

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 622**

51 Int. Cl.:

C08G 63/91	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C08G 73/02	(2006.01)	C10L 1/238	(2006.01)
C08G 69/48	(2006.01)	C10M 149/20	(2006.01)
C08G 18/60	(2006.01)	C08G 18/80	(2006.01)
C08G 18/64	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
C10L 10/16	(2006.01)	C10N 30/02	(2006.01)
C10M 101/00	(2006.01)		
C10M 149/18	(2006.01)		
C10M 149/22	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2020 PCT/EP2020/068953**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2021 WO21004991**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2020 E 20737002 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3997154**

54 Título: **Depresor de punto de fluidez**

30 Prioridad:

08.07.2019 EP 19185035

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2023

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstraße 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**OKKEL, ANDREAS;
VON HAAREN, JAN;
GIEBELHAUS, IRINA;
BÖMER, JÖRG;
LORENZ, MARKUS;
STANNEK, PETER, WALTER;
SCRANTON, STACY y
HEITZER, JENNIFER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 954 622 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

Depresor de punto de fluidez

5 La invención se refiere a un polímero u oligómero que comprende un núcleo oligomérico o polimérico y al menos tres grupos hidrocarbilo que tienen de 12 a 100 átomos de carbono unidos al núcleo. La invención se refiere además al uso del polímero u oligómero para mejorar las propiedades de flujo en frío de fluidos basados en hidrocarburos, a un método para disminuir la cantidad de precipitado sólido en un fluido basado en hidrocarburos, a una composición que comprende el polímero u oligómero y un fluido basado en hidrocarburo, y a un proceso de preparación del polímero u oligómero. Los fluidos basados en hidrocarburos a veces sufren la precipitación de materiales sólidos, en particular parafinas, a baja temperatura. La temperatura a la que el primer precipitado se hace visible como turbidez se denomina punto de enturbiamiento. Al enfriarse más, se forma más precipitado hasta alcanzar el punto de fluidez. En algunas situaciones, los cambios de presión también pueden inducir la precipitación de materiales sólidos en fluidos basados en hidrocarburos.

15 El documento EP 1557441 describe agentes de nucleación basados en polímeros hiper-ramificados que tienen una pluralidad de grupos terminales de hidrocarbilo. Los agentes de nucleación se preparan típicamente mediante reacción de condensación de un poliéster hiper-ramificado con funcionalidad hidroxilo con ácidos grasos. Los agentes se describen como depresores del punto de fluidez.

20 El documento WO 2018/162403 se refiere al uso de polialcanolaminas hidrofóbicamente modificadas como inhibidores de cera, depresores de punto de fluidez y aditivos para lubricantes. Las polialcanolaminas hidrofóbicamente modificadas se preparan mediante un proceso de dos etapas. En una primera reacción, las polialcanolaminas se hacen reaccionar entre sí en una reacción de policondensación para proporcionar una polialcanolamina ramificada que comprende grupos OH terminales. En una segunda etapa, la polialcanolamina resultante se modifica haciendo reaccionar los grupos OH terminales con un reaccionante adecuado que comprende grupos hidrocarbilo. Normalmente, los ácidos grasos se utilizan como reaccionantes en la segunda etapa.

25 El documento US 2013/0232858 se refiere al uso de ureas o uretanos sustituidos particulares para mejorar aún más las propiedades de fluidez en frío de los aceites minerales y crudos. En realizaciones típicas, las ureas sustituidas se preparan por medio de reacción de diisocianatos con aminas grasas, mientras que los uretanos sustituidos se preparan por medio de reacción de diisocianatos con alcoholes grasos.

30 Hay una demanda constante de materiales adicionales que resulten adecuados para mejorar las propiedades de fluidez en frío de los fluidos basados en hidrocarburos. Preferentemente, los materiales deberían ser efectivos a bajos niveles de uso.

La invención proporciona un polímero u oligómero que comprende

- 35 a) un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y
- b) al menos tres grupos hidrocarbilo terminales y/o colgantes que tienen de 12 a 100 átomos de carbono, en el que los grupos de hidrocarbilo están unidos al núcleo a través de
- c) un resto de enlace que comprende i) un grupo uretano y ii) un grupo seleccionado entre grupo uretano, grupo urea y grupo biuret.

40 Un oligómero significa una molécula de masa molecular relativa intermedia, cuya estructura comprende esencialmente una pequeña pluralidad de unidades derivadas, de manera real o conceptual, de moléculas de masa molecular relativa más baja. El oligómero o polímero generalmente comprende al menos tres unidades repetidas en promedio y tiene una distribución de peso molecular, es decir, el cociente de peso molecular promedio expresado en peso y peso molecular promedio expresado en número es mayor que 1,0.

45 El polímero u oligómero de la invención tiene al menos tres grupos hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo pueden estar presentes como grupos terminales o como grupos colgantes unidos al núcleo oligomérico o polimérico. Cuando el núcleo oligomérico o polimérico es una estructura ramificada o hiper-ramificada, los grupos hidrocarbilo están típicamente presentes como grupos colgantes del núcleo. Cuando el núcleo polimérico u oligomérico es lineal o esencialmente lineal, los grupos hidrocarbilo pueden estar presentes como grupos terminales así como en forma de grupos colgantes.

50 Preferentemente, los grupos hidrocarbilo son grupos alifáticos lineales o ramificados. En algunas realizaciones, se prefieren grupos hidrocarbilo que tienen de 12 a 50 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo pueden ser iguales o diferentes. En algunas realizaciones, se prefiere que los grupos hidrocarbilo difieran en el número de átomos de carbono o el grado o posición de la ramificación.

