

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 004 666**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 10/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2022** **PCT/EP2022/050529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2022** **WO22223153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2022** **E 22701178 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024** **EP 4326840**

54 Título: **Depresores del punto de fluidez poliméricos para petróleos crudos cerosos**

30 Prioridad:

21.04.2021 US 202117236635

20.05.2021 EP 21174872

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
12.03.2025

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.00%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

KAISER, ANTON;
FEUSTEL, MICHAEL;
KAYSER, CHRISTOPH;
KRULL, MATTHIAS;
SCHÄFER, MICHAEL y
SMITH, RASHOD

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 004 666 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

Depresores del punto de fluidez poliméricos para petróleos crudos cerosos

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas para mejorar la fluidez de los petróleos crudos cerosos. Las composiciones contienen un copolímero de alfa-olefina-anhídrido maleico modificado.

- 5 Los petróleos crudos y los productos producidos a partir de los mismos son mezclas complejas de diferentes tipos de sustancias, algunas de las cuales pueden presentar problemas durante la producción, el transporte, el almacenamiento y/o el procesamiento adicional. Por ejemplo, el petróleo crudo y los productos derivados del mismo, por ejemplo, destilados medios, petróleo de calefacción pesado, diésel marino, petróleo de búnker o aceites residuales, comprenden una variedad de parafinas de cadena más larga con de 20 a 45 y a veces incluso más átomos de carbono.
- 10 Especialmente, las parafinas lineales plantean problemas ya que tienen una solubilidad limitada a bajas temperaturas y, tras el enfriamiento del petróleo, precipitan como una cera sólida y forman una red tridimensional de escamas y/o agujas finas. A medida que los componentes líquidos del petróleo quedan atrapados en esta red, la fluidez del petróleo se deteriora. Por lo tanto, la formación de cera impide con mayor frecuencia el transporte del petróleo a través de líneas y bombas o incluso lo hace imposible. Otro problema encontrado en la producción, el transporte y el
- 15 almacenamiento de petróleos que contienen cera y especialmente de petróleos crudos es la formación de depósitos en la tubería y otro equipo en contacto con el petróleo cuando la temperatura cae por debajo de la temperatura de solidificación de la cera. La acumulación de depósitos de cera reduce el diámetro efectivo de la tubería y tiene un impacto en el rendimiento de petróleo. En tanques de almacenamiento, quedan intercaladas considerables cantidades de petróleo entre las parafinas que cristalizan especialmente en las paredes del tanque. Además, otros constituyentes
- 20 en el petróleo crudo, es decir, asfaltenos y resinas, también deben considerarse como factores importantes que influyen en su comportamiento de flujo en frío.

- Para mitigar los efectos perjudiciales de las ceras sólidas de hidrocarburos durante la producción, el transporte y el almacenamiento de aceites minerales parafínicos, se han desarrollado diversos tipos de aditivos. Estos aditivos son compuestos poliméricos predominantemente sintéticos. Los denominados inhibidores de parafinas mejoran la fluidez
- 25 en frío de los aceites, por ejemplo, modificando la estructura cristalina de las parafinas que precipitan al enfriarse. A menudo, evitan la formación de una red tridimensional de los cristales de cera y, por lo tanto, disminuyen las restricciones de fluidez a bajas temperaturas. Normalmente, esto va acompañado de una disminución del punto de fluidez de los aceites que contienen parafina, una reducción de su viscosidad y/o una reducción de la cantidad de depósitos formados en las interfases como, por ejemplo, en las superficies de tuberías y/o tanques. El punto de fluidez
- 30 se define como la temperatura más baja a la que una muestra de petróleo o un producto de petróleo continuará fluyendo cuando se enfríe en condiciones estándar especificadas. Los métodos de prueba estandarizados para la medición del punto de fluidez son, por ejemplo, las normas DIN ISO 3016, ASTM D97, ASTM D594 o ASTM D7346.

- La química de los inhibidores de parafina adecuados para el tratamiento de petróleos crudos y/o productos de aceite mineral refinados está ampliamente extendida. Los tipos más relevantes comercialmente entre ellos son polímeros lineales o polímeros en forma de peine. Los primeros incluyen dominios de polimetileno similares a parafinas en la
- 35 cadena principal polimérica que pueden cristalizar conjuntamente con parafinas, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y copolímeros de etileno-buteno (PE-PEB); estos últimos tienen cadenas de alquilo largas (apéndices cristalizables) adjuntas a la cadena principal del polímero, tales como homo y copolímeros de (met)acrilato de alquilo, ésteres alquílicos de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, ésteres alquílicos, amidas y/o imidas de
- 40 copolímeros de α -olefina-anhídrido maleico, copolímeros de fumarato de alquilo-acetato de vinilo, derivados de copolímeros de (met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico, etc. Tales polímeros comparten la capacidad de interacción con las parafinas en su proceso de cristalización y agregación en el petróleo. Mediante la cocrystalización con las parafinas, se modifica el hábito de los cristales de parafina y se disminuye el impacto de los cristales de parafina sobre las propiedades de flujo de los petróleos cerosos.

- 45 Un grupo de inhibidores de cera bien probados durante la producción, el transporte y el almacenamiento de petróleo crudo son los denominados polímeros de tipo peine. Estos incluyen copolímeros de anhídrido maleico con α -olefinas (copolímeros de MAO) esterificados con un alcohol graso.

- Por consiguiente, el documento GB 1245879 divulga composiciones de hidrocarburos líquidos tales como petróleos crudos y aceites residuales de petróleo que contienen ésteres de copolímeros de 1-olefina-anhídrido maleico en los
- 50 que las olefinas tienen al menos 22 y preferiblemente al menos 30 átomos de carbono por molécula y el éster es un éster behénico que comprende predominantemente grupos alquilo C₁₈ a C₂₂. Los copolímeros reducen el punto de fluidez y la viscosidad a baja temperatura de los petróleos crudos.

- Sin embargo, los polímeros de tipo peine divulgados en el documento GB 1245879 tienen una temperatura de solidificación elevada y requieren calentamiento y/o dilución con disolventes orgánicos para permitir su aplicación en
- 55 el campo petrolífero. Aunque lo primero requiere energía y con mayor frecuencia también cambios en la infraestructura, por ejemplo, conductos calentados, lo último requiere una gran cantidad de disolvente que es costoso y es necesario transportar. En los últimos años se han desarrollado nuevos campos petrolíferos en lugares en donde la temperatura de solidificación de los aditivos requiere una atención particular. Por ejemplo, en lugares remotos con una infraestructura escasa, el calentamiento a menudo no es viable y el coste de transporte de aditivos altamente diluidos

hace que su aplicación sea ineficaz. Además, los aditivos adecuados para su aplicación en la producción de petróleo en aguas profundas, además de ser líquidos, no pueden formar precipitados a baja temperatura (por ejemplo, a aproximadamente 4 °C) y a menudo también a alta presión (por ejemplo, a 70 MPa y más) para garantizar que no bloquearán la tubería umbilical. Aunque una dilución extensa puede dar como resultado un punto de fluidez bajo de estos aditivos, esto no garantiza necesariamente la estabilidad del aditivo durante un tiempo más largo como, por ejemplo, durante períodos de cierre temporal más largos.

El documento WO 2017/089212 se refiere a copolímeros de tipo peine que comprenden unidades estructurales derivadas de α -olefinas que tienen cadenas de alquilo C₁₄ a C₅₀, al menos dos ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados diferentes, y opcionalmente ácido maleico y/o anhídrido maleico. Los ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados son, en primer lugar, ésteres que tienen un grupo alquilo lineal C₁₈ a C₅₀ y, en segundo lugar, ésteres que tienen un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de cadena corta, o ésteres que tienen un grupo aromático. Los polímeros ejemplificados son copolímeros de α -olefina-anhídrido maleico parcialmente esterificados con una mezcla de alcoholes lineales y ramificados, respectivamente lineales y cíclicos, estando todos saturados. La invención se refiere además al uso de los copolímeros como depresor del punto de fluidez para petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, preferiblemente como depresor del punto de fluidez para petróleo crudo.

El documento WO 2018/190917 divulga una composición de petróleo que comprende un inhibidor de cera que incluye al menos un copolímero de alfa-olefina-anhídrido modificado en donde la alfa-olefina tiene un grupo hidrocarbilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono y el polímero está (parcialmente) esterificado con alcoholes que contienen un grupo hidrocarbilo que contiene de 12 a 60 átomos de carbono y en donde los alcoholes tienen un número promedio de átomos de carbono en un intervalo de 20 a 32. Las cadenas laterales de éster pueden ser cualquier combinación de grupos alquilo, alquenoilo, alquinoilo o arilo de cadena lineal, cadena ramificada o cíclicos opcionalmente sustituidos. Según la enseñanza del documento WO 2018/190917, la cadena lateral de hidrocarbilo (procedente de la olefina utilizada para sintetizar el copolímero) es más crítica para la estabilidad a baja temperatura mientras que la cadena lateral de éster (procedente de los alcoholes para sintetizar el copolímero) es más crítica para el rendimiento inhibidor de cera de un copolímero de olefina-anhídrido maleico modificado. Por consiguiente, un copolímero de olefina-anhídrido maleico modificado que incluye cadenas laterales de hidrocarbilo relativamente cortas y cadenas laterales de éster relativamente largas puede lograr un equilibrio tanto de buen rendimiento inhibidor de cera como de estabilidad a baja temperatura. El ejemplo 9 del documento WO 2018/190917 divulga un copolímero de dodeceno-anhídrido maleico esterificado con una mezcla de alcoholes lineales C₁₈ a C₃₀ que comprenden un 13 % en moles de alcohol oleílico. Se muestra que este polímero es estable en la prueba de centrífuga fría durante 6 horas a 4 °C como una solución al 15 % en peso en xileno. Sin embargo, a diferencia de otros ejemplos, una solución al 20 % en peso de este polímero falla en la prueba de centrífuga fría.

