilentriamina (DETA), preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 250°C. El producto obtenido se caracterizó por ser una imidazolina.
A5 (comp.)	Producto de reacción de aceite de semilla de colza con tres equivalentes molares de dietilentriamina, preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 255°C al vacío. El producto obtenido se caracterizó por contener predominantemente imidazolina.
A6 (comp.)	Producto de reacción de aceite de colza con tres equivalentes de dietilentriamina (DETA), preparado por calentamiento de los reactivos durante 6 horas a 155°C. El obtenido se caracterizó por ser una amidoamina.
Inhibidores de cera poliméricos (B)	
B1	Copolímero de EVA que tiene un contenido de acetato de vinilo del 28 % en peso y un MFI ₁₉₀ de 7 g/10 min, injertado con acrilato de behenilo en una relación en peso de 1:3.
B2	Copolímero de EVA que tiene un contenido de acetato de vinilo del 22 % en peso y un MFI ₁₉₀ de 40 g/10 min, injertados con acrilato de estearilo en una relación en peso de 1:4.
B3	Copolímero de anhídrido maleico con α -olefina de C _{20/24} , esterificada con alcohol behenílico; que tiene un índice de acidez de 38 mg KOH/g y un peso molecular medio Mw de 10000 g/mol
B4	Copolímero de anhídrido maleico con α -olefina de C _{20/24} , esterificada con alcohol behenílico; con un índice de acidez de 9 mg KOH/g y un peso molecular medio de 11500 g/mol
B5	Copolímero de anhídrido maleico con α -olefina de C ₂₀ , imidizada con estearilamina; que tiene un peso molecular medio de 8500 g/mol
B6	Copolímero de EVA que tiene un contenido de acetato de vinilo del 28 % en peso y un MFI ₁₉₀ de 24 g/10 min
B7	Poli(estearilacrilato), Mw 100000 Dalton, medido por GPC frente a estándares de poli(estireno)
Disolventes orgánicos (C)	
SN	disolvente nafta; mezcla de hidrocarburos aromáticos que tienen un número de carbonos predominantemente en el intervalo de C ₉ a C ₁₁ y ebullición en el intervalo de 177°C a 216°C
Xil	xileno, mezcla de isómeros (grado técnico)

A partir de los componentes enumerados en la Tabla 1 se prepararon composiciones del inhibidor de cera con las proporciones dadas en la Tabla 2. Los porcentajes dados para los componentes A y B se refieren a las cantidades de

ES 2 948 723 T3

ingrediente activo. El contenido final de activo se ajustó con disolvente nafta o xileno. El punto de fluidez de las composiciones se midió según la Norma ASTM D5853 pero con lecturas de punto de fluidez hechas en incrementos de 1°C.

Tabla 2: Composiciones de inhibidores de cera y su punto de fluidez

Composición	A	B	C	Punto de fluidez
WI 01	4,5 % de A1	30,0 % de B1	65,5 % de SN	+10°C
WI 02 (comp.)	-	30,0 % de B1	70,0 % de SN	+18°C
WI 03	10,0 % de A2	20,0 % de B2	70,0 % de SN	+11°C
WI 04 (comp.)	-	20,0 % de B2	80,0 % de SN	+14°C
WI 05	4,5 % de A1	33,5 % de B3	62,0 % de SN	+12°C
WI 06	22,0 % de A1	33,5 % de B3	44,5 % de SN	+7°C
WI 07 (comp.)	-	33,5 % de B3	66,5 % de SN	+15°C
WI 08	2,2 % de A1	36,7 % de B1	61,1 % de Xil	+16°C
WI 09	4,5 % de A1	36,7 % de B1	58,8 % de Xil	+ 14°C
WI 10 (comp.)	-	36,7 % de B1	63,3 % de Xil	+21°C
WI 11	4,5 % de A1	20,0 % de B3	75,5 % de SN	-3°C
WI 12 (comp.)	-	20,0 % de B3	80,0 % de SN	+10°C
WI 13 (comp.)	4,5 % de A5	20,0 % de B3	75,5 % de SN	+2°C
WI 14 (comp.)	4,5 % de A6	20,0 % de B3	75,5 % de SN	+6°C
WI 15	4,4 % de A1	18,3 % de B5	77,3 % de SN	-10°C
WI 16 (comp.)	-	18,3 % de B5	81,7 % de SN	-8°C
WI 17 (comp.)	4,4 % de A5	18,3 % de B5	77,3 % de SN	-8°C
WI 18	4,5 % de A1	23,5 % de B3	68,2 % de SN	6°C
		8,3 % de B5		
WI 19 (comp.)	-	23,5 % de B3	72,7 % de SN	13°C
		8,3 % de B5		
WI 20	4,0 % de A2	4,5 % de B6	93,4 % de SN	-12°C
WI 21 (comp.)	-	4,5 % de B6	97,8 % de SN	-9°C
WI 22	9,0 % de A3	20,0 % de B7	71,0 % de Xil	+5°C