Generalmente, el polímero u oligómero de la invención comprende de 3 a 600, preferentemente de 3 a 300, más preferentemente de 3 a 100 grupos hidrocarbilo y lo más preferentemente de 3 a 60 grupos hidrocarbilo b). En algunas realizaciones, el polímero u oligómero comprende de 6 a 60 grupos hidrocarbilo b).

5 Los grupos hidrocarbilo se unen al núcleo oligomérico o polimérico a través de un resto de enlace que comprende i) un grupo uretano y ii) un grupo seleccionado entre el grupo uretano, urea y biuret. En realizaciones preferidas, el resto de enlace está basado en un diisocianato orgánico. En algunas realizaciones preferidas, el grupo ii) seleccionado entre el grupo uretano, urea y biuret está ubicado entre el núcleo oligomérico o polimérico y el grupo uretano i).

10 En realizaciones preferidas del polímero u oligómero de la invención, el resto de enlace comprende un grupo cicloalifático o aromático ubicado entre el grupo uretano i) y el grupo ii) seleccionado entre el grupo uretano, urea y biuret. El grupo cicloalifático es preferentemente el grupo hidrocarbilo de diisocianato de isoforona. El grupo aromático es preferentemente el grupo hidrocarbilo de diisocianato de 2,4- o 2,6 tolueno. De manera apropiada, el grupo uretano i) está ubicado entre el grupo de hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono y el grupo ii) seleccionado entre el grupo uretano, urea y biuret.

15 De manera apropiada, el núcleo oligomérico o polimérico es una estructura ramificada o hiper-ramificada basada en monómeros que tienen una funcionalidad promedio superior a 2,0. Una funcionalidad promedio superior a 2,0 significa que los monómeros pueden formar más de 2 enlaces con otros monómeros. Alternativamente, el núcleo oligomérico o polimérico puede ser una estructura lineal o esencialmente lineal.

20 En algunas realizaciones, el núcleo es un polímero u oligómero de etilenimina. Preferentemente, el núcleo es una polietilenimina ramificada. El peso molecular promedio expresado en peso de la polietilenimina está, de manera apropiada, dentro del intervalo de 250 a 70.000 g/mol, preferentemente de 280 a 60.000 g/mol. Las polietilenimas adecuadas se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las designaciones comerciales Lupasol® de BASF o Epomin de Nippon Shokubai. Los pesos moleculares hacen referencia a los datos proporcionados por los proveedores de polietilenimas.

25 Opcionalmente, el núcleo oligomérico o polimérico, en particular un núcleo de polietilenimina, se puede modificar por reacción con grupos reactivos de amina. Ejemplos de agentes de modificación son epóxidos, tales como glicidiléteres, lactonas, ácidos carboxílicos y compuestos con funcionalidad de acrilóilo.

30 En algunas realizaciones, el núcleo es un oligómero o polímero de una alcanolamina, denominada polialcanolamina. Los oligómeros o polímeros de alcanolaminas se obtienen por condensación de alcanolamina, que conduce a enlaces de éter. Si se desea, se pueden emplear mezclas de alcanolaminas. Típicamente, se emplean aminas de trialcanol, por ejemplo, amina de trietanol.

35 Las polialcanolaminas se obtienen mediante la etapa de reacción de aminas de trialcanol de fórmula general $N(R^1-OH)_3$ (Ia) entre sí en una reacción de policondensación para proporcionar una polialcanolamina ramificada que tiene grupos OH terminales. Opcionalmente, se pueden usar otros monómeros para la policondensación. El término "policondensación" en la forma habitual hace referencia a la formación de un polímero haciendo reaccionar monómeros mediante eliminación de moléculas pequeñas. En el presente caso, los grupos OH reaccionan entre sí liberando agua y formando enlaces de éter. Debido a que cada amina de trialcanol (Ia) comprende tres grupos OH, se forman polialcanolaminas ramificadas. La preparación de polialcanolaminas se conoce de manera general. El documento US 8540885 describe la preparación de polialcanolaminas de col. 3, l. 1 a col. 5, l. 40.

40 En algunas realizaciones, el núcleo es una poliamida. De manera apropiada, las poliamidas se preparan por reacción de poliaminas con ácidos carboxílicos o derivados de los mismos. Los ácidos carboxílicos adecuados tienen uno, dos o más grupos de ácido carboxílico. También es posible utilizar mezclas de ácidos carboxílicos. También se pueden usar anhídridos carboxílicos. Ejemplos de compuestos de poliamina apropiados son poliaminas lineales alifáticas, tales como 1,6-hexametilendiamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina y homólogos de peso molecular superior, productos de condensación lineal según la fórmula $NH_2-(C_2H_4NH)_n-C_2H_4-NH_2$ con $n > 5$, dipropilpentriamina, (3-(2-aminoetil)aminopropil)amina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, N,N-dimetildipropilpentriamina y N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, Tris(3-aminopropil)amina, Tris(2-aminoetil)amina; Otros ejemplos son Isoforondiamina, 4,4'-Diamino-difenilmetano, 1,3- y 1,4-Xililendiamina, 4,4'-Diaminodiclohexilmetano, 1,4-Bis(aminometil)ciclohexano, 1-piperazinetanoamina, N,N'-bis(2-aminoetil) piperazina, N-[(2-aminoetil) 2-aminoetil]piperazina, di y/o poliaminas basadas en poli(óxidos de alquileo). En la preparación de núcleos de poliamida adecuados es obligatorio garantizar que la poliamida resultante tenga al menos tres grupos reactivos seleccionados entre hidroxilo, amina primaria y amina secundaria. Esto se puede lograr mediante selección de la relación molar de grupos amina con respecto a grupos de ácido carboxílico, o controlando el grado de conversión de grupos amina y grupos de ácido carboxílico.