El documento US 2017/190949 enseña composiciones que incluyen hasta un 20 % en peso de un polímero inhibidor de parafina y un compuesto de éster no polimérico, en donde las composiciones fluyen a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y -40 °C, o de entre aproximadamente -20 °C y -40 °C. Los compuestos de éster no poliméricos son líquidos a 20 °C y presión atmosférica, y tienen puntos de ebullición superiores a 100 °C, en muchos casos superiores a 200 °C. Las composiciones son útiles para inhibir la deposición de parafina durante la recuperación, el refinado, el almacenamiento y el transporte de petróleo en condiciones de campo, en donde los concentrados son bombeables y vertibles, no precipitan y no presentan acumulación de alta presión dentro de recipientes cerrados a temperaturas tan bajas como -40 °C y tan altas como 60 °C.

Sin embargo, los enfoques recientes para el diseño de inhibidores de cera que se dirigen a la manejabilidad de inhibidores de cera, por ejemplo, para aplicaciones en aguas profundas, sacrifican al menos parte del rendimiento inhibidor de cera en favor de la estabilidad a baja temperatura. Por consiguiente, tales aditivos requieren mayores tasas de dosificación que los aditivos convencionales como, por ejemplo, los divulgados en el documento GB 1245879. Esta deficiencia va acompañada de un rendimiento extenuado especialmente en los petróleos crudos cerosos. Petróleos crudos cerosos especialmente problemáticos son aquellos que tienen un contenido de compuestos saturados del 50 % en peso y más y especialmente del 70 % en peso y más, determinándose el contenido de saturados por análisis SARA según la norma IP 469.

Por consiguiente, existe la necesidad de inhibidores de cera con alta eficacia en crudos cerosos y que tengan simultáneamente propiedades favorables a baja temperatura incluidas fluidez a baja temperatura y ninguna segregación de sólidos. Serán adecuados para el tratamiento de una amplia gama de petróleos crudos y especialmente para crudos cerosos con esfuerzos económicamente razonables incluso en localizaciones remotas, incluida la producción de petróleo en aguas profundas. Particularmente, es un objeto de la invención proporcionar copolímeros de α -olefina-anhídrido maleico mejorados para su uso como inhibidor de cera para aceites de hidrocarburos. Su eficacia debe ser aproximada a los inhibidores de cera divulgados en el documento GB 1245879, teniendo al mismo tiempo una reología y estabilidad favorables a bajas temperaturas. Una eficacia mejorada del inhibidor de cera puede permitir lograr una temperatura de punto de fluidez más baja con la misma tasa de dosificación o lograr la temperatura objetivo con una tasa de dosificación más baja, ambas en comparación con los polímeros según el estado de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró que se obtienen inhibidores de cera más eficaces que tienen una temperatura de solidificación más baja y una estabilidad mejorada a bajas temperaturas cuando un copolímero de un ácido

dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y una mezcla de α -olefinas de cadena larga se esterifica con una mezcla de alcoholes grasos esencialmente saturados que tienen de 18 a 24 átomos de carbono y un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono. Tales copolímeros esterificados que tienen cadenas laterales de hidrocarbilo largas y al mismo tiempo cadenas laterales de éster insaturadas presentan tanto un buen rendimiento

5

inhibidor de cera como buenas propiedades a baja temperatura. Son particularmente aplicables como inhibidor de cera para el tratamiento de petróleos crudos cerosos y/o en la producción y el transporte de petróleo en aguas profundas.

En un primer aspecto, la invención proporciona así un inhibidor de cera para aceites de hidrocarburos que comprende un copolímero que tiene unidades estructurales repetitivas derivadas de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado esterificado y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en

10

moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, y

en donde el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado se ha esterificado con una mezcla de alcoholes que comprende

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

15

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de un inhibidor de cera según el primer aspecto de la invención para reducir uno o más del punto de fluidez, la viscosidad, el límite elástico y la deposición de cera de un aceite de hidrocarburo.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un método para reducir uno o más de los siguientes: punto de fluidez, viscosidad, límite elástico y deposición de cera de un aceite de hidrocarburo, comprendiendo el método la adición en dicho aceite de una cantidad eficaz de un inhibidor de cera según el primer aspecto de la invención.

20

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un proceso para fabricar un inhibidor de cera según el primer aspecto de la invención, en donde un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, se copolimerizan en presencia de un iniciador de cadena de radicales y el copolímero se esterifica posteriormente con una mezcla de alcoholes que comprende

25

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un proceso para fabricar un inhibidor de cera según el primer aspecto de la invención, en donde un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido se esterifica con una mezcla de alcoholes que comprende

30

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono,

y en donde el éster se copolimeriza posteriormente con α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, en presencia de un iniciador de cadena de radicales.

35

En un sexto aspecto, la invención proporciona un método para reducir el punto de fluidez y/o la viscosidad de un inhibidor de cera que es un copolímero que tiene unidades estructurales repetitivas esterificadas derivadas de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, en donde, antes de la esterificación del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, su anhídrido y/o el copolímero con un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, del 70 al 97 % en moles del alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono se mezcla con del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono. Para evitar dudas, la esterificación puede tener lugar antes de la polimerización de los monómeros, o después de la polimerización. Si la esterificación tiene lugar antes de la polimerización, un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado esterificado o su anhídrido se polimeriza con la α -olefina. Si la esterificación tiene lugar después de la polimerización, el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido se polimeriza con la α -olefina, y el copolímero así obtenido se esterifica posteriormente.

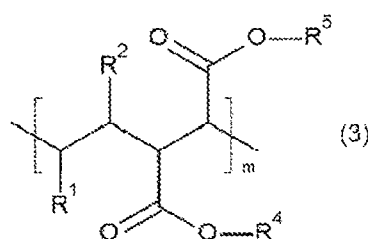
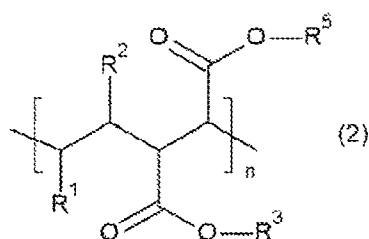
40

45

En un séptimo aspecto, la invención proporciona una composición de petróleo que comprende un aceite de hidrocarburo y una cantidad eficaz de un inhibidor de cera según el primer, cuarto o quinto aspecto de la invención.

50

En una realización preferida, el inhibidor de cera según la invención comprende una o más de las unidades estructurales repetitivas de fórmulas (2) y/o (3)



en donde

uno de R¹ y R² es hidrógeno y el otro se selecciona de grupos alquilo que contienen al menos 16 átomos de carbono y en donde al menos un 3 % en moles de los grupos alquilo tienen 28 o más átomos de carbono,

5 n es un número entero que va de 2 a 98

m es un número entero que va de 2 a 98,

n + m es un número entero de 5 y 100,

R³ es un grupo alquilo que tiene de 18 a 24 átomos de carbono,

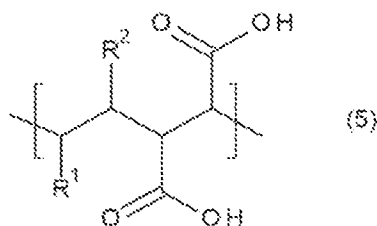
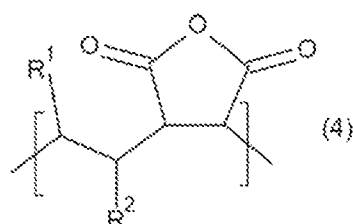
R⁴ es un grupo alquenoilo que tiene de 16 a 24 átomos de carbono, y

10 R⁵ se selecciona de hidrógeno, R³ y R⁴,

en donde la porción molar de los grupos R⁴ con respecto a la suma de los grupos R³ y R⁴ es de entre el 3 y el 30 % en moles y la porción molar de los grupos R³ con respecto a la suma de los grupos R³ y R⁴ es de entre el 70 y el 97 % en moles.

15 Específicamente, cuando R⁵ es hidrógeno, las fórmulas (2) y (3) representan semiésteres del ácido dicarboxílico. Cuando R⁵ es un grupo alquilo R³ o un grupo alquenoilo R⁴, las fórmulas (2) y (3) representan diésteres (ésteres completos) del ácido dicarboxílico. En las fórmulas (2) y (3), el significado de R⁵ puede ser igual o diferente. En las fórmulas (2) y (3), el significado de R⁵ es independiente del significado de R³ respectivamente R⁴. De manera similar, los significados de R¹ y R² son independientes de los significados de R³, R⁴ y R⁵.

20 Adicionalmente, el inhibidor de cera puede comprender además cantidades menores de unidades estructurales repetitivas de fórmulas (4) y/o (5)



en donde

R¹ y R² tienen los significados indicados anteriormente.

25 En una realización preferida, el contenido de unidades repetitivas según la fórmula (4) que comprenden grupos anhídrido y de unidades repetitivas según la fórmula (5) que comprenden grupos diácido tomados juntos es inferior al 30 % en moles, más preferido entre el 1 y el 20 % en moles, y especialmente preferido entre el 5 y el 15 % en moles, como por ejemplo entre el 1 y el 30 % en moles, o entre el 1 y el 15 % en moles, o entre el 5 y el 30 % en moles, o entre el 5 y el 20 % en moles, basándose en la suma de las unidades estructurales repetitivas (2), (3), (4) y (5). Las unidades según la fórmula (5) pueden formarse cuando está presente agua durante la esterificación y/o se produce una transesterificación entre las unidades de fórmulas (2) y (3).