WI 23 (comp.)	-	20,0 % de B7	80,0 % de Xil	+7°C
WI 24	4,5 % de A4	40,0 % de B1	39,0 % de Xil	+16°C
		16,5 % de B7		
WI 25 (comp.)	-	40,0 % de B1	43,5 % de Xil	+21°C
		16,5 % de B7		
WI 26 (comp.)	4,5 % de A6	40,0 % de B1	43,5 % de Xil	+18°C
		16,5 % de B7		

La viscosidad de las composiciones se midió según la Norma DIN 53019 (Brookfield) con un Haake Rheo Stress 600 en un vaso de precipitados Z40DIN Ti que tiene un volumen de 70 ml, aplicando una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1} y una velocidad de enfriamiento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La Tabla 3 proporciona la temperatura a la que la muestra supera una viscosidad de 1000 mPas durante este protocolo de enfriamiento. A modo de comparación, en la tabla se enumeran algunos valores de viscosidad adicionales.

5

Tabla 3: Viscosidad de las composiciones de inhibidores de cera a diferentes temperaturas

ejemplo	composición del inhibidor de cera	viscosidad	temperatura
1	WI 03	1,000 mPas	+8°C
2 (comp.)	WI 04 (comp.)	1,000 mPas	+11°C
3	WI 11	1,000 mPas	-4°C
4	WI 11	20 mPas	+4°C
5 (comp.)	WI 12 (comp.)	1,000 mPas	+4°C
6	WI 20	1,000 mPas	-6°C
7 (comp.)	WI 21 (comp.)	1,000 mPas	-7°C
8	WI 15	40 mPas	-7°C
9	WI 15	1,000 mPas	<-15°C
10 (comp.)	WI 16 (comp.)	1,000 mPas	-7°C
11 (comp.)	WI 17 (comp.)	1,000 mPas	-9°C
12	WI 18	1,000 mPas	+8°C
13 (comp.)	WI 19 (comp.)	1,000 mPas	+4°C
14	WI 20	1,000 mPas	-6°C
15 (comp.)	WI 21 (comp.)	1,000 mPas	-7°C

16	WI 22	1,000 mPas	+3°C
17 (comp.)	WI 23 (comp.)	1,000 mPas	+5°C

5 La reducción del punto de fluidez de las composiciones del inhibidor de la cera según la Tabla 2 en fluidos de hidrocarburos se probó en dos petróleos crudos. La caracterización de los petróleos crudos según el análisis SARA según la Norma IP 469 se da en la Tabla 4; los resultados del punto de fluidez medidos tras la adición de estos aceites con composiciones del inhibidor de cera según la Tabla 2 se dan en las Tablas 5 y 6. A modo de comparación, se probó A3 tras la dilución con xileno como una solución activa al 9% en peso.

Tabla 4: Caracterización de petróleos crudos

	petróleo crudo A	petróleo crudo 8
S(aturados)	56 %	71 %
A(romáticos)	22 %	15 %
R(esinas)	7 %	4 %
A(sfaltenos)	15 %	10 %
Punto de fluidez	27°C	27°C

Tabla 5: Reducción del punto de fluidez en el petróleo crudo 1

Ejemplo	composición del inhibidor de cera	tasa de dosificación	punto de fluidez
18	ninguno	0	27°C
19	WI 01	1,000 ppm	9°C
20 (comp.)	WI 02 (comp.)	1,000 ppm	12°C
21 (comp.)	A1	100 ppm	27°C
22	WI 20	1,200 ppm	6°C
23 (comp.)	WI 21 (comp.)	1,200 ppm	12°C
24	WI 24	1,000 ppm	6°C
25 (comp.)	WI 25	1,000 ppm	9°C
26 (comp.)	WI 26	1,000 ppm	12°C