55 En algunas realizaciones, el núcleo es un poliéster ramificado. De manera apropiada, los poliésteres ramificados que tienen grupos terminales de hidroxilo se preparan por reacción de condensación de polioles que tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos. Los poliésteres ramificados adecuados se pueden obtener mediante reacciones de condensación de polioles con ácido dimetilolpropiónico. La preparación de dichos poliésteres ramificados se describe en el documento US 5418301. Los poliésteres ramificados adecuados se encuentran disponibles comercialmente bajo

la denominación comercial Bottom de Perstorp. Los poliésteres ramificados se pueden modificar opcionalmente por medio de co-condensación de ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácidos grasos saturados o insaturados.

5 En algunas realizaciones preferidas, el polímero u oligómero comprende grupos amina neutralizados por un ácido carboxílico que tiene de 6 a 24 átomos de carbono. Se ha encontrado que se mejora la eficacia de los polímeros u oligómeros como depresores de punto de fluidez o inhibidores de precipitación cuando comprenden grupos amino neutralizados por dichos ácidos carboxílicos.

10 Se ha encontrado que los polímeros u oligómeros de la invención modifican y/o reducen la precipitación de parafina y/o cera en fluidos basados en hidrocarburos a baja temperatura. Esto mejora las propiedades de fluidez en frío de los fluidos basados en hidrocarburos. Por tanto, la invención se refiere además al uso del polímero u oligómero para mejorar las propiedades de fluidez en frío de los fluidos basados en hidrocarburos. El polímero de la invención también resulta muy apropiado como depresor de punto de fluidez en fluidos basados en hidrocarburos.

La invención también se refiere a un método para disminuir la cantidad de precipitado sólido en un fluido basado en hidrocarburo al disminuir la temperatura o modificar la presión, que comprende añadir al fluido basado en hidrocarburo un polímero u oligómero de la invención.

15 En otro aspecto, la invención se refiere a una composición que comprende

- i) el polímero u oligómero de la invención y
- ii) un fluido basado en hidrocarburo.

Los ejemplos de fluidos basados en hidrocarburo incluyen petróleo crudo, fracciones de petróleo crudo, combustible diésel, fluido para trabajar metales, combustible para calefacción, aceite de base lubricante y lubricante.

20 Los aceites de base lubricante se clasifican en cinco grupos por parte de American Petroleum Institute (API). Los aceites de base del Grupo I están compuestos por petróleo procedente de destilación fraccionada que se refina de forma adicional con procesos de extracción con disolvente para mejorar determinadas propiedades, tales como resistencia a la oxidación y eliminación de cera. Los aceites de base del Grupo II están compuestos por petróleo procedente de destilación fraccionada sometido a hidrocrackeo para lograr un refinado adicional y purificación. Los
25 aceites de base del Grupo III tienen características similares a los aceites de base del Grupo II, excepto que los aceites base del Grupo III tienen índices de viscosidad más elevados. Los aceites de base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO). El Grupo V es un grupo general para cualquier aceite de base no descrito en los Grupos I a IV.

30 El polímero u oligómero resulta eficaz para mejorar las propiedades de fluidez en frío, reducir el punto de fluidez y reducir la cantidad de precipitado sólido cuando se emplea en cantidades relativamente bajas con respecto al fluido basado en hidrocarburo. De manera apropiada, la cantidad de oligómero o polímero de la invención i) en la composición está dentro del intervalo de 0,001 a 1,000, preferentemente de 0,010 a 0,800, más preferentemente de un 0,010 a un 0,400 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición.

35 La composición según la presente invención puede comprender al menos un aditivo adicional, tal como un antioxidante, inhibidor de oxidación, inhibidor de corrosión, modificador de fricción, agente de pasivación de metales, inhibidor de óxido, agente antiespumante, potenciador de índice de viscosidad, dispersante, detergente, agente de presión extrema o depresor adicional del punto de fluidez.

La invención se refiere además a un proceso de preparación del polímero u oligómero de la invención. El proceso comprende las etapas de

40 i) hacer reaccionar un monoalcohol que tiene un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono con un diisocianato para proporcionar un intermedio que tiene un grupo isocianato, uretano y un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono,

ii) proporcionar un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y que tiene al menos tres grupos reactivos seleccionados entre hidroxilo, amina primaria, amina secundaria y mezclas de los mismos,

45 iii) hacer reaccionar el intermedio preparado en la etapa i) con el núcleo oligomérico o polimérico proporcionado en la etapa ii).

50 En la primera etapa, se hace reaccionar un mono-alcohol que tiene un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono con un diisocianato para proporcionar un intermedio que tiene un grupo isocianato, uretano y un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono. Para obtener el intermedio de forma selectiva, se prefiere la utilización de diisocianatos que tengan dos grupos isocianato con diferente reactividad. Ejemplos de tales diisocianatos son diisocianato de isofozona y diisocianato de 2,4-tolueno, así como mezclas de los mismos. De manera alternativa o adicional, es posible utilizar un exceso molar de diisocianato con respecto a mono alcohol en la primera etapa de reacción. Si se desea, es posible eliminar el diisocianato que no ha reaccionado después de la primera etapa, por ejemplo, mediante destilación. En algunas realizaciones, se usa una mezcla de diferentes monoalcoholes en la primera

etapa de reacción. El mono alcohol de la mezcla puede variar en cuanto a número de átomos de carbono del grupo hidrocarbilo, así como en cuanto a grado o posición de ramificación del grupo hidrocarbilo.

5 En la segunda etapa, se proporciona un núcleo oligomérico o polimérico como se ha descrito con anterioridad. Los grupos funcionales del núcleo oligomérico o polimérico seleccionados entre grupos hidroxilo, grupos de amina primaria, grupos de amina secundaria, o una combinación de los mismos, que son capaces de reaccionar con grupos isocianato. El núcleo oligomérico o polimérico tiene al menos tres de dichos grupos. Generalmente, de 3 a 600 de dichos grupos están presentes en el núcleo oligomérico o polimérico.