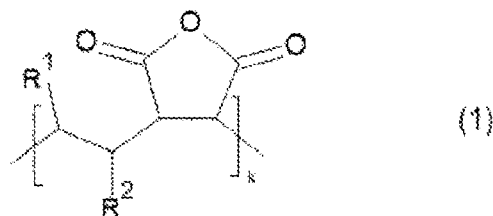
35 Opcionalmente, el copolímero de α -olefina-ácido dicarboxílico insaturado esterificado puede comprender uno o más monómeros copolimerizables adicionales que son diferentes del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, su anhídrido, su éster y las α -olefinas. Los monómeros adicionales opcionales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, alcanosatos de vinilo, compuestos alílicos, vinil éteres, N-vinil-lactamas, N-vinilimidazoles, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, o una mezcla de tales monómeros.

En una realización preferida, en el copolímero según la invención está presente un monómero adicional. En este caso, la proporción del/de los monómero(s) adicional(es) en el copolímero de α -olefina-ácido carboxílico insaturado esterificado es preferiblemente del 0,1 al 30 % en moles, más preferiblemente del 0,5 al 20 % en moles y especialmente preferido del 1 al 10 % en moles, como por ejemplo del 0,1 al 20 % en moles, o del 0,1 al 10 % en moles, o del 0,5 al 30 % en moles, o del 0,5 al 10 % en moles, o del 1 al 30 % en moles, o del 1 al 20 % en moles con respecto al contenido de α -olefina, ácido dicarboxílico insaturado esterificado y el/los monómero(s) adicional(es) en el inhibidor de cera.

En una realización preferida, el inhibidor de cera según la invención es un copolímero de bajo a medio peso molecular. Puede prepararse mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante polimerización en masa o polimerización en disolución con iniciación por radicales libres. Por ejemplo, el copolímero de α -olefina-ácido carboxílico insaturado esterificado puede fabricarse mediante copolimerización por radicales libres de una mezcla de las α -olefinas y un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido, seguido de esterificación con una mezcla de los alcoholes (i) y (ii). De manera similar, puede fabricarse mediante copolimerización por radicales libres de una mezcla de las α -olefinas con un éster del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido con una mezcla de los alcoholes (i) y (ii).

Los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados preferidos y sus anhídridos en los diferentes aspectos de la invención son ácido maleico, ácido fumárico y anhídrido maleico. Se prefiere especialmente el anhídrido maleico.

En el contexto de esta invención, los copolímeros de anhídrido maleico con α -olefinas pueden abreviarse como "copolímeros de MAO". Este término abarca polímeros que comprenden unidades estructurales repetitivas de fórmula (1)



en donde

uno de R^1 y R^2 es hidrógeno y el otro se selecciona de grupos alquilo que contienen al menos 16 átomos de carbono y en donde al menos un 3 % en moles de los grupos alquilo tienen 28 o más átomos de carbono, y

k es un número entero que va de 5 a 100.

Por consiguiente, el término "copolímeros de MAO esterificados" se refiere a polímeros que comprenden unidades estructurales repetitivas de fórmulas (2) y (3). Los copolímeros de MAO esterificados incluyen

I) copolímeros fabricados por esterificación de un copolímero de MAO que comprende unidades estructurales repetitivas de fórmula (1) con una mezcla de alcoholes que comprende

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono,

así como también

II) copolímeros obtenidos mediante esterificación de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado con una mezcla de alcoholes que comprende

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono,

y la posterior copolimerización del éster con α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono y en donde al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono.

El término alfa-olefina (o α -olefina, 1-olefina) se refiere a alquenos lineales que tienen un doble enlace C=C en la posición 1 que a menudo también se denomina posición alfa (α). Las α -olefinas preferidas pueden tener un número par o impar de átomos de carbono. Los ejemplos representativos no limitativos de α -olefinas adecuadas incluyen 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-heneicoseno, 1-docoseno, 1-tricoseno, 1-tetracoseno, 1-pentacoseno, 1-hexacoseno, 1-octacoseno, 1-triaconteno, 1-dotriaconteno, 1-tetratriaconteno, 1-hexatriaconteno, 1-octatriaconteno, 1-tetraconteno, 1-dotetraconteno, 1-tetratetraconteno, 1-hexatetraconteno, 1-octatetraconteno, y sus mezclas.

En una realización preferida, el inhibidor de cera según los diversos aspectos de la invención es un copolímero esterificado de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido con una mezcla de α -olefinas en donde

las α -olefinas tienen de 18 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente de 20 a 42 átomos de carbono como por ejemplo de 18 a 42, o de 20 a 50 átomos de carbono, y en donde al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen al menos 30 átomos de carbono como por ejemplo de 30 a 50 o de 30 a 42 átomos de carbono.

En una realización preferida, la mezcla de α -olefinas comprende del 4 al 60 % en moles, más preferiblemente del 7 al 40 % en moles y especialmente preferido del 8 al 30 % en moles como por ejemplo del 3 al 60 % en moles, o del 3 al 40 % en moles, o del 3 al 30 % en moles, o del 4 al 40 % en moles, o del 4 al 30 % en moles, o del 7 al 60 % en moles, o del 7 al 30 % en moles, o del 8 al 60 % en moles, o del 8 al 40 % en moles de α -olefinas que tienen 30 y más átomos de carbono. En una realización preferida adicional, el contenido de α -olefinas que tienen más de 50 átomos de carbono es preferiblemente inferior al 3 % en moles y más preferiblemente inferior al 1 % en moles de la mezcla de α -olefinas y especialmente preferido la mezcla de α -olefinas está esencialmente desprovista de α -olefinas que tienen más de 50 átomos de carbono.

Las mezclas de α -olefinas preferidas comprenden como máximo el 10 % en moles, más preferido como máximo el 5 % en moles y especialmente preferido como máximo el 3 % en moles de α -olefinas que tienen menos de 18 átomos de carbono. A menudo, las α -olefinas superiores disponibles comercialmente y especialmente las mezclas de α -olefinas superiores contienen olefinas ramificadas, olefinas internas, parafinas y otros componentes. Como no se copolimerizan en las condiciones de reacción dadas, su contenido no se considera en el cálculo del contenido de α -olefina.

Un copolímero de MAO como producto intermedio para la producción del inhibidor de cera según la invención puede fabricarse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros de α -olefina con anhídrido maleico en presencia de un iniciador de cadena de radicales. Como la copolimerización iniciada por radicales libres de anhídrido maleico y α -olefinas da como resultado copolímeros esencialmente alternos, los monómeros se hacen reaccionar preferiblemente en una relación esencialmente equimolar. Pueden conseguir contenidos más altos de anhídrido maleico, por ejemplo, injertando anhídrido maleico adicional en el copolímero alternante una vez formado. Por consiguiente, en una realización preferida, la α -olefina se copolimeriza con de 0,2 a 2,0 equivalentes molares, más preferiblemente con de 0,6 a 1,5 equivalentes molares y especialmente preferido con de 0,8 a 1,3 equivalentes molares de anhídrido maleico, como por ejemplo con de 0,2 a 1,5 equivalentes molares, o con de 0,2 a 1,3 equivalentes molares, o con de 0,6 a 2,0 equivalentes molares, o de 0,6 a 1,3 equivalentes molares, o con de 0,8 a 2,0 equivalentes molares, o con de 0,8 a 1,5 equivalentes molares de anhídrido maleico. Un exceso de cualquiera de los monómeros sin reaccionar puede eliminarse del polímero, por ejemplo, por destilación. A menudo se ha demostrado que es ventajoso dejar monómeros sin reaccionar como por ejemplo α -olefinas sin reaccionar en el copolímero de anhídrido maleico- α -olefina.

La copolimerización de anhídrido maleico con la mezcla de olefinas puede lograrse calentando una mezcla de los comonómeros a una temperatura de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 80 °C a 120 °C, como por ejemplo de entre 50 y 120 °C, o entre 80 y 150 °C, y la adición de un iniciador de polimerización por radicales libres tal como un peróxido de dialquilo, un peróxido de diácilo, un hidroperóxido, un peroxi éster, un peroxicetal, un peroxidicarbonato, un perácido o un iniciador azo, como por ejemplo peróxido de di-terc-amilo, hidroperóxido de terc-butilo, azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de dibenzoilo (DBPO), peroxibenzoato de terc-butilo, peroxihexanoato de terc-butilo-3,5,5-trimetilo (TBPIN), peróxido de di-terc-butilo (DTBPO), peróxido de dicumilo o cualquier mezcla de los mismos. Otros iniciadores de radicales libres útiles en el contexto de la presente invención los conocen los expertos en la técnica con el fin de formar un copolímero con el peso molecular deseado. La adición de iniciador puede llevarse a cabo en una o varias porciones o de manera continua, por ejemplo, durante un intervalo de tiempo de, por ejemplo, 5 minutos a 6 horas. En una realización preferida, la α -olefina y opcionalmente parte del anhídrido maleico se cargan en un recipiente de reacción y el resto del anhídrido maleico se añade al recipiente durante un intervalo de tiempo de 5 minutos a 6 horas en porciones o de manera continua. En una realización preferida, el resto del anhídrido maleico se añade durante esencialmente el mismo intervalo de tiempo que el iniciador.

En una realización preferida, la polimerización se realiza en presencia de un disolvente. Los disolventes preferidos son disolventes orgánicos apróticos tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos. Los hidrocarburos pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados o mezclas de los mismos. Estos pueden ser parafínicos o nafténicos, es decir, hidrocarburos lineales o cíclicos saturados. Los hidrocarburos también pueden ser hidrocarburos aromáticos o mezclas de los mismos como por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno, naftaleno y mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos. Las mezclas técnicas de disolventes aromáticos están disponibles comercialmente, por ejemplo, de las series Shellsol® A o Solvesso®. En una realización preferida, la polimerización se realiza en presencia de un hidrocarburo alifático y/o aromático que tiene un punto de ebullición de al menos 175 °C y un punto de inflamación de al menos 60 °C. Preferiblemente, la cantidad de disolvente, si está presente, está entre el 5 y el 60 % en peso, más preferiblemente entre el 10 y el 50 % en peso y especialmente preferido entre el 20 y el 40 % en peso, como por ejemplo entre el 5 y el 50 % en peso, entre el 5 y el 40 % en peso, entre el 10 y el 60 % en peso, entre el 10 y el 40 % en peso, entre el 20 y el 60 % en peso o entre el 20 y el 50 % en peso, con respecto a la suma de monómeros, disolvente y cualquier compuesto auxiliar adicional añadido al lote.