10

Tabla 6: Reducción del punto de fluidez en el petróleo crudo 2

Ejemplo	composición del inhibidor de cera	tasa de dosificación	punto de fluidez
27	ninguno	0	27°C

Ejemplo	composición del inhibidor de cera	tasa de dosificación	punto de fluidez
28	WI 01	1,000 ppm	11°C
29 (comp.)	WI 02 (comp.)	1,000 ppm	12°C
30	WI 22	1,200 ppm	12°C
31 (comp.)	WI 23 (comp.)	1,200 ppm	15°C
32 (comp.)	A3 (9 % en Xil)	1,200 ppm	27°C

5 Para evaluar la solubilidad de la composición del inhibidor de cera (aditivo) en un fluido de hidrocarburo, se doparon 5000 ppm de una composición según la Tabla 2 mediante una jeringa en 100 ml de diesel en un vaso de precipitados cilíndrico con una altura de 20 cm. El comportamiento de la disolución se calificó visualmente según la clasificación dada en la Tabla 7. Los resultados obtenidos con diferentes inhibidores de cera según la Tabla 2 se dan en la Tabla 8.

Tabla 7: Calificación del comportamiento de disolución

calificación	observación visual
1	el aditivo se disuelve en su descenso por el líquido, pero no llega al fondo del cilindro.
2	parte del aditivo se hunde hasta el fondo del cilindro y se disuelve al agitarlo suavemente.
3	el aditivo se hunde hasta el fondo del cilindro y requiere agitación para disolverse.

Tabla 8: Comportamiento de disolución de las composiciones del inhibidor de cera

ejemplo	composición del inhibidor de cera	temperatura	calificación
33	WI 01	22°C	1
34 (comp.)	WI 02 (comp.)	22°C	3
35	WI 03	22°C	1
36 (comp.)	WI 04 (comp.)	22°C	3
37	WI 06	20°C	1
38 (comp.)	WI 07 (comp.)	20°C	3
39	WI 24	25°C	1
40 (comp.)	WI25 (comp.)	25°C	2

REIVINDICACIONES

1. Una composición del inhibidor de cera que comprende

A) el producto de reacción que se puede obtener por reacción de

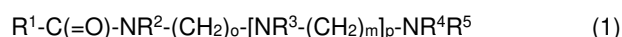
i) un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido con

ii) una alquilen poliamina,

B) un inhibidor de cera polimérico, y

C) un disolvente orgánico.

2. Una composición del inhibidor de ceras según la reivindicación 1, en donde el producto de reacción del ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) y la alquilen poliamina (ii) es una amidoamina de fórmula general (1)



en donde

R¹ es un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 5 a 70 átomos de carbono que contiene al menos una unidad estructural cíclica,

R², R³ se seleccionan, independientemente entre sí, de hidrógeno y un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R⁴ es hidrógeno, o un resto de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R⁵ es, independientemente de R⁴, seleccionado de hidrógeno, un resto de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo acilo que tiene la estructura -C(=O)-R¹,

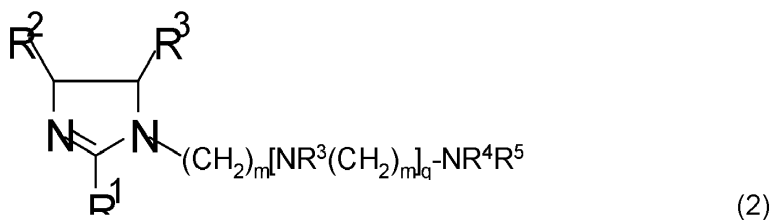
con la condición de que R⁴ y R⁵ juntos pueden formar un anillo de 5 o 6 miembros,

o es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3,

m es un número entero de 2 a 5, y preferiblemente 2 o 3, y

p es 0 o un número entero de 1 a 10.

3. Una composición del inhibidor de cera según la reivindicación 1, en donde el producto de reacción del ácido carboxílico que contiene una unidad estructural cicloalifática (i) y la alquilen poliamina (ii) es una imidazolina de la fórmula general (2):



en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y m tienen el mismo significado que se proporcionó en la reivindicación 2, y

q es 0 o un número entero entre 1 y 9, y preferiblemente 1 o 2.