10 En la tercera etapa, el intermedio preparado en la etapa i) se hace reaccionar con el núcleo oligomérico o polimérico. En esta etapa, los grupos isocianato del intermedio reaccionan con los grupos hidroxilo y/o grupos de amina primaria o secundaria para formar grupos uretano o urea, respectivamente. La relación molar de núcleo intermedio y oligomérico está seleccionada para garantizar que al menos 3 moléculas intermedias estén unidas a cada núcleo oligomérico o polimérico. Generalmente, se unen de 3 a 600 moléculas intermedias a cada núcleo oligomérico o polimérico. En la tercera etapa, la totalidad o únicamente una parte de los grupos hidroxilo o grupos amino reactivos con isocianato del núcleo oligomérico o polimérico se hacen reaccionar con el intermedio con funcionalidad de isocianato, siempre que al menos al menos 3 moléculas intermedias estén unidas a cada núcleo oligomérico o polimérico.

Los polímeros u oligómeros según la invención en los que el resto de enlace c) comprende i) un grupo uretano y ii) un grupo biuret se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

20 i) hacer reaccionar un mono-alcohol que tiene un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono con un mono- o diisocianato que tiene un grupo uretdion para proporcionar un intermedio que tiene un grupo uretdion, uno o dos grupos uretano y uno o dos grupos hidrocarbilo que tienen 12 a 100 átomos de carbono,

ii) proporcionar un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y que tiene al menos tres grupos reactivos seleccionados entre amina primaria, amina secundaria y combinaciones de los mismos,

25 iii) hacer reaccionar el intermedio preparado en la etapa i) con el núcleo oligomérico o polimérico proporcionado en la etapa ii).

Ejemplos

Métodos generales

Peso molecular

30 En el caso de sustancias sin uniformidad molecular, los pesos moleculares indicados a continuación, como ya en la descripción anterior, representan valores promedio de la media numérica. Los pesos moleculares o pesos moleculares promedio expresados en número M_n , se determinan mediante cromatografía de permeabilidad de gel frente a un patrón normalizado de poliestireno.

Índice de hidroxilo

35 Se hicieron reaccionar los grupos hidroxilo alcohólicos por medio de acetilación con un exceso de anhídrido acético. El exceso de anhídrido acético se hidrolizó en ácido acético mediante adición de agua y se sometió a valoración de nuevo utilizando KOH etanólico. El índice de hidroxilo es la cantidad de KOH en mg, que equivale al número de grupos hidroxilo presentes en 1 g de sustancia (según DIN ISO 4629).

Índice de amina

40 Se ha demostrado que ácido perclórico (HClO_4) en ácido acético es un agente de valoración adecuado para bases orgánicas que contienen nitrógeno, así como grupos de amina primaria, secundaria y terciaria. Los disolventes ácidos tales como el ácido acético han resistido el ensayo en la determinación de bases orgánicas débiles (buenas propiedades de disolución, disolvente ácido donador de protones). Las adiciones de disolventes inertes tales como ciclohexano, dioxano, clorobenceno, acetona y metiletilcetona pueden mejorar la valoración de bases muy débiles
45 (según DIN 16945).

Valores de NCO

El contenido de NCO libre de los poliisocianatos empleados, así como el curso de las reacciones de adición de NCO, se determinan según EN ISO 9369 mediante reacción con dibutilamina y posterior valoración del exceso de amina.

RMN

50 Las mediciones de RMN se llevaron a cabo en un Bruker DPX 300 a 300 MHz (^1H) o 75 MHz (^{13}C). Los disolventes utilizados fueron cloroformo deuterado (CDCl_3) y sulfóxido de dimetilo deuterado (DMSO-d_6).

Preparación de los productos intermedios

Preparación de productos intermedios A

- 5 Se introdujo un componente de isocianato en un matraz limpio y seco de cuatro bocas (500 ml) equipado con condensador, agitador, sensor de temperatura y línea de nitrógeno y se calentó hasta 80 °C. Se añadió una disolución del alcohol en xileno para que la temperatura no excediera 85 °C. La relación molar de grupos NCO con respecto a grupos OH fue 2:1. Después de completar la adición, la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura. Se midió el valor de NCO como control de reacción (DIN EN ISO 9369).

Tabla 1: Preparación de productos intermedios A

Producto intermedio A	Componente NCO	% en peso de componente NCO	Disolución de alcohol al 50% en xileno	% en peso de disolución de alcohol
A1	TDI	15,26	Nafol24+	84,74
A2	TDI	16,58	Nafol 20+ED	83,42
A3	TDI	16,29	Mezcla de Nafol 24+(45), Nafol 20+ED(45), Isofol 24 (10)	83,71
A4	Des 3400	18,15	Nafol 20+ED	81,85
A5	Des 3400	16,74	Nafol 24+	83,26
A6	TDI	22,53	Nafol 1822	77,47
A7	TDI	15,55	Nafol 24+ (95)/Nafol 1822(5)	84,50
A8	TDI	19,00	Nafol 1822(50)/Nafol 24+(50)	81,00
A9	TDI	15,90	Nafol 24+ (50)/Unilin 350 (50)	84,10
A10	TDI	15,40	Nafol 20+ED (50)/Nafol 24+(50)	84,60
A11	TDI	16,70	Nafol24+	83,30
A12	TDI	16,58	Nafol 20+ED	83,42
A13	TDI	15,26	Nafol24+	84,74

TDI = 2,4-toluidiisocianato; Des 3400 = Desmodur N3400, uretdiona alifática con un valor de NCO libre de 21,4 % Covestro; Nafol 1822, Nafol 20+ED, Nafol 24+, = mezclas de alcoholes lineales de C20 a C36 de Sasol; Isofol 24 = alcohol Guerbert ramificado definido de Sasol; Unilin 350 = alcoholes lineales con longitudes de cadena de carbono de hasta C50 de Baker Hughes;