Preferiblemente, el producto polimérico de adición resultante tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 2.000 a 50.000 Dalton, o de aproximadamente 3.000 a 40.000 Dalton o preferiblemente de aproximadamente 5.000 a 30.000 Dalton, según se determina por cromatografía de permeación en gel en THF frente

a patrones de poli(estireno).

En una realización preferida, el inhibidor de cera según la invención es un copolímero de MAO como se ha descrito anteriormente que se ha esterificado con una mezcla de alcoholes que comprende del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado (i) que tiene la fórmula general (6)

5 R^3-OH (6)

en donde

R^3 es un grupo alquilo que tiene de 18 a 24 átomos de carbono,

y del 3 al 30 % en moles de un alcohol graso insaturado (ii) que tiene la fórmula general (7)

R^4-OH (7)

10 en donde

R^4 en un grupo alquileo que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

En una realización preferida, la mezcla de alcoholes (i) y (ii) comprende del 75 al 95 % en moles de un alcohol graso saturado (i) que tiene de 18 a 24 átomos de carbono y del 5 al 25 % en moles de un alcohol insaturado (ii) que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

15 La mezcla de alcoholes usada para la esterificación del copolímero de MAO (1) puede comprender una cantidad menor de alcoholes que tienen cadenas de alquilo respectivamente alqueniolo más largas y/o más cortas. En una realización preferida, la mezcla de alcoholes contiene menos del 15 % en moles, más preferiblemente menos del 10 % en moles y especialmente preferido menos del 5 % en moles de alcoholes que tienen 26 o más átomos de carbono. En una
20 realización preferida adicional, la mezcla de alcoholes usada para la esterificación del copolímero de MAO contiene menos del 7 % en moles y más preferiblemente menos del 5 % en moles y especialmente preferido menos del 3 % en moles de alcoholes saturados que tienen 28 o más átomos de carbono. En una realización preferida adicional, la mezcla de alcoholes contiene menos de 15 % en moles, más preferiblemente menos de 10 % en moles y especialmente preferido menos del 5 % en moles de alcoholes que tienen menos de 18 átomos de carbono. En una
25 realización específicamente preferida, la mezcla de alcoholes contiene menos del 15 % en moles, más preferido menos del 10 % en moles y especialmente preferido menos del 5 % en moles de alcoholes que tienen 26 o más átomos de carbono y menos del 15 % en moles, más preferido menos del 10 % en moles y especialmente preferido menos del 5 % en moles de alcoholes saturados que tienen menos de 18 átomos de carbono.

Los alcoholes grasos saturados (i) preferidos para la esterificación del copolímero de MAO son alcoholes primarios. Sus radicales alquilo R^3 son preferiblemente lineales o al menos sustancialmente lineales. sustancialmente lineal significa que
30 al menos el 95 % en moles y especialmente al menos el 99 % en moles de los restos alquilo R^3 son lineales. Los alcoholes grasos saturados preferidos incluyen 1-octadecanol, 1-eicosanol, 1-docosanol, 1-tetracosanol y sus mezclas. Pueden ser de origen natural o sintético. Se prefieren especialmente mezclas de alcoholes grasos a partir de grasas y aceites como, por ejemplo, alcohol behenílico preparado a partir de aceite de colza o aceite de mostaza.

Los alcoholes grasos insaturados (ii) preferidos para la esterificación del copolímero de MAO son alcoholes primarios. Preferiblemente, el grupo alquileo R^4 tiene de 16 a 20 átomos de carbono. El grupo alquileo R^4 puede contener uno o más como por ejemplo 2 o 3 dobles enlaces $C=C$. Preferiblemente, R^4 contiene un doble enlace $C=C$. Los radicales alquileo R^4 son preferiblemente lineales o al menos sustancialmente lineales. Sustancialmente lineal significa que al
35 menos el 95 % en moles y especialmente al menos el 99 % en moles de los radicales alquilo R^4 son lineales. Ejemplos de alcoholes grasos insaturados preferidos son alcohol miristoleílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol eleoestearílico, alcohol erucílico y sus mezclas. Se prefiere especialmente el alcohol oleílico.

En una realización preferida, el copolímero de MAO se esterifica con de 0,6 a 2,2 moles y más preferiblemente con de 0,8 a 2,0 moles como, por ejemplo, con de 0,6 a 2,0 moles, o con de 0,8 a 2,2 moles de la mezcla de alcoholes grasos que comprende alcohol graso saturado (i) y alcohol graso insaturado (ii) por mol de anhídrido maleico polimerizado. Se prefieren especialmente ésteres parciales en donde sólo parte de los grupos ácido carboxílico derivados de ácido
45 maleico están esterificados. En esta realización, la esterificación se realiza preferiblemente con de 0,6 a 1,5 moles y preferiblemente con de 0,8 a 1,2 moles como por ejemplo con de 0,6 a 1,2 moles, o con de 0,8 a 1,5 moles de mezcla de alcoholes grasos por mol de anhídrido maleico polimerizado. Los ésteres parciales preferidos tienen un índice de acidez de 30 a 100 mg de KOH/g y especialmente preferido de 35 a 80 mg de KOH/g, determinado por valoración no acuosa de la muestra disuelta en una mezcla de xileno/2-propanol (1/1) con KOH etanólico.

50 La esterificación del copolímero de MAO puede realizarse mediante procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, pueden prepararse semiesteres calentando el copolímero de MAO y la mezcla de alcoholes que comprende (i) y (ii) a una temperatura de 40 a 120 °C y preferiblemente de 60 °C a 100 °C durante de 0,5 a 24 horas. A menudo, la presencia de un catalizador ácido ha demostrado ser ventajosa. La presencia de un catalizador es especialmente ventajosa cuando se pretende una esterificación completa o al menos casi completa. Los

catalizadores de ácido preferidos incluyen ácidos de Lewis, ácidos de Bronsted (incluido ácido fosfórico), ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos sustancialmente no volátiles y sus ésteres parciales, y heteropoliácidos. Los catalizadores de esterificación particularmente adecuados incluyen ácidos alquil, aril o alquilarilsulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido dodecilbencenosulfónico. Los ácidos adecuados también pueden incluir cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido dicloroacético, ácido clorhídrico, ácido yódico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético, ácido oxálico, cloruro estánnico, tetraisopropóxido de titanio, óxido de dibutilestaño y ácido tricloroacético. De manera similar, las resinas de intercambio iónico orgánicas e inorgánicas ácidas han demostrado catalizar la esterificación.

En una realización preferida, la esterificación se realiza en presencia de un disolvente. Los disolventes preferidos son disolventes orgánicos apróticos tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos. Los hidrocarburos pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados o mezclas de los mismos. Estos pueden ser hidrocarburos parafínicos o nafténicos, es decir, cíclicos saturados. Los hidrocarburos también pueden ser hidrocarburos aromáticos o mezclas de los mismos como por ejemplo tolueno, xileno, naftaleno y mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos. Las mezclas técnicas de disolventes aromáticos están disponibles comercialmente, por ejemplo, de las series Shellsol® A o Solvesso®. En una realización preferida, el disolvente tiene un punto de ebullición de al menos 175 °C y un punto de inflamación de al menos 60 °C. Preferiblemente, la cantidad de disolvente, si está presente, es del 5 al 60 % en peso, más preferiblemente del 10 al 50 % en peso y especialmente preferido del 20 al 40 % en peso como, por ejemplo, del 5 al 50 % en peso, del 5 al 40 % en peso, del 10 al 60 % en peso, del 10 al 40 % en peso, del 20 al 60 % en peso o del 20 al 50 % en peso, con respecto a la suma de copolímero de MAO, alcoholes grasos, disolvente y cualquier compuesto auxiliar adicional añadido al lote de reacción. El disolvente usado en la etapa de esterificación puede ser el mismo que el disolvente usado para la polimerización anterior, o puede ser diferente. La esterificación completa ($R^5 = R^3$ y/o R^4) requiere la eliminación del agua de reacción que puede lograrse, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica con un disolvente orgánico alifático o aromático o extrayendo el agua de reacción con una purga de nitrógeno a, por ejemplo, 150 °C de disolventes de alto punto de ebullición. Los ésteres completos preferidos tienen un índice de acidez inferior a 30 mg de KOH/g y especialmente preferido inferior a 20 mg de KOH/g.

En una realización preferida adicional, el inhibidor de cera según los diversos aspectos de la invención puede fabricarse mediante esterificación de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido con una mezcla de alcoholes (i) y (ii) antes de su polimerización con la mezcla de α -olefinas. En esta realización, los ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, olefinas, alcoholes y sus proporciones molares preferidos así como las condiciones de reacción para la polimerización y esterificación son los mismos que se han descrito anteriormente para la secuencia de reacción inversa.

En el uso según el segundo aspecto de la invención y el método según el tercer aspecto de la invención, el copolímero de MAO esterificado puede aplicarse como tal. Sin embargo, para facilitar la manipulación, se prefieren formulaciones del copolímero de MAO esterificado en un disolvente orgánico. Los disolventes preferidos son aquellos que permiten una dispersión homogénea y especialmente una disolución homogénea del copolímero de MAO esterificado al menos a temperaturas por encima del punto de fluidez de la formulación. Los disolventes orgánicos preferidos se seleccionan de hidrocarburos aromáticos de alquilo, hidrocarburos alifáticos saturados, alcoholes alifáticos saturados y cualquier mezcla de los mismos. Los 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 tales disolventes.

