

SECCION INTERNACIONAL
CLASIFICACION C
C10
SUBCLASIFICACION L

P.- 44.729

British 2376/69

379443

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA COMPOSICION QUE CONTIENE HIDROCARBUROS" (Clase Internacional C101)

27.5.70



La presente invención se refiere a mejoradores de flujo que son particularmente adecuados para ser usados en combustibles residuales o petróleos crudos.

5 Aunque ciertos polímeros que han sido desarrollados recientemente como mejoradores de flujo para combustibles céreps, tales como combustibles que contienen residuo, y petróleos crudos, son buenos mejoradores de la aptitud para bombeo, el punto de vertido de la mezcla mejorador de flujo/combustible no es lo bastante bueno. Sorprendentemente, se ha hallado que el punto de vertido puede ser
10 mejorado incorporando en la mezcla ciertos tipos de otros mejoradores de flujo.

Según la invención, las mezclas de polímeros adecuadas para ser usadas como mejoradores de flujo, en
15 hidrocarburos y otros medios aceitosos, y que también dan una mezcla que tiene buen punto de vertido, comprenden al menos un polímero del tipo A y al menos un polímero del tipo B. El polímero del tipo A se define como un polímero que tiene una pluralidad de cadenas secundarias parafínicas
20 sustancialmente lineales, conteniendo cada cadena al menos 18 átomos de carbono, los cuales polímeros se derivan directa o indirectamente de la homo- o copolimerización de un compuesto que contiene un grupo orgánico capaz de experimentar polimerización. Las cadenas secundarias
25 del polímero contienen preferiblemente al menos 22 átomos de carbono.

Son ejemplos del grupo orgánico presente en los compuestos polimerizables los grupos carboxílicos, anhídrido, hidroxilo, amino y olefinicos. Convenientemente,
30 al menos el 25 % en moles, y preferiblemente al menos el



50 % en moles, de los compuestos de que se deriva el polímero, contiene una cadena secundaria parafínica sustancialmente lineal, que contiene al menos 18 átomos de carbono.

Son ejemplos de polímeros tipo A:

- 5 (1) Homopolímeros o copolímeros de compuestos que tiene un grupo orgánico (por ejemplo carboxílico, hidroxilo, amino, olefinico) capaz de experimentar polimerización, cuando dicho grupo orgánico está adyacente a una cadena parafínica sustancialmente lineal, que contiene al
- 10 menos 18 átomos de carbono, y preferiblemente al menos 22 átomos de carbono. Ejemplos: homo- o copolímeros de acrilatos de cadena larga, metacrilatos, ésteres vinílicos, ésteres alílicos, fumaratos, maleatos, éteres vinílicos, olefinas, incluyendo copolímeros de bloque de olefinas.
- 15 (2) Copolímeros de (i) al menos 25 % en moles, y preferiblemente más de 50 % en moles, de compuestos que tienen un grupo orgánico (por ejemplo carboxílico, hidroxilo, amino, olefínico) capaz de experimentar polimerización, cuando dicho grupo orgánico está adyacente a una cadena
- 20 parafínica sustancialmente lineal, que contiene al menos 18 átomos de carbono, y preferiblemente al menos 22 átomos de carbono, y (ii) compuestos capaces de experimentar polimerización con los compuestos del tipo (i), donde los compuestos (ii) tiene un grupo orgánico (por ejemplo carboxílico,
- 25 hidroxilo,, amino, olefinico) adyacente a un hidrocarbilo o un grupo hidrocarburo sustituido que tiene menos de 18 átomos de carbono, y preferiblemente menos de 10 átomos de carbono.

Ejemplos: copolímeros del compuesto de (1), con

30 compuestos de cadena corta del mismo tipo que en (1), pero



donde la cadena secundaria, según se ha definido en (1), está ausente; por ejemplo acetato de vinilo/fumarato de behenilo, metacrilato de metilo/metacrilato de behenilo, estireno/maleato de behenilo.