Preparación de productos intermedios B (núcleos poliméricos u oligoméricos basado en polietilenimina)

- 10 Se introdujo poliamina (con diferente peso molecular presentada en la tabla) en un matraz limpio y seco de cuatro bocas (500 ml) equipado con condensador, agitador KPG, sensor de temperatura y línea de nitrógeno y se calentó a 100 °C. El componente de modificación (caprolactona, epóxido, acrilato o ácido láurico) se añadió de manera que la temperatura no excediera 120 °C. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se agitó a esa temperatura hasta que el componente de modificación reaccionó por completo (controlado por medio de RMN).
- 15 Tabla 2: Preparación de productos intermedios B (núcleos poliméricos u oligoméricos basados en polietilenimina)

Productos intermedios B	PEI	% en peso de componente amínico	Componente de modificación	% en peso de modificación
B1	1300	41,65	2-EHGE	58,35
B2	300	43,50	CAPA	56,50

ES 2 954 622 T3

Productos intermedios B	PEI	% en peso de componente amínico	Componente de modificación	% en peso de modificación
B3	300	32,05	2-EHGE	67,95
B4	1300	53,81	CAPA	46,19
B5	25000	43,15	2-EHGE	56,85
B6	1300	39,89	Ácido laurico	60,11
B7	300	30,49	Ácido laurico	69,51
B8	300	32,29	2-EHA	67,71
B9	1300	41,91	2-EHA	58,09
B10	1300	37,12	C12/14 AGE	62,88
B11	1300	46,04	Ácido laurico	55,96
B12	1300	41,10	C12/14AGE /Ácido láurico	34,81/24,09

CAPA = ε-caprolactona; 2-EHGE = éter 2-etilhexil glicidílico; 2-EHA = acrilato de 2-etilhexilo, C12/14AGE = éter alquil glicidílico C12 a C14; PEI = núcleos de polietilenimina con diferente Mw;

Preparación de producto intermedio C (núcleos poliméricos u oligoméricos basados en politrietanolamina)

5 Se introdujeron trietanolamina y ácido fosfínico (50 % en H₂O) en un matraz limpio y seco de cuatro bocas (500 ml) equipado con condensador, agitador KPG, sensor de temperatura y línea de nitrógeno. La mezcla se calentó a 230 °C y el agua de reacción se eliminó a presión reducida. Después de 4 h de tiempo de reacción, el agua restante se eliminó a presión reducida (500 mbar). Después de 3 h, la mezcla de reacción se enfrió a 140 °C a 100 mbar y después de 30 min se enfrió a temperatura ambiente. Se midieron los índices de amina (según DIN 16945) y los índices de hidroxilo (según DIN ISO 4629) como control de reacción.

Tabla 3: Preparación de productos intermedios C (núcleos poliméricos u oligoméricos basados en politrietanolamina)

Productos intermedios C	Componente amínico	% en peso de componente amínico	Ácido fosfínico	% en peso de catalizador	VOH (mg KOH/g)	VA (mg KOH/g)
C1	TEA	99,33	Ácido fosfínico (50% en H ₂ O)	0,67	579	420
C2	TEA	99,20	Ácido fosfínico (50% en H ₂ O)	0,80	538	423

TEA = trietanolamina

10 Preparación del producto intermedio D (núcleo de poliamida polimérica u oligomérica basado en poliamina y ácido carboxílico)

Se introdujeron ácido adípico y ácido graso de aceite de sebo en un matraz limpio y seco de cuatro bocas (500 ml) equipado con condensador con separador de agua, agitador KPG, sensor de temperatura y línea de nitrógeno y se calentó a 80 °C. Se añadió tetraetilenpentamina a esta mezcla. Después de completar la adición, se calentó a 180 °C y el agua de reacción se eliminó a presión reducida. La reacción se controló midiendo los valores de ácido y amina.

15

Tabla 4: Preparación del producto intermedio D

Producto intermedio D	Componente amínico	% en peso de componente amínico	Componente ácido: ácido adípico/ácido graso de aceite de sebo	% en peso de componente ácido
D1	TEPA	30,1	ácido adípico/TOF (1/2)	69,9
TOF = ácido graso de aceite de sebo; TEPA = Tetraetilenpentamina				

Preparación de los productos según la invención

Preparación de productos finales AB, AC y AD

- 5 Se introdujeron Intermedio B, C o D y xileno (la sustancia activa se ajustó a un 40 %) en un matraz limpio y seco de cuatro bocas (500 ml) equipado con condensador, agitador KPG, sensor de temperatura y línea de nitrógeno y se calentó a 80 °C. Adicionalmente se añadió el intermedio A, de manera que la temperatura no superó 85 °C. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se agitó a esa temperatura hasta que no se pudieron detectar más grupos isocianato.