Un primer grupo de disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos de alquilo. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos de alquilo preferidos son tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno, naftaleno y sus mezclas. Un segundo grupo de disolventes preferidos son hidrocarburos alifáticos saturados. Estos pueden ser hidrocarburos parafínicos o nafténicos, es decir, hidrocarburos lineales o cíclicos saturados. Los ejemplos de hidrocarburos alifáticos saturados preferidos incluyen decano, n-undecano, n-dodecano, tetralina, decalina y sus mezclas. Se prefieren especialmente mezclas técnicas de disolventes tales como calidades Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, Solvesso®, nafta disolvente y/o queroseno. En una realización preferida, el disolvente orgánico 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 de alquilo.

Un grupo adicional de disolventes preferidos son 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 iso-tridecanol. 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 calidad técnica de diferentes ésteres alifáticos están disponibles comercialmente. En una realización adicional de la invención, se prefiere usar ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, ésteres dialquílicos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, como ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo.

Las formulaciones preferidas contienen del 10 al 99 % en peso, más preferiblemente del 25 al 95 % en peso y especialmente preferido del 50 al 90 % en peso como por ejemplo del 10 al 95 % en peso, o del 10 al 90 % en peso, o del 25 al 99 % en peso, o del 25 al 90 % en peso, o del 50 al 99 % en peso, o del 50 al 95 % en peso de un disolvente orgánico respectivamente una mezcla de disolventes orgánicos.

En una realización preferida, las formulaciones del copolímero de MAO esterificado según la invención pueden comprender uno o más componentes adicionales que incluyen, pero no se limitan a, un antioxidante, un inhibidor de la corrosión, un inhibidor de asfalteno, un inhibidor de cera adicional que difiere en su naturaleza química de las composiciones de polímero de la invención, un dispersante de cera, un inhibidor de incrustaciones, un emulsionante, un dispersante, un rompedor de emulsiones, un inhibidor de hidratos de gas, un biocida, un modificador del pH y un tensioactivo. Los tensioactivos especialmente preferidos son tensioactivos aniónicos como, por ejemplo, ácidos sulfónicos orgánicos que incluyen, pero no se limitan a, ácido para-toluenosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico. Estos componentes adicionales pueden estar presentes en el 0 al 10 por ciento en peso cada uno, pero no más del 80 por ciento en peso en total, basándose en el peso total de la composición.

Preferiblemente, la concentración del copolímero de MAO esterificado en las formulaciones es del 1 al 90 % en peso, más preferiblemente del 5 al 75 % en peso y especialmente preferido del 10 al 50% en peso, como por ejemplo del 1 al 75 % en peso, o del 1 al 75 % en peso, o del 5 al 90 % en peso, o del 5 al 50 % en peso, o del 10 al 90 % en peso, o del 10 al 75 % en peso, basándose en la suma de todos los componentes contenidos en la formulación.

El inhibidor de cera según la presente invención y sus formulaciones tienen propiedades superiores de flujo y estabilidad a baja temperatura, incluida una alta resistencia contra la gelificación y precipitación, emparejadas con un excelente rendimiento inhibidor de cera en aceites de hidrocarburos. Su rendimiento inhibidor de cera en aceites de hidrocarburos conduce a la reducción de uno o más del punto de fluidez, la viscosidad, el límite elástico y/o la deposición de cera del aceite. Son especialmente adecuados para mejorar el punto de fluidez, la viscosidad, el límite elástico y/o la deposición de cera de los petróleos crudos y los productos producidos a partir de los mismos, por ejemplo, petróleos de calefacción, aceites lubricantes, petróleos de búnker, aceites residuales y aceites minerales que contienen un aceite residual. El término petróleo crudo incluye todos los aceites de hidrocarburos producidos por un pozo petrolífero, incluidos el condensado de gas y el betún. Por consiguiente, el inhibidor de cera puede usarse como aditivo en la producción y transporte de aceites de hidrocarburos para mejorar las propiedades a baja temperatura del aceite. El inhibidor de cera es particularmente eficaz como inhibidor de cera para petróleos crudos cerosos que tienen un contenido de compuestos saturados superior al 50 % y a menudo superior al 70 % según el análisis SARA. Con su rendimiento equilibrado y sus propiedades de flujo a baja temperatura, este inhibidor de cera es muy adecuado para su aplicación en condiciones de temperatura y presión encontradas en operaciones en aguas profundas.

Normalmente, los aceites de hidrocarburos aditivados contienen de 50 a 10.000 ppm y preferiblemente de 100 a 5.000 ppm, como por ejemplo de 50 a 5.000 ppm, o de 100 a 10.000 del inhibidor de cera según la invención.

Preferiblemente, el inhibidor de cera según la invención se añade al aceite de hidrocarburo en una cantidad del 0,005 % en peso al 1,0 % en peso, y preferiblemente en una cantidad del 0,01 % al 0,50 % en peso como, por ejemplo, del 0,005 al 0,50 % en peso, o del 0,01 al 1,0 % en peso con el fin de reducir eficazmente el punto de fluidez, la viscosidad y/o el límite elástico del aceite de hidrocarburo y/o para inhibir la deposición de cera. Preferiblemente, el inhibidor de cera se añade al aceite de hidrocarburo antes de que haya comenzado la precipitación de ceras, es decir, a una temperatura por encima de la temperatura de aparición de cera. La temperatura de aparición de cera puede determinarse, por ejemplo, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El punto de adición del inhibidor de cera al petróleo crudo lo elige adecuadamente el experto en la técnica. La adición puede tener lugar, por ejemplo, en la formación, en el pozo, en la cabeza de pozo o a una tubería.

En una realización, el inhibidor de cera o una formulación del mismo se inyecta en una tubería de petróleo crudo. La inyección tiene lugar preferiblemente en el campo petrolífero, es decir, al inicio de la tubería de petróleo crudo, pero la inyección puede, por supuesto, también efectuarse en otro sitio. Por ejemplo, la tubería puede ser una que se dirige a tierra desde una plataforma marina. El inhibidor de cera puede evitar el bloqueo de la tubería cuando el petróleo crudo se enfría durante el transporte en la tubería. Este riesgo es naturalmente pronunciado en particular cuando la tubería está en un entorno frío, por ejemplo, en un entorno de aguas profundas o un entorno ártico.

En una realización adicional de la invención, el inhibidor de cera o una formulación del mismo se inyecta en un pozo de producción. En una realización, el pozo de producción puede ser un pozo de producción marino. La inyección puede tener lugar, por ejemplo, en el sitio donde el petróleo fluye fuera de la formación al pozo de producción. De esta manera, puede evitarse la solidificación del petróleo crudo en el pozo de producción y en tuberías de transporte aguas abajo, un aumento excesivo de la viscosidad del mismo y la constricción de las secciones transversales de las tuberías por depósitos de parafina.

En una realización específicamente preferida, las formulaciones del inhibidor de cera según la invención se han aplicado con éxito en aplicaciones en aguas profundas donde la inyección en el pozo o en la cabeza de pozo se realiza por medio de un umbilical. En la industria del petróleo y del gas, umbilical se refiere a las conexiones usadas en alta mar entre el equipo submarino y las plataformas o las unidades de producción flotantes y permite el control desde la superficie. Esto permite, además de otras, la inyección química por medio de una cuerda flexible directamente en el pozo. Sin embargo, con el desarrollo de la exploración y producción en alta mar, especialmente en alta mar profunda, los umbilicales están haciéndose más largos hasta alcanzar varios kilómetros. Siendo la temperatura baja y la presión alta, tal aplicación requiere una estabilidad mejorada de los aditivos contra la gelificación y la precipitación para evitar el taponamiento del umbilical.

Ejemplos

Los reactivos y disolventes usados para la preparación de los inhibidores de cera (WI) se caracterizan en las tablas 1a, 1b y 1c. Todos eran de calidad técnica si no se indica lo contrario. La composición de α -olefinas y alcoholes grasos se determinó mediante GC. Los contenidos obtenidos de α -olefinas o alcoholes grasos en % en peso se convirtieron en % molar multiplicando el contenido de componentes individuales en la muestra por su peso molecular y relacionando su contenido molar con la suma de los contenidos de todas las α -olefinas o alcoholes grasos en la muestra.

Los pesos moleculares de los copolímeros de MAO intermedios se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel en THF frente a patrones de poli(estireno). La polidispersidad PDI se determina por el cociente M_w/M_n .

Los índices de acidez de los copolímeros de MAO intermedios, así como los índices de acidez de los inhibidores de cera esterificados, se determinaron mediante valoración potenciométrica de los productos de reacción tras dilución adicional con mezcla de xileno/2-propanol = 1/1 (v/v). Por lo tanto, se pesó una alícuota del lote de reacción en un vaso de precipitados de 150 ml y se disolvió con aproximadamente 80 ml de mezcla de xileno/2-propanol = 1/1 (v/v). En un titroprocesador automatizado (Metrohm Titrando 907) equipado con un electrodo para titulaciones ácido/base no acuosas (Metrohm n.º 6.0203.300), se tituló esta solución con solución volumétrica de hidróxido de potasio en etanol, $c = 0,1$ mol/l hasta el punto de equivalencia.

La materia seca de copolímeros de MAO e inhibidores de cera se determinó secando las soluciones de polímero en un horno de vacío, por lo que la materia seca es la parte de la solución sometida a prueba en porcentaje en peso que permanece en el plato de secado después del secado durante 4 horas a 170 °C y 20 mbar.

Los puntos de fluidez se midieron según la norma ISO 3016.

Todos los valores porcentuales se dan en porcentaje en peso a menos que se especifique lo contrario.