5 (3) Homopolímeros de compuestos capaces de experimentar polimerización, y que contienen un grupo orgánico (por ejemplo un grupo carboxílico, hidroxilo o amino) reaccionado con un compuesto de cadena larga que tiene un grupo orgánico (por ejemplo carboxílico, hidroxilo o amino)
10 capaz de reaccionar con el grupo orgánico presente en el homopolímero, estando el grupo orgánico del compuesto de cadena larga adyacente a una cadena parafínica sustancialmente lineal que contiene al menos 18 átomos de carbono, y preferiblemente más de 22 átomos de carbono. Convenientemente, al menos 25 %, y preferiblemente al menos 50 %, de
15 los grupos orgánicos del homopolímero están modificados por reacción con el grupo orgánico del compuesto de cadena larga,

20 Ejemplo: a. Poliácido acrílico, poliácido metacrílico, polianhidrido maleico reaccionados con alcoholes de cadena larga, por ejemplo alcohol behenílico, o aminas.

b. Polialcohol alílico reaccionado con ácidos de cadena larga, por ejemplo ácido behénico.

(4) Un copolímero X obtenido haciendo reaccionar
25 un compuesto de cadena larga, que contiene un grupo orgánico (por ejemplo hidroxilo, amino o carboxílico) adyacente a una cadena parafínica sustancialmente lineal que contiene al menos 18 átomos de carbono (preferiblemente al menos 22 átomos de carbono), con un copolímero Y obtenido por
30 copolimerización de una mezcla de monómeros, de los que



4

al menos el 25 % en moles, y preferiblemente más del 50 % en moles, contiene un grupo orgánico capaz de reaccionar con el compuesto de cadena larga. Preferiblemente, al menos el 50 %, y más preferiblemente al menos el 75 % de los grupos orgánicos del copolímero Y está modificado por reacción con el compuesto de cadena larga.

Ejemplos: a. Copolímeros de ésteres acrilato o metacrilato con ácido acrílico o metacrílico, reaccionados subsiguientemente con alcoholes de cadena larga, por ejemplo alcohol behenílico.

b. Copolímeros de alcohol alílico con estireno, reaccionados subsiguientemente con ácido beñénico.

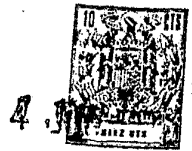
c. Copolímeros de olefinas, tales como etileno, propileno, etc, con anhídrido maleico, acetato de vinilo/anhídrido maleico; o copolímeros de estireno/anhídrido maleico; habiéndose hecho reaccionar subsiguientemente cada polímero con alcoholes de cadena larga, por ejemplo alcohol behenílico.

(5) Polímeros de condensación preparados por una reacción de condensación, por ejemplo una esterificación que implique la eliminación de agua. Así, por ejemplo, los copolímeros adecuados de este tipo se preparan por procedimientos en los que se hace reaccionar un compuesto que tiene uno o más grupos carboxilo con un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo alcohólico y/o amino, donde al menos uno de los compuestos tiene una cadena parafínica sustancialmente lineal adyacente al grupo formador de éster (es decir, el -OH o -COOH), que contiene al menos 18 átomos de carbono.

Un ejemplo de un copolímero tipo A puede ser

27.5.70

379443



preparado copolimerizando un éster de un alcohol etilénicamente insaturado con un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, con tal de que al menos uno de los ésteres tenga una cadena parafínica sustancialmente lineal que contenga al menos 18 átomos de carbono. Entre los ésteres adecuados de alcoholes insaturados se incluyen los ésteres vinílicos o alílicos de ácidos monocarboxílicos C_1 a C_{30} , por ejemplo los de ácidos acético, propiónico, butírico, hexoico, dodecanoico, behénico o mirístico. Son ésteres particularmente adecuados del acetato de vinilo, propionato de vinilo o behenato de vinilo. Entre los ésteres adecuados de ácidos carboxílicos insaturados se incluyen los ésteres de ácidos monocarboxílicos tales como ácidos acrílico, metacrílico, oleico o elaidico; ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos maleico, fumárico, mesacónico, citracónico o itacónico; o ésteres de otros ácidos policarboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo ácidos cis- y trans-aconítico.

La relación molar entre los dos tipos de éster puede variar, pero preferiblemente es de 25 a 75 % en moles de un éster, y de 75 a 25 % en moles del otro éster. Los ésteres pueden ser copolimerizados por iniciación por radicales libres, generados por descomposición de peróxidos o compuestos azo, tales como peróxido de benzóilo y azo-bis-isobutironitrilo, u otros compuestos similares.