Tabla 5: Preparación de productos AB

Producto	Producto intermedio A	% en peso de producto intermedio A	Producto intermedio B	% en peso de producto intermedio B
AB1	A2	82,14	B1	17,86
AB2	A2	85,59	B4	14,41
AB3	A4	82,30	B1	13,70
AB4	A1	82,01	B1	17,99
AB5	A1	77,83	B3	22,17
AB6	A3	82,49	B1	17,51
AB7	A1	82,54	B5	17,46
AB8	A3	83,00	B5	17,00
AB9	A1	82,65	B2	17,35
AB10	A3	83,11	B2	16,89
AB11	A1	85,49	B4	14,51
AB12	A2	82,92	B5	17,08
AB13	A2	77,43	B7	22,57
AB14	A2	81,78	B6	18,22
AB15	A3	81,12	B6	18,88
AB16	A1	78,98	B8	21,02
AB17	A3	77,68	B8	22,32
AB18	A1	82,98	B9	17,02
AB19	A3	81,86	B9	18,14
AB20	A2	82,50	B9	17,50
AB21	A4	85,78	B6	14,22
AB22	A5	87,62	B5	12,38

Tabla 6: Preparación de productos AC

Producto	Producto intermedio A	% en peso de producto intermedio A	Producto intermedio C	% en peso de producto intermedio C
AC1	A6	88,9	C1	11,1
AC2	A8	90,4	C1	9,6
AC3	A7	94,3	C1	5,7
AC4	A9	94,0	C1	5,9
AC5	A10	94,4	C1	5,6
AC6	A11	91,0	C1	9,0
AC7	A6	87,6	C2	12,4
AC8	A8	89,8	C2	10,2
AC9	A7	91,4	C2	8,6
AC10	A9	94,2	C2	5,8
AC11	A10	94,4	C2	5,6
AC12	A11	91,3	C2	8,7

Tabla 7: Preparación del producto AD

Producto	Producto intermedio A	% en peso del producto intermedio A	Producto intermedio D	% en peso del producto intermedio D
AD1	A1	71,3	D1	28,7

Los productos según la invención se proporcionaron en forma de disoluciones en xileno, con un contenido de no volátiles de un 40 % en peso.

5 Ensayos de aplicación

Materias primas

Exxsol D 100: hidrocarburos, C13-C16, isoalcanos, cíclicos, <2 % de compuestos aromáticos adquiridos en Shell Chemicals Europe

Sasolwax 5203: hidrocarburos parafínicos adquiridos en Sasol

10 Sasolwax 5803: hidrocarburos parafínicos adquiridos en Sasol

Sasolwax C80: cera sintética, hidrocarburos parafínicos adquiridos en Sasol

Tabla 8: Preparación de formulaciones de petróleo crudo sintético

	4 % peso de cera	15 % en peso de cera	5 % en peso de cera
Materias primas	Petróleo crudo sintético 1 [g]	Petróleo crudo sintético 2 [g]	Petróleo crudo sintético 3 [g]
Exxsol D 100 (1)	460,80	408,00	456,00
Xileno (2)	307,20	272,00	304,00
Sasolwax 5203 (3)	16,00	40,00	32,00
Sasolwax 5803 (4)	16,00	40,00	-
Sasolwax C80 (5)	-	40,00	8,00

ES 2 954 622 T3

Relación de mezcla (EXXSOL D 100 : Xileno)	(60 : 40)	(60 : 40)	(60 : 40)
Punto de fluidez [°C]	12	45	8

Para la preparación del petróleo crudo sintético 1 se mezclaron todas las materias primas y se colocaron en el horno durante 2 horas a 60 °C (140 °F).

Para la preparación del petróleo crudo sintético 2 y 3 se mezclaron todas las materias primas y se colocaron en el horno durante 4 horas a 80 °C (176 °F).

- 5 Se rellenaron vasos de precipitados con petróleo crudo sintético tibio para llevar a cabo más ensayos de aplicación.

Método de trabajo: Ensayo de dedo frío

Aparato: equipo PSL Systemtechnik Cold Finger CF15

- 10 Se usó el ensayo del dedo frío para determinar las propiedades de inhibición de cera de los aditivos preparados. Se determinaron las inhibiciones de cera exponiendo el petróleo crudo a una superficie de dedo metálico frío en presencia/ausencia de inhibidor de cera. Al comienzo del ensayo se determinó el peso inicial del dedo metálico. Los depósitos sobre la superficie del dedo metálico frío en ausencia de inhibidor de cera se fijaron en un 100 %. La inhibición se calculó utilizando la fórmula 1

$$Inhibición [\%] = \frac{(W_a - W_p) * 100 \%}{W_a} \quad (1)$$

Wa: peso de depósitos de cera en la superficie de un dedo metálico frío en ausencia de inhibidor de cera (en g)

- 15 Wp: peso de depósitos de cera en la superficie de un dedo metálico frío en presencia de inhibidor de cera (en g)

- 20 Se introdujeron 63,2 g de petróleo crudo en un vaso de precipitados y se calentó a 80 °C durante 1 h. A continuación se añadieron 40/20/16 µl de un aditivo con una pipeta Eppendorf a los 63,2 g de petróleo crudo. La mezcla de petróleo crudo con aditivo se calentó a 80 °C durante 30 min. Se añadió una barra de agitación magnética a cada vaso de precipitados. Los vasos de precipitados con las muestras preparadas se colocaron en la gradilla y se insertó el dedo metálico en las muestras preparadas. A continuación se encendió el agitador magnético (750 rpm). Se pesó el dedo frío con los depósitos.

Parámetros para diferentes petróleos crudos sintéticos:

Configuración de dedo frío petróleo crudo sintético 2

- Temperatura de rejilla 57 °C
- 25 - Temperatura de dedo 45 °C
- Tiempo de procedimiento de ensayo: 2 horas
- Velocidad de agitación: 750 rpm

Configuración de dedo frío petróleo crudo sintético 3

- Temperatura de rejilla 44 °C
- 30 - Temperatura de dedo 24 °C
- Tiempo de procedimiento de ensayo: 2 horas
- Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados de la aplicación: ensayo de dedo frío

- 35 Se llevaron a cabo los ensayos de aplicación en el petróleo crudo sintético 2 (con un 15 % en peso de cera) y en el petróleo crudo sintético 3 (con un 5 % en peso de cera). Se lograron excelentes propiedades de inhibición de cera en ambos sistemas de petróleo crudo usando muestras preparadas según la invención.