Tabla 1a: Composición de alfa-olefinas (AO) usadas como materias primas (componentes principales; % en moles)

Olefina	AO1	AO2	AO3	AO4
$\leq C_{18}H_{36}$	1,2			
$C_{20}H_{40}$	44,1	45,0		
$C_{22}H_{44}$	34,2	26,2		
$C_{24}H_{48}$	19,5	14,9		
$C_{26}H_{52}$	0,9	5,5		0,1
$C_{28}H_{56}$		3,3	5,9	9,8
$C_{30}H_{60}$		2,1	28,0	25,4
$C_{32}H_{64}$		1,2	20,8	18,5
$C_{34}H_{68}$		0,7	14,3	13,1
$C_{36}H_{72}$		0,5	9,7	9,4
$C_{38}H_{76}$		0,3	6,7	6,6
$C_{40}H_{80}$		0,2	4,8	4,7
$C_{42}H_{84}$		0,1	3,3	3,3
$C_{44}H_{88}$		0,1	2,3	2,3
$C_{46}H_{92}$			1,5	1,6
$C_{48}H_{96}$			1,0	3,3
$C_{50}H_{100}$			0,7	1,2
$C_{52}H_{104}$			0,4	0,9
$C_{54}H_{108}$			0,3	0,6
$C_{56}H_{112}$			0,2	0,4
$C_{58}H_{116}$			0,1	0,2
$C_{60}H_{120}$			0,1	0,1
$C_{62}H_{124}$			0,04	0,1
$C_{64}H_{128}$			0,03	0,1

Olefina	AO1	AO2	AO3	AO4
$C_{66}H_{132}$			0,02	0,1
$\Sigma(C_{30+})$	0,0	5,2	94,1	90,0
PM promedio	301,2 g/mol	312 g/mol	477 g/mol	481 g/mol

Tabla 1b: Composición de alcoholes grasos saturados (LA) usados (% en moles)

	LA1	LA2	LA3	LA4	LA5
$C_{16}H_{33}-OH$	98			26,2	55,6
$C_{18}H_{37}-OH$		7,1		33,0	4,1
$C_{20}H_{41}-OH$		14,1		30,7	6,2
$C_{22}H_{45}-OH$		78,5		7,7	34,0
$C_{24}H_{49}-OH$		0,2	11,9	2,4	0,1
$C_{26}H_{53}-OH$			35,0		
$C_{28}H_{57}-OH$			8,1		
$C_{30}H_{61}-OH$			21,2		
$C_{32}H_{65}-OH$			12,1		
$C_{34}H_{69}-OH$			6,6		
$C_{36}H_{73}-OH$			3,5		
$C_{38}H_{77}-OH$			1,6		
PM promedio	271 g/mol	260 g/mol	390 g/mol	259 g/mol	262 g/mol

Tabla 1c: Caracterización de materias primas adicionales usadas

AO5	Una mezcla del 99,9 % en moles de 1-dodeceno y el 0,1 % en moles de 1-tetradeceno
OA1	Alcohol oleílico que contiene como componentes principales Alcohol oleílico 76 % en peso (75,3 % en moles) Alcohol miristílico 4 % en peso (5,0 % en moles) Alcohol cetílico 18 % en peso (19,7 % en moles) Peso molecular medio de aproximadamente 260 g/mol
OA2	Alcohol oleílico, calidad analítica, 98 %, Mw = 268,5 g/mol
Ciclohexanol	Ciclohexanol, calidad analítica
2-EH	2-etilhexanol, calidad analítica
ISOVOL® 32	Tetradeciloctadecanol (alcohol de Guerbet C_{32}) obtenido de Sasol
Solvesso 100D	Fluido aromático producido a partir de materias primas a base de petróleo que tienen un contenido aromático de al menos el 99 %. Está compuesto principalmente por dialquil y trialquilbencenos C_9 , C_{10} (de Shell).
Aromatic 150	Nafta aromática de alto punto de inflamación (63 °C), producida a partir de materias primas a base de petróleo. Consiste esencialmente en hidrocarburos aromáticos C_{10} (de Exxon).
Xileno	Mezcla de isómeros de xileno, incluido etilbenceno
p-Tss	Ácido para-toluenosulfónico
DTBP	Peróxido de di-terc-butilo
MSA	Ácido metanosulfónico
MAH	Anhídrido maleico
DDBSA	Ácido dedecilbencenosulfónico

Método general para la preparación de copolímeros de anhídrido maleico- α -olefina MAO 1 a MAO 11:

Un reactor de vidrio de cinco bocas de 1 l equipado con agitador superior, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, termopar, baño de calentamiento y bomba peristáltica, se cargó con anhídrido maleico, las α -olefinas y el disolvente en las relaciones dadas en la tabla 2, en donde la proporción de disolvente en el lote de reacción era del 40 % en peso, si no se indica lo contrario. La mezcla se calentó hasta 135 °C y se volvió inerte enjuagando con 100 l/h de purga subsuperficial de nitrógeno durante 30 minutos mientras se calentaba. Después de alcanzar la temperatura objetivo, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 10 l/h y se aplicó por encima de la superficie de la mezcla de reacción. Se dosificó continuamente peróxido de di-terc-butilo durante cuatro horas, mediante lo cual se mantuvo la temperatura a de 135 °C a 140 °C. Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 137 ± 3 °C durante tres horas adicionales. En la tabla 2 se proporcionan detalles adicionales para la síntesis de los polímeros de MAO 1 a 11. Las proporciones molares de las α -olefinas usadas para la síntesis de MAO 1 a 11 y los contenidos resultantes de α -olefinas que tienen 30 o más átomos de carbono se proporcionan en la tabla 3 junto con propiedades seleccionadas de los copolímeros de MAO 1 a 11 así producidos.

Tabla 2: Síntesis de copolímeros de MAO (MAO 1 a MAO 11)

MAO	MAH	α -Olefina (I)		α -Olefina (II)		DTBP	Disolvente
	[mol]	Calidad	[mol]	Calidad	[mol]	[mol]	
1	1,43	AO1	0,57	AO3	0,42	0,046	Solvesso 100D
2	1,43	AO2	0,57	AO3	0,66	0,046	Solvesso 100D
3	1,43	AO1	0,57	AO4	0,66	0,046	Xileno
4	0,56	AO2	0,40	AO3	0,26	0,019	Solvesso 100D
5	0,56	AO2	0,28	AO3	0,20	0,018	Solvesso 100D
6	0,56	AO2	0,33	AO3	0,15	0,018	Solvesso 100D
7	0,56	AO2	0,38	AO3	0,10	0,018	Aromático 150
8	0,56	AO2	0,43	AO3	0,09	0,018	Solvesso 100D
9	0,56	AO2	0,48	-	-	0,018	Solvesso 100D
10 (comp.)	1,43	AO1	1,43	-	-	0,029	-
11 (comp.)	0,67	AO5	0,72	-	-	0,034*	Aromatic 150 (25 % en peso)

MAO 10 es un ejemplo comparativo según el documento WO 2017/089212, copolímero 1 (polimerizado en sustancia)

MAO 11 es un ejemplo comparativo según el documento WO 2018/190917, experimento 9 (polimerizado en Aromatic 150).

* El iniciador usado en este caso es peróxido de dicumilo.

Tabla 3: Cálculo de la proporción de α -olefinas que tienen 30 y más átomos de carbono y propiedades seleccionadas de copolímeros de MAO MAO 1 a MAO 11

MAO	α -Olefinas					Copolímero		
	α -Olefina (I)		α -Olefina (II)		α -Olefinas $\geq C_{30}$	Índice de acidez	GPC	
	% en moles	Calidad	% en moles	Calidad	[% en moles]	[mg de KOH/g]	Mw [Da]	PDI
1	57,6	AO1	42,4	AO3	39,9	147	11.000	1,95
2	46,3	AO1	53,7	AO3	50,5	148	10.800	1,93
3	46,3	AO1	53,7	AO4	50,5	146	13.800	2,16
4	60,6	AO2	39,4	AO3	40,2	133	10.860	1,63
6	68,8	AO2	31,3	AO3	33,0	140	8.650	1,56
8	82,7	AO2	17,3	AO3	20,6	129	7.300	1,69
9	100,0	AO2	0,0	-	5,2	149	6.400	1,65
10 (comp.)	100,0	AO1	0,0	-	-	214	10.800	2,23
11 (comp.)	100,0	AO5	0,0	-	-	223	5.200	2,41

Método general para la preparación de inhibidores de cera WI 1 a WI 40 por esterificación de copolímeros de anhídrido maleico- α -olefina MAO 1 a MAO 11:

5 Un reactor de vidrio de cinco bocas equipado con agitador superior, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, termopar y baño de calentamiento, se cargó con parte del copolímero de MAO obtenido de la reacción de polimerización junto con la mezcla de alcoholes como se especifica en la tabla 4, junto con disolvente (Solvesso 100D, Aromatic 150 o xileno, todos al 55 % en peso del lote de reacción) y catalizador ácido (ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico).

Para la fabricación de los inhibidores de cera WI 1 a WI 19 (excepto WI 9 y WI 13), los lotes se calentaron bajo una cobertura de nitrógeno a 95 ± 2 °C y se agitaron a esta temperatura durante 5 horas.

10 Para la fabricación de los inhibidores de cera WI 9 y WI 13, el condensador de reflujo se sustituyó por una trampa Dean-Stark. Los lotes se calentaron bajo una cobertura de nitrógeno a 140 ± 5 °C y se agitaron a esta temperatura durante 5 h mientras se retiraba el agua formada.

15 Las cantidades de alcoholes usadas para la esterificación de MAO 1 a MAO 11 para dar los inhibidores de cera WI 01 a WI 19 proporcionados en la tabla 4 son equivalentes molares con respecto a los moles de anhídrido maleico usados para fabricar el copolímero de MAO respectivo. La porción del alcohol insaturado proporcionada en la tabla 4 se calcula a partir de la cantidad de alcoholes usados y su composición según las tablas 1b y 1c.