Son copolímeros de este tipo particularmente preferidos los copolímeros de acetato de vinilo con fumaratos o maleatos de alcohol C_{18} a C_{40} , por ejemplo un copolímero de acetato de vinilo y éster fumarato de behenilo.

Los copolímeros tipo A tienen preferiblemente



un peso molecular número medio de 1000 a 100.000, y preferiblemente de 2000 a 20.000.

Otro ejemplo de polímero tipo A es un alcohol o acilpoliestireno en el que el radical alcohol o acilo
5 contiene al menos 18, y más preferiblemente al menos 22 átomos de carbono. Estos poliestirenos deben contener también, preferiblemente, de 2 a 50 unidades repetidas de estireno, y preferiblemente al menos la mitad de las unidades de estireno están alcoholadas o aciladas.

10 Son acilpoliestirenos particularmente adecuados aquellos en los que el grupo acilo (CRO-) tiene de 22 a 30 átomos de carbono, por ejemplo los derivados de ácido behénico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$. Estos acilpoliestirenos se pueden preparar disolviendo estireno en un disolvente, por
15 ejemplo o-diclorobenceno, y añadiendo a la solución así obtenida de 0,5 a 1,0 moles, por mol de estireno, de un complejo de haluro de acilo/trihaluro de aluminio. (El complejo puede ser preparado mezclando cantidades equimolares del trihaluro de aluminio, por ejemplo AlCl_3 , con
20 el haluro de acilo disuelto en un disolvente, por ejemplo o-diclorobenceno, preferiblemente a una temperatura de 20 a 70° C). Después de haberse añadido todo el complejo de haluro de acilo/haluro de aluminio a la solución de estireno, y de haberse detenido el desprendimiento de haluro
25 de hidrógeno, el catalizador de aluminio puede ser destruido por adición de agua o alcohol a la mezcla de reacción. El poliestireno acilado puede ser recogido en un disolvente adecuado, por ejemplo heptano o queroseno.

30 La relación entre unidades de estireno y unidades de acilo en el poliestireno puede variar, por ejemplo



-1 1072

de 1 : 1 a 2 : 1, respectivamente. El peso molecular número medio de los acilpoliestirenos debe ser preferiblemente de 1.000 a 25.000, por ejemplo de 8.000 a 15.000.

5 Otra clase adecuada de polímeros tipo A son los preparados condensando (1) un ácido dicarboxílico (convenientemente con una cadena de unión C_2 a C_6), o anhídrido o éster del mismo (convenientemente con un alcohol alifático C_1 a C_5), donde hay un grupo hidrocarburo de cadena rectilínea C_{18} a C_{44} unido a la cadena de carbono que une a
10 los dos grupos carbonilo del ácido, anhídrido o éster, con (2) un alcohol, amina o hidroxiamina, cada uno de los cuales tiene de 3 a al menos 6 grupos hidroxilo, amino primario o amino secundario, y (3) un ácido monocarboxílico (convenientemente de radical hidrocarburo $C_{12} - C_{30}$), con tal
15 de que, si solo hay 2 ó 3 átomos de carbono en la cadena de carbono que une a los grupos carbonilo del ácido dicarboxílico, anhídrido o éster, cualquier grupo amino del componente (2) ha de ser un grupo amino secundario. Convenientemente, el reaccionante (2) es un triol, amina secundaria
20 o hidroxiamina, cada uno de ellos convenientemente de C_4 a C_{100} y preferiblemente de C_4 a C_{41} ; o es una trialcanolamina, convenientemente de C_4 a C_{30} .

Para preparar el polímero se hacen reaccionar entre sí los tres componentes, es decir, (1), (2) y (3).
25 Preferiblemente se hacen reaccionar los tres componentes en cantidades equimolares, pero se pueden usar fácilmente pequeñas variaciones de las cantidades equimolares, por ejemplo hacer reaccionar de 0,8 a 1,2 moles de (1) con de 0,8 a 1,2 moles de (2) y de 0,8 a 1,2 moles de (3).

30 El peso molecular de los poliésteres y poliéster-

- 8 - 379443



-amidas debe ser preferiblemente mayor de 1.000, por ejemplo de 1.200 a 5.000.