Tabla 9: Ensayo de dedo frío en petróleo crudo sintético 2

			Dosificación de aditivo 100ppm sustancia activa		Dosis de aditivo 50ppm sustancia activa	
	Tiempo de ensayo [h]	Peso de depósito sin aditivo [g]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]
AB11	2	1,647	0,475	71	0,425	74
AB18	2	1,608	0,501	69	0,457	72
AB22	2	1,547	0,508	67	0,490	68
AB9	2	1,356	0,560	59	0,434	68
AB7	2	1,444	0,548	66	0,584	63
AC1	2	1,399	0,914	35	1,145	18
AC2	2	1,471	0,684	54	0,706	52
AC3	2	1,560	0,359	77	0,399	74
AC4	2	1,407	0,397	72	0,459	67
AC5	2	1,889	0,357	81	0,447	76
AC6	2	1,676	0,441	74	0,405	76
AC7	2	2,078	1,167	44	1,385	33
AC8	2	1,509	0,629	58	0,719	52
AC9	2	1,364	0,444	67	0,477	65
AC10	2	1,630	0,500	69	0,519	68
AC11	2	1,515	0,442	71	0,629	59
AC12	2	2,125	0,457	79	0,492	77

Tabla 10: Ensayo de dedo frío en petróleo crudo sintético 3

			Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa		Dosificación de aditivo 20ppm sustancia activa	
	Tiempo de ensayo [h]	Peso de depósito sin aditivo [g]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]
AB19	2	0,946	0,208	78	0,206	78
AB5	2	1,233	0,297	76	0,278	77
AB6	2	1,233	0,080	94	0,299	76
AB17	2	1,418	0,256	82	0,386	73
AB16	2	1,069	0,246	77	0,289	73
AC1	2	1,155	0,170	85	0,692	40
AC2	2	0,961	0,276	71	0,749	22
AC3	2	0,961	0,260	73	0,241	75
AC4	2	1,050	0,260	75	0,762	27
AC5	2	1,050	0,219	79	0,619	41
AC6	2	0,960	0,307	68	0,700	27
AC7	2	1,023	0,201	80	0,933	9
AC8	2	0,987	0,230	77	0,838	15

			Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa		Dosificación de aditivo 20ppm sustancia activa	
	Tiempo de ensayo [h]	Peso de depósito sin aditivo [g]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]	Peso de depósito [g]	Inhibición [%]
AC9	2	0,987	0,256	74	0,491	50
AC10	2	1,034	0,315	70	0,648	37
AC11	2	1,034	0,206	80	0,425	59
AC12	2	1,111	0,321	71	0,823	19
AD1	2	1,155	0,281	76	1,008	13

A partir de los resultados de las Tablas 9 y 10 se puede concluir que los oligómeros y polímeros de la invención provocan reducciones significativas de la precipitación de cera en una diversidad de formulaciones.

Método de trabajo 2: Ensayo de punto de fluidez

Aparato: Baño de agua

- 5 Se determinó la temperatura de reducción del punto de fluidez [°C] como diferencia entre la temperatura de inicio y la última temperatura a la que el petróleo crudo aún es fluido.

Procedimiento de ensayo Petróleo crudo sintético 1

- 10 Se calentó petróleo crudo sintético durante 1 hora a 60 °C (140 °F). Se colocaron 50 ml de petróleo crudo en un frasco de ensayo según la Norma ASTM D 5853 a temperatura ambiente. El aditivo se añadió a la muestra de petróleo crudo con una pipeta Eppendorf. La muestra se almacenó 30 minutos a 60 °C (140 °F). Después de eso, el frasco de ensayo se colocó en un baño frío (15 °C (59 °F)). Después de 30 minutos en el baño frío, el frasco de ensayo se retiró lentamente del baño de agua y se mantuvo en posición horizontal durante 5 segundos. Cuando se observó movimiento, el frasco de ensayo se volvió a colocar inmediatamente en el baño de agua a 60 °C (140 °F) durante 30 min. Después de eso, la muestra se colocó nuevamente en el baño frío a 3 °C (5 °F) menos que antes. Este procedimiento se repite hasta que no haya movimiento visible del petróleo crudo en la horizontal durante 5 segundos. La última temperatura a la que se aprecia movimiento se toma como punto de fluidez.

Procedimiento de ensayo Petróleo crudo sintético 2 y 3

- 20 Se calentó petróleo crudo sintético durante 1 hora a 80 °C (176 °F). Se colocaron 50 ml del petróleo crudo en el frasco de ensayo (Norma ASTM D 5853) a temperatura ambiente. El aditivo se añadió a la muestra de petróleo crudo con una pipeta Eppendorf. La muestra se almacenó 30 minutos a 80 °C (176 °F). Después de eso, se colocó el frasco de ensayo en un baño frío (baño frío a 45 °C (113 °F) para petróleo crudo sintético 2 o en un baño a 12 °C (54 °F) para petróleo crudo sintético 3. Después de 30 minutos en el baño frío, la muestra se retiró lentamente del baño de agua y se mantuvo horizontal durante 5 segundos. Cuando se observó movimiento, el frasco de ensayo se volvió a colocar inmediatamente en el baño de agua a 60 °C (140 °F) durante 30 minutos. Después de eso, la muestra se colocó nuevamente en el baño frío a 3 °C (5 °F) menos que antes. Este procedimiento se repite hasta que no haya movimiento visible de petróleo crudo en la horizontal durante 5 segundos. La última temperatura a la que se aprecia movimiento se toma como punto de fluidez.

Resultados de la aplicación: ensayo de punto de fluidez

- 30 Se llevaron a cabo ensayos de aplicación en el petróleo crudo sintético 1 (con un 4 % en peso de cera), en el petróleo crudo sintético 2 (con un 15 % en peso de cera) y en el petróleo crudo sintético 3 (con un 5 % en peso de cera). Se observó una reducción significativa de punto de fluidez en los 3 sistemas utilizando muestras preparadas según la invención basadas en polietileninas modificadas.