Tabla 4: Los alcoholes y sus equivalentes molares reaccionaron por mol de MAH incorporado en el copolímero de MAO respectivo para la preparación de los inhibidores de cera WI 1 a WI 19 y las características seleccionadas de los inhibidores de cera obtenidos WI 1 a WI 19

WI	MAO	Alcohol					Polímero esterificado		
		Alcohol I		Alcohol II		Insaturado	Índice de acidez	Mw	Punto de fluidez
		[eq. mol]	[calidad]	[eq. mol]	[calidad]	[% en moles]	[mg de KOH/g]	[Da]	Act. al 40 % [°C]
1	1	1,04	LA2	0,07	OA1	4,8	45,9	22600	18
2	1	0,96	LA2	0,12	OA1	8,4	50,3	20700	15
3	1	1,00	LA2	0,09	OA1	6,3	40,7	19100	15
4	1	0,77	LA2	0,23	OA1	17,5	42,0	19000	12
5	2	0,97	LA2	0,12	OA1	8,4	47,1	19800	15
6	2	0,78	LA2	0,23	OA1	17,3	45,3	19800	15
7	3	0,78	LA2	0,24	OA1	17,9	44,6	26700	12
8	2	0,71	LA2	0,34	OA1	24,4	483	10300	9
9	4	1,53	LA2	0,48	OA1	17,9	8,7	16800	15
10	4	0,75	LA2	0,23	OA1	17,8	46,3	13700	15
11	6	0,81	LA5	0,24	OA1	17,4	46,5	13000	12
12	8	0,77	LA2	0,23	OA1	17,5	45,6	10900	15
13	9	1,41	LA3	0,39	OA1	16,6	12,7	14200	12
14	9	0,77	LA2	0,23	OA1	17,5	46,7	10400	12
15 (comp.)	9	0,65	LA2	-	-	-	47,4	18900	24
16 (comp.)	10	0,60	LA4	0,40	2-EH	-	49,3	15900	9
17 (comp.)	10	0,60	LA4	0,40	Ciclo-hexanol	-	48,8	16200	9
18 (comp.)	11	1,16	LA3	0,17	OA2	12,8	31,4	7100	15
19 (comp.)	1	0,92	LA2	0,00	-	-	46,8	17200	24

Los inhibidores de cera WI 16 y WI 17 son ejemplos comparativos según el documento WO 2017/089212.

WI 18 es un ejemplo comparativo según el documento WO 2018/190917, ejemplo 9.

WI 19 es un ejemplo comparativo según el documento GB 1245879.

Tabla 5: Equivalentes molares con respecto al anhídrido maleico de alfa olefinas y alcoholes usados para la preparación de inhibidores de cera WI 20 y 21

WI	α -Olefinas					Alcoholes					Índice de acidez	GPC		Punto de fluidez act. al 40 %
	α -Olefina (I)		α -Olefina (II)		Proporción $\geq$ C30	Alcohol 1		Alcohol 2		Insatu-rado				
	% en moles	Cali-dad	% en moles	Cali-dad	[% en moles]	[eq. mol]	[cali-dad]	[eq. mol]	[cali-dad]	[% en moles]	[mg de KOH/g]	Mw [Da]	PDI	[°C]
20	91,3	AO2	8,7	AO3	12,9	0,63	LA2	0,31	OA1	21,8 %	73,6	15900	2,06	12
21	45,5	AO1	54,5	AO3	512	0,63	LA2	0,31	OA1	21,8 %	71,9	11700	1,87	15

La proporción de α -olefinas $\geq$ C₃₀ se calcula a partir de la composición de las calidades de α -olefina individuales usadas.

- 5 Método general para la preparación de inhibidores de cera WI 20 y WI 21 mediante esterificación de anhídrido maleico con una mezcla de alcoholes y posterior copolimerización con α -olefinas:

10 Un reactor de vidrio de cinco bocas de 1 l equipado con agitador superior, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, termopar, baño de calentamiento y bomba peristáltica, se cargó con anhídrido maleico, las α -olefinas, los alcoholes y xileno en las relaciones proporcionadas en la tabla 5, en donde la proporción de xileno en el lote de reacción fue del 20 % en peso. La mezcla se calentó hasta 135 °C y se volvió inerte enjuagando con 80 l/h de purga subsuperficial de nitrógeno durante 30 minutos mientras se calentaba. La mezcla de reacción se agita a esta temperatura durante 5 h hasta que la esterificación se completa como se indica por el índice de acidez constante. Posteriormente, se dosificó continuamente peróxido de di-terc-butilo durante seis horas, mediante lo cual se mantuvo la temperatura a de 135 °C a 140 °C. Posteriormente, se agitó la mezcla de reacción a 145 $\pm$ 5 °C durante 10 horas adicionales.

- 15 Los puntos de fluidez de los inhibidores de cera WI 1 a WI 21 proporcionados en las tablas 4 y 5 se determinaron tras la dilución de los ésteres poliméricos con xileno hasta un contenido de polímero del 40 % en peso.

El rendimiento inhibitor de cera de los polímeros según la invención se determinó por su disminución del punto de fluidez de diversos petróleos crudos cerosos. La caracterización de los petróleos crudos se proporciona en la tabla 6. El análisis SARA se realizó mediante Latroscan TLC-FID según la norma IP 469.

- 20 Tabla 6: Caracterización de los petróleos crudos según SARA

	Petróleo crudo A	Petróleo crudo B	Petróleo crudo C	Petróleo crudo D
S(aturados)	72 %	76 %	78 %	71 %
A(romáticos)	16 %	10 %	15 %	15 %
R(esinas)	6 %	10 %	6 %	4 %
A(sfaltenos)	6 %	4 %	1 %	10 %
Punto de fluidez	30 °C	24 °C	30 °C	27 °C

25 La depresión del punto de fluidez de los inhibidores de cera se determinó mediante la norma ASTM D5853. Se dosificaron 2.000 ppm de las formulaciones de inhibidor activo al 40 % en los petróleos crudos A, B, C respectivamente D a una temperatura del petróleo de 80 °C. Las mediciones automáticas del punto de fluidez se iniciaron a una temperatura de 9 °C por encima del punto de fluidez del petróleo crudo. La tabla 7 muestra los puntos de fluidez obtenidos tras la adición de los diversos inhibidores de cera.

Tabla 7: Puntos de fluidez obtenidos con WI 1 a 21 en diferentes petróleos crudos

WI	Petróleo crudo A	Petróleo crudo B	Petróleo crudo C	Petróleo crudo D
Ninguno (blanco)	30	24	30	27
1	15	15	12	15
2	15	18	18	18
3	15	18	15	15

WI	Petróleo crudo A	Petróleo crudo B	Petróleo crudo C	Petróleo crudo D
4	15	18	18	18
5	15	15	15	15
6	15	15	15	15
7	18	18	15	18
8	18	18	18	18
9	15	15	12	18
10	15	15	15	18
11	18	15	18	18
12	15	15	15	18
13	15	15	12	18
14	15	15	15	15
20	15	18	15	18
21	12	15	15	15
15 (comp.)	21	21	24	24
16 (comp.)	21	21	27	24
17 (comp.)	21	21	30	21
18 (comp.)	30	21	30	24
19 (comp.)	12	15	12	15

Tomados en conjunto, los puntos de fluidez de las formulaciones de inhibidor de cera activo al 40 % proporcionadas en las tablas 4 y 5 y las reducciones del punto de fluidez conseguidas en los diversos petróleos crudos (tabla 7) muestran una combinación superior de comportamiento de flujo en frío y depresión del punto de fluidez de los inhibidores de cera según la invención en comparación con los inhibidores de cera según el estado de la técnica.

Evaluación de la idoneidad para la aplicación en condiciones de aguas profundas

Para ser adecuada para su uso en aplicaciones de aguas profundas, es necesario que una formulación de inhibidor de cera permanezca fluida a temperaturas de hasta 4 °C o menos. Adicionalmente, para la aplicación a través de un umbilical, no formará un precipitado que pueda bloquear la línea. Para la evaluación de la idoneidad para tal aplicación, las formulaciones de inhibidor de cera que contenían el 25 % en peso de un inhibidor de cera en xileno se almacenaron en un frigorífico a 4 °C. Después de almacenar durante 24 h, las muestras se inspeccionaron visualmente (aspecto visual) para determinar la turbidez como una medida para detectar precipitados. Adicionalmente, se inclinaron 90° para la evaluación de su fluidez. Los resultados se proporcionan en la tabla 8.

Tabla 8: Evaluación de la fluidez y el aspecto visual de los inhibidores de cera tras el almacenamiento a 4 °C durante 24 horas

WI	Antes de la prueba a 22 °C		Después de 24 h de almacenamiento a 4 °C	
	Fluidez	Aspecto visual	Fluidez	Aspecto visual.
2	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
8	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
20	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
21	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
16 (Comp.)	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
19 (Comp.)	Líquido	Transparente	Sólido	Turbio

A temperatura ambiente, todos los inhibidores de cera sometidos a prueba eran líquidos homogéneos en solución activa al 25 %. Tras el almacenamiento a 4 °C, todos los inhibidores de cera según la invención permanecieron líquidos transparentes. Por el contrario, WI 19 comparativo era un sólido ceroso mientras que WI 16, aunque también era líquido y transparente, mostró una depresión insuficiente del punto de fluidez cuando se añadió a los petróleos de

prueba A, C, D y E (véase la tabla 7).

- 5 Para su aplicación en regiones con clima frío y/o durante el invierno, es necesario que las formulaciones de inhibidores de cera sigan siendo bombeables a temperaturas cambiantes, por ejemplo, cambiantes repetidamente de ambiente a muy por debajo del punto de congelación. Para formulaciones concentradas de inhibidores de cera según el estado de la técnica, esto a menudo supone un problema.