5 Se describen ejemplos adecuados de tales polímeros de condensación en la memoria descriptiva de la patente británica 1.140.067, especialmente de los preparados condensando un anhídrido succínico sustituido con alqueni-
lo C_{30+} , con dietanolamina y una mezcla de ácidos grasos $C_{20} - C_{22}$.

10 Otros polímeros tipo A adecuados son los polímeros de condensación descritos en la memoria descriptiva de la patente española nº 366.848. Tales polímeros son obtenidos por reacción de condensación de (1) un ácido dicarboxílico (convenientemente con una cadena de unión de C_2 a C_6), o un anhídrido o un éster del mismo
15 (convenientemente con un alcohol alifático de C_1 a C_5), donde el número de átomos de carbono en la cadena que une a los dos grupos carbonilo es de 1 a 12, inclusive, con (2) un poliol que contenga al menos 4 y hasta al menos 6 grupos hidroxilo, donde todos los átomos de carbono en posición beta respecto a un grupo hidroxilo han de ser átomos de carbono terciario, y (3) un ácido monocarboxílico;
20 con tal de que el reaccionante (1) o el reaccionante (2) tenga, o ambos tengan, un grupo que comprenda carbono e hidrógeno y que también contenga al menos 8 átomos de carbono, unidos a uno de los átomos de carbono de la cadena de carbono que une a los dos grupos carbonilo de (1), o unidos al grupo carbonilo del ácido (3).

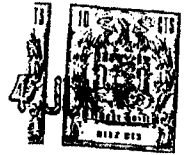
25 Para preparar el polímero, se hacen reaccionar entre sí los tres componentes, es decir, (1), (2) y (3).
30 En la realización preferida, cuando el poliol es un tetrol,



las cantidades de los tres componentes son 2 moles de (3) por mol de (1) y por mol de (2), pero se pueden usar fácilmente variaciones de estas cantidades, por ejemplo de 0,5 a 1,5 moles de (1) reaccionados con de 0,5 a 1,5 moles de (2) y de 1,0 a 3,0 moles de (3). El peso molecular de los polímeros debe ser preferiblemente más de 1.000, convenientemente de 1.200 a 20.000.

El reaccionante (1) es preferiblemente un ácido o anhídrido succínico sustituido con hidrocarburo (por ejemplo alquenilo o alcoholilo). El reaccionante (2) es preferiblemente un tetrol. Este puede ser, por ejemplo, 1,2,4,5-tetrametilobenceno o una polipentaeritrita, pero preferiblemente es pentaeritrita o una pentaeritrita halogenada. El reaccionante (3) contiene preferiblemente de 13 a 31 átomos de carbono. Para que los resultados sean óptimos, el grupo que comprende carbono e hidrógeno, sustituyente en los reaccionantes (1) o (3), es, o ambos son, un radical de cadena rectilínea, por ejemplo uno que tenga una longitud de cadena de 18 a 44 átomos de carbono. El peso molecular número medio de estos polímeros de condensación se hace preferiblemente mayor de 1.000, por ejemplo de 1.200 a 20.000. Un polímero de condensación particularmente preferido es el preparado condensando un anhídrido succínico, sustituido con alquenilo $C_{22} - C_{28}$ o con alquenilo C_{30+} , con pentaeritrita y una mezcla de ácidos grasos $C_{20} - C_{22}$.

En general, los copolímeros tipo A con polímeros solubles en aceite, mejoradores de flujo, caracterizados por un esqueleto de hidrocarburo, o un esqueleto de hidrocarburo interrumpido por éter o éster, en el que al menos



el 25 % en moles del monómero que constituye dicho polímero tiene cadenas secundarias alcohólicas sustancialmente rectilíneas, de 18 a 44, preferiblemente de 22 a 30, átomos de carbono, las cuales cadenas secundarias están unidas a dicho esqueleto polímero ya sea directamente o indirectamente, a través de enlaces éster, amida o éter.