Tabla 11: Ensayo de punto de fluidez en petróleo crudo sintético 1

	Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa	Dosificación de aditivo 20ppm sustancia activa
	Reducción del punto de fluidez [°C]	Reducción del punto de fluidez [°C]
AB2	18	15
AB3	15	15

ES 2 954 622 T3

	Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa	Dosificación de aditivo 20ppm sustancia activa
	Reducción del punto de fluidez [°C]	Reducción del punto de fluidez [°C]
AB10	18	12
AB14	18	12
AB21	15	12
AC1	21	15
AC2	15	12
AC3	9	6
AC4	9	9
AC5	9	6
AC6	9	6
AC7	18	15
AC8	18	12
AC9	9	6
AC10	9	6
AC11	12	9
AC12	6	6

Tabla 12: Ensayo de punto de fluidez en petróleo crudo sintético 3

	Dosificación de aditivo 100ppm sustancia activa	Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa
	Reducción del punto de fluidez [°C]	Reducción del punto de fluidez [°C]
AB14	24	21
AB1	15	9
AB15	9	9
AB13	9	6
AB20	9	6
AC1	18	15
AC2	9	3
AC3	3	3
AC4	3	3
AC5	3	3
AC6	3	3
AC7	9	9
AC8	9	6
AC9	3	3
AC10	3	3
AC11	3	3
AC12	3	3
AD1	6	6

Tabla 13: Ensayo de punto de fluidez en petróleo crudo sintético 2

	Dosificación de aditivo 50ppm sustancia activa	Dosificación de aditivo 20ppm sustancia activa
	Reducción del punto de fluidez [°C]	Reducción del punto de fluidez [°C]
AB4	18	12
AB18	18	12
AB8	12	9
AB19	12	9
AB12	15	6
AC1	6	6
AC2	6	6
AC3	9	3
AC4	9	3
AC5	6	3
AC6	9	3
AC7	9	3
AC8	9	3
AC9	9	3
AC10	9	3
AC11	6	3
AC12	3	3
AD1	9	3

A partir de los resultados de las Tablas 11, 12 y 13 se puede concluir que los oligómeros y polímeros de la invención provocan reducciones significativas del punto de fluidez a dosificaciones bajas y en una diversidad de formulaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un polímero u oligómero que comprende
- a) un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y
- 5 b) al menos tres grupos hidrocarbilo terminales y/o colgantes que tienen de 12 a 100 átomos de carbono, en el que los grupos hidrocarbilo están unidos al núcleo a través de
- c) un resto de enlace que comprende i) un grupo uretano y ii) un grupo seleccionado entre grupo uretano, urea y biuret.
- 2.- El polímero u oligómero según la reivindicación 1, en el que los grupos hidrocarbilo son grupos alifáticos lineales o ramificados.
- 10 3.- El polímero u oligómero según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero u oligómero comprende de 3 a 600 grupos hidrocarbilo b).
- 4.- El polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto de enlace comprende un grupo aromático ubicado entre el grupo uretano y el grupo seleccionado entre grupo uretano, urea y biuret.
- 15 5.- El polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el núcleo está seleccionado entre un polímero u oligómero de etilenimina, un polímero u oligómero de una trialcanol amina, un poliéster ramificado y una poliamida.
- 6.- El polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero u oligómero comprende grupos amina neutralizados por un ácido carboxílico que tiene de 6 a 24 átomos de carbono.
- 20 7.- Uso del polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para mejorar las propiedades de fluidez en frío de fluidos basados en hidrocarburos.
- 8.- Un método para disminuir la cantidad de precipitado sólido en un fluido basado en hidrocarburo al disminuir la temperatura, que comprende añadir al fluido basado en hidrocarburo un polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6.
- 25 9.- Una composición que comprende
- i) el polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 y
- ii) un fluido basado en hidrocarburo.
- 10.- La composición según la reivindicación 9, en la que el fluido basado en hidrocarburo es o comprende al menos uno entre petróleo crudo, fluido para procesamiento de metales, combustible diésel, combustible para calefacción, lubricante y un aceite de base lubricante.
- 30 11.- La composición según la reivindicación 9, en la que la cantidad de oligómero o polímero i) está dentro del intervalo de 0,001 a 1,000 % en peso, calculado sobre el peso total de la composición.
- 12.- Un proceso para preparar el polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, que comprende las etapas de
- 35 i) hacer reaccionar un monoalcohol que tiene un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono con un diisocianato para proporcionar un intermedio que tiene un grupo isocianato, uretano y grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono,
- ii) proporcionar un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y que tiene al menos tres grupos reactivos seleccionados de hidroxilo, amina primaria
- 40 y amina secundaria,
- iii) hacer reaccionar el intermedio preparado en la etapa i) con el núcleo oligomérico o polimérico proporcionado en la etapa ii).
- 13.- Un proceso para preparar el polímero u oligómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que el resto de enlace c) comprende i) un grupo uretano y ii) un grupo biuret, que comprende las etapas de
- 45 i) hacer reaccionar un mono-alcohol que tiene un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 100 átomos de carbono con un mono- o diisocianato que tiene un grupo uretdion para proporcionar un intermedio que tiene un grupo uretdion, uno o dos grupos uretano y uno o dos grupos hidrocarbilo que tienen 12 a 100 átomos de carbono,

ii) proporcionar un núcleo oligomérico o polimérico que comprende átomos de carbono y al menos uno de átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, y que tiene al menos tres grupos reactivos seleccionados entre amina primaria, amina secundaria y combinaciones de los mismos,

5 iii) hacer reaccionar el intermedio preparado en la etapa i) con el núcleo oligomérico o polimérico proporcionado en la etapa ii).