Para someter a prueba la estabilidad del cambio de temperatura fría, se prepararon soluciones activas al 7 % en peso de diferentes inhibidores de cera en xileno agitando el inhibidor de cera en xileno durante 1/2 horas a 60 °C. Las formulaciones así obtenidas se almacenaron en una cámara fría programable a 22 °C, se enfriaron hasta -12 °C, se descongelaron a 22 °C y posteriormente se enfriaron hasta -12 °C según el siguiente esquema:

Intervalo i: 6 horas a 22 ± 1 °C

Intervalo ii: 16 horas a $-12 \pm 0,5$ °C

Intervalo iii: 6 horas a 22 ± 1 °C

Intervalo iv: 16 horas a $-12 \pm 0,5$ °C

- 10 Al final de cada intervalo, las muestras se inspeccionaron visualmente (aspecto visual) para determinar la turbidez como medida de los precipitados y se inclinaron 90° para evaluar su fluidez. Los resultados se muestran en la tabla 9.

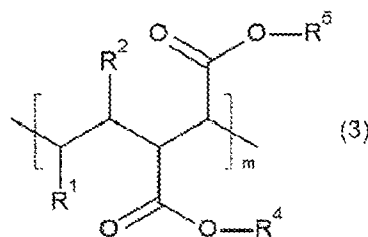
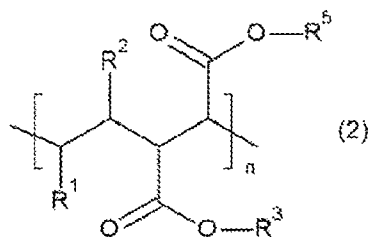
Los inhibidores de cera según la invención permanecieron líquidos y claros o al menos ligeramente turbios (WI2) a través de los ciclos fríos. En contraste, WI 16 comparativo gelificó durante el segundo ciclo frío y WI 19 solidificó a -12 °C y permaneció turbio después de la primera descongelación.

- 15 Tabla 9: Evaluación de la estabilidad del cambio de temperatura fría de las formulaciones de inhibidor de cera

WI	Intervalo i (22 °C)		Intervalo ii (-12 °C)		Intervalo iii (22 °C)		Intervalo iv (-12 °C)	
	Fluidez	Aspecto visual	Fluidez	Aspecto visual	Fluidez	Aspecto visual	Fluidez	Aspecto visual
2	Líquido	Transparente	Líquido	Ligeramente turbio	Líquido	Transparente	Líquido	Ligeramente turbio
8	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
20	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
21	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente	Líquido	Transparente
16 (Comp.)	Líquido	Transparente	Líquido viscoso	Transparente	Líquido	Transparente	Gel	Transparente
19 (Comp.)	Líquido	Transparente	Sólido	Turbio	Líquido	Turbio	Sólido	Turbio

REIVINDICACIONES

1. Un inhibidor de cera para aceites de hidrocarburos que comprende un copolímero esterificado que tiene unidades estructurales repetitivas derivadas de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado esterificado y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, y en donde el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado se ha esterificado con una mezcla de alcoholes que comprende
 - i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y
 - ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.
2. Un inhibidor de cera según la reivindicación 1, en donde la α -olefina es una mezcla de α -olefinas que tienen de 18 a 50 átomos de carbono
3. Un inhibidor de cera según la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla de α -olefinas contiene del 3 al 60 % en peso de α -olefinas que tienen 30 y más átomos de carbono.
4. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla de α -olefinas comprende como máximo el 10 % en peso de α -olefinas que tienen 18 o menos átomos de carbono.
5. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado se selecciona de ácido maleico, ácido fumárico y anhídrido maleico, prefiriéndose especialmente anhídrido maleico.
6. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla de alcoholes usada para la esterificación del copolímero contiene menos de un 15 % en moles de alcoholes que tienen 26 o más átomos de carbono.
7. Un inhibidor de cera según una o más las reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla de alcoholes usada para la esterificación del copolímero contiene menos de un 7 % en moles de alcoholes saturados que tienen 28 o más átomos de carbono.
8. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla de alcoholes usada para la esterificación del copolímero contiene menos de un 15 % en moles de alcoholes que tienen menos de 18 átomos de carbono.
9. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el alcohol graso saturado se selecciona de 1-octadecanol, 1-eicosanol, 1-docosanol, 1-tetracosanol y sus mezclas.
10. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el alcohol graso insaturado se selecciona de alcohol miristoleílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol eleostearílico, alcohol erucílico y sus mezclas.
11. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el alcohol graso insaturado es alcohol oleílico.
12. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el copolímero se esterifica con de 0,6 a 2,2 moles de la mezcla de alcoholes grasos que comprende alcohol graso saturado (i) y alcohol graso insaturado (ii), por mol de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado polimerizado.
13. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el copolímero comprende una o más de las unidades estructurales repetitivas de fórmula (2) y/o (3)



en donde

uno de R¹ o R² es hidrógeno, y el otro se selecciona de grupos alquilo que contienen al menos 16 átomos de carbono, y en donde al menos un 3 % en moles de los grupos alquilo tienen 28 o más átomos de carbono,

n es un número entero que va de 2 a 98,

m es un número entero que va de 2 a 98,

n + m es un número entero de 5 a 100,

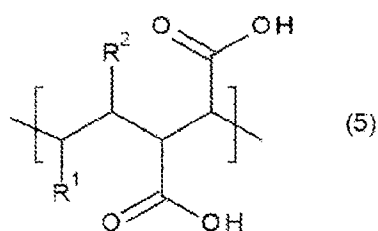
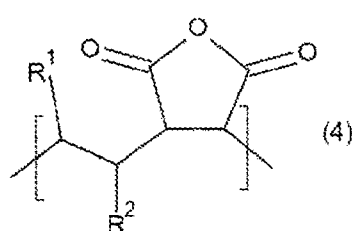
R³ es un grupo alquilo que tiene de 18 a 24 átomos de carbono,

5 R⁴ es un grupo alquenoilo que tiene de 16 a 24 átomos de carbono, y

R⁵ se selecciona de hidrógeno, R³ y R⁴,

en donde la porción molar de los grupos R⁴ con respecto a la suma de los grupos R³ y R⁴ es de entre el 3 y el 30 % en moles y la porción molar de los grupos R³ con respecto a la suma de los grupos R³ y R⁴ es de entre el 97 y el 70 % en moles.

10 14. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el copolímero contiene adicionalmente hasta un 30 % en moles de las unidades estructurales repetitivas (4) y/o (5)



en donde

15 uno de R¹ o R² es hidrógeno, y el otro se selecciona de grupos alquilo que contienen al menos 16 átomos de carbono, y en donde al menos un 3 % en moles de los grupos alquilo tienen 28 o más átomos de carbono.

15. Un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el copolímero contiene adicionalmente comonómeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, alcanoatos de vinilo, compuestos alílicos, vinil éteres, N-vinil-lactamas, N-vinilimidazoles, compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, o una mezcla de tales monómeros.

20 16. Un inhibidor de cera según la reivindicación 15, en donde el copolímero contiene del 0,1 al 30 % en moles del comonómero adicional, con respecto al contenido de α -olefina, ácido dicarboxílico insaturado esterificado y el/los monómero(s) adicional(es) en el copolímero.

17. Una formulación de inhibidor de cera que comprende del 1 al 90 % en peso de un copolímero según una o más de las reivindicaciones 1 a 16 y del 10 al 99 % en peso de un disolvente orgánico.

25 18. Uso de un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 16 para reducir uno o más del punto de fluidez, la viscosidad, el límite elástico y/o la deposición de cera de un aceite de hidrocarburo.

19. Uso de una formulación de inhibidor de cera según la reivindicación 17 para reducir uno o más del punto de fluidez, la viscosidad, el límite elástico y/o la deposición de cera de un aceite de hidrocarburo.

30 20. Uso de un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el inhibidor de cera se aplica como una formulación que contiene entre el 10 y el 99 % en peso de un disolvente orgánico, respectivamente una mezcla de disolventes orgánicos.

21. Un método para mejorar las propiedades de flujo a baja temperatura de un aceite de hidrocarburo, comprendiendo el método la adición en dicho aceite de una cantidad eficaz de un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 16.

35 22. Un método para mejorar las propiedades de flujo a baja temperatura de un aceite de hidrocarburo, comprendiendo el método la adición en dicho aceite de una cantidad eficaz de una formulación de inhibidor de cera según la reivindicación 17.

40 23. Proceso para la fabricación de un inhibidor de cera, en donde anhídrido maleico y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, en donde al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, se copolimerizan en presencia de un iniciador de cadena de radicales libres y el copolímero se esterifica posteriormente con una mezcla de alcoholes que comprende

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

24. Un proceso para la fabricación de un inhibidor de cera, en donde el anhídrido maleico se esterifica con una mezcla de alcoholes, que comprende

i) del 70 al 97 % en moles de un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, y

5 ii) del 3 al 30 % en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono

y posteriormente se copolimeriza en presencia de un iniciador de cadena de radicales con α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono.

10 25. Método para reducir el punto de fluidez y/o la viscosidad de un inhibidor de cera que es un copolímero que tiene unidades estructurales repetitivas esterificadas derivadas de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y α -olefinas que tienen al menos 18 átomos de carbono, de las cuales al menos un 3 % en moles de las α -olefinas tienen 30 o más átomos de carbono, en donde, antes de la esterificación del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, su anhídrido y/o el copolímero con un alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono, del 70 al 97 % en moles del alcohol graso saturado que tiene de 18 a 24 átomos de carbono se mezcla con del 3 al 30 %
15 en moles de un alcohol insaturado que tiene de 16 a 24 átomos de carbono.

26. Una composición de aceite de hidrocarburo que comprende una cantidad eficaz de un inhibidor de cera según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el aceite de hidrocarburo contiene del 0,005 al 1,0 % en peso del inhibidor de cera.

20 27. Una composición de aceite de hidrocarburo según la reivindicación 26, en donde el aceite de hidrocarburo es petróleo crudo, o un producto producido a partir del mismo.

28. Una composición de aceite de hidrocarburo según una o más de las reivindicaciones 26 o 27, en donde el aceite tiene un contenido de compuestos saturados del 50 % en peso o más, determinándose el contenido de compuestos saturados por análisis SARA según la norma IP 469.