4. Una composición del inhibidor de ceras según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el producto de reacción del ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) y la alquilen poliamina (ii) contiene una amidoamina de la fórmula general (1) y una imidazolina de la fórmula general (2).
5. Una composición del inhibidor de cera según la reivindicación 4, en donde la relación entre la amidoamina de la fórmula general (1) y una imidazolina de la fórmula general (2) está entre 50:1 y 1:20.
6. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 5, en donde el ácido carboxílico que contiene una unidad estructural cicloalifática (i) tiene de 7 a 70 átomos de carbono.
7. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 6, en donde el ácido carboxílico (i) utilizado para la preparación del producto de reacción (A) es un ácido nafténico.

8. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 7, en donde el ácido carboxílico (i) utilizado para la preparación del producto de reacción (A) es un ácido resínico.
9. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 8, en donde una cantidad mayoritaria del ácido carboxílico que contiene una unidad estructural cicloalifática (i) se hace reaccionar en una mezcla con una cantidad menor de un ácido carboxílico lineal para dar un coaditivo (A).
10. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 9, en donde la alquilen poliamina (ii) tiene de 2 a 20 átomos de carbono y preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono.
11. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 10, en donde la alquilen poliamina (ii) contiene de 2 a 10 átomos de nitrógeno.
12. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 11, en donde el inhibidor de cera polimérico (B) se selecciona del grupo que consiste en
 - a) copolímeros de etileno con ésteres, éteres y/o alquenos de C₃-C₃₀ etilénicamente insaturados,
 - b) homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, que llevan radicales alquilo de C₁₂-C₅₀ unidos a través de grupos éster, amida y/o imida,
 - c) copolímeros de etileno injertados con ésteres y/o éteres etilénicamente insaturados, y
 - d) productos de condensación de fenoles sustituidos con alquilo con aldehídos y/o cetonas.
13. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 12, en donde el inhibidor de cera polimérico (B) es una mezcla de dos o más inhibidores de cera poliméricos diferentes.
14. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 13, en donde la porción del producto de reacción (A) está entre el 1 y el 50 % en peso basado en las masas combinadas de (A) y (B).
15. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 14, en donde la porción del producto de reacción (A) está entre el 1 y el 20 % en peso basado en las masas combinadas de (A) y (B).
16. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 15, en donde la porción de inhibidor de cera polimérico (B) está entre el 50 y el 99 % en peso en base a las masas combinadas de (A) y (B).
17. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 16, en donde el disolvente orgánico (C) comprende un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.
18. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 17, en donde el disolvente orgánico (C) es un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo cicloalifático, un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo alquil aromático o una mezcla de los mismos.
19. Una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 18, en donde el disolvente orgánico (C) tiene un punto de inflamación superior a 60°C.
20. El uso de un producto de reacción (A) que puede obtenerse por reacción de un ácido carboxílico (i) que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido con una alquilen poliamina (ii) para reducir el punto de fluidez y/o la viscosidad de un inhibidor de cera polimérico (B), en donde (A) y/o (B) se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico (C).
21. Un método para reducir la viscosidad de un inhibidor de cera polimérico (B) que comprende mezclar el inhibidor de cera polimérico (B) con el producto de reacción (A) que se puede obtener por reacción de un ácido carboxílico que contiene un resto de hidrocarbilo cicloalifático opcionalmente sustituido (i) con una alquilen poliamina (ii), en donde (A) y/o (B) se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico (C).
22. Un método para mejorar las propiedades de fluidez en frío de un fluido de hidrocarburo que contiene parafina, en donde el método comprende mezclar el fluido de hidrocarburo que contiene parafina con una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1-19.
23. El método según la reivindicación 22, en donde el fluido de hidrocarburo que contiene parafina es un petróleo crudo, aceite residual, petróleo búnker o un fuelóleo pesado.
24. El uso según las reivindicaciones 22 o 23, en donde la composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 19 actúa como un depresor del punto de fluidez.
25. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en donde la cantidad de la composición del inhibidor de cera añadida al fluido de hidrocarburo que contiene parafina está entre 50 y 3000 ppm basada en el fluido de hidrocarburo que contiene parafina.

- 26. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en donde la composición del inhibidor de cera se inyecta en un oleoducto del petróleo crudo.
- 27. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en donde la composición del inhibidor de cera se inyecta en un pozo de producción.
- 5 28. Una composición que comprende un fluido de hidrocarburo que contiene parafina y una composición del inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 - 19.
- 29. Una composición según la reivindicación 28, en donde el fluido de hidrocarburo que contiene parafina es petróleo crudo, aceite residual, petróleo búnker o fuelóleo pesado.