El otro componente de la mezcla de polímeros de la invención es un polímero tipo B. Tales polímeros se definen como aquellos copolímeros de etileno y uno o más compuestos etilénicamente insaturados, tales que los copolímeros contienen al menos 50 % en moles, preferiblemente 82 - 99 % en moles, por ejemplo 86 - 97 % en moles, de unidades etileno polimerizadas, y el resto contiene compuestos etilénicamente insaturados que tienen doble enlace, preferiblemente un enlace terminal, y en los que, si hay alguna cadena parafínica sustancialmente lineal, cualquiera de tales cadenas contiene menos de 18 átomos de carbono, y preferiblemente menos de 5 átomos de carbono. Son ejemplos de tales compuestos etilénicamente insaturados, que pueden ser copolimerizados con el etileno, los ácidos, anhídridos, ésteres, aminas, compuestos hidroxílicos, nitrilos, amidas, imidas o haluros etilénicamente insaturados. Así, también se incluye el polietileno clorado que contiene de 10 a 60 % en peso de cloro, basado en el peso de polímero clorado.

Los comonómeros preferidos que pueden ser usados en las composiciones de la invención son aquellos de fórmula $R_1R_2C = CR_3R_4$, donde R_1 y R_3 son hidrógeno o hidrocarbilo C_1 a C_{10} , preferiblemente alcohol; R_2 es $-COOH$, $-COOR_5$, $-OR_5$, $-COR_5$, $-SR_5$, $-R_4$ o $-R_5$, donde R_5 es hidrocarbilo tal como alcohol o alcarilo, con tal de que cualquier cadena



secundaria lineal saturada allí presente contenga menos de 18 átomos de carbono; R_4 es R_1 , R_2 , $-\text{CONR}_1\text{R}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_3$, halógeno o $-\text{NCO}$.

5 Entre los compuestos etilénicamente insaturados adecuados, con los que se puede copolimerizar el etileno, se incluyen:

(1) Ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, y ácido itacónico.

10 (2) Esteres C_1 a C_9 (especialmente alcohólicos) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo los antes mencionados. Entre tales ésteres se incluyen, por ejemplo, los ésteres metílico, etílico, butílico (tanto normal como iso), hexílico, de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos fumárico o maleico.

15 (3) amidas, imidas y anhídridos, por ejemplo amidas, imidas y anhídridos (cuando existen) de los ácidos antes mencionados. Así, por ejemplo, se puede usar anhídrido maleico, acrilamida, maleimida o itaconamida.

20 (4) Compuestos hidroxílicos insaturados, por ejemplo alcoholes, polioles y compuestos fenólicos. Así, se puede usar, por ejemplo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, eicos-4-en-1-ol, but-2-en-1,4-diol, p-alilfenol (chavicol).

25 (5) Aminas y nitrilos insaturados, por ejemplo alilamina, cianuro de alilo, 1-aminobut-2-eno, 1-aminohex-5-eno, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilamina, o acrilonitrilo, metacrilonitrilo.

30 (6) Esteres alquénil alcohólicos, estirenos, haluros de alquénilo, aldehidos o cetonas insaturados. Así,



se puede usar, por ejemplo, éster vinil metílico, éster vinil etílico, éster alil-nhexínico, el propio estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, cloruro de vinilo (equivalente a polietileno clorado), cloruro de alilo, acroleína, metilvinilcetona o cinnamaldehído.

5

(7) Esteres insaturados de ácidos carboxílicos saturados, por ejemplo ésteres vinílicos o alílicos de ácidos monocarboxílicos C₁ a C₉, por ejemplo acetato de vinilo, acetato de alilo, butirato de vinilo o acetato de isopropenilo.

10

(8) Olefinas que contienen una cadena saturada de menos de 18 y preferiblemente no más de 9 átomos de carbono. Entre las olefinas adecuadas se incluyen el propeno, buteno-1-, buteno-2, hexeno-1 y estireno. Los copolímeros de etileno/olefina se preparan preferiblemente usando sistemas catalíticos Ziegler, por ejemplo trietilaluminio más tricloruro de titanio.

15

Los copolímeros tipo B se pueden preparar usualmente por polimerización usando un peróxido como iniciador, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo, tal como se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva, del mismo autor, de la patente española nº 360.793, o por catálisis Ziegler en el caso del etileno y compuestos de fórmula $R_1R_2C = CR_3R_4$, donde R₁ a R₄ son, todos, hidrocarbilo.

20

25

El polímero resultante debe contener más de 50 % en moles de etileno, particularmente de 82 a 99 % en moles, por ejemplo de 86 a 97 % en moles de etileno; y de 1 a 18 % en moles, por ejemplo de 3 a 14 % en moles, del etileno sustituido. Tales copolímeros tienen preferiblemente un

30



peso molecular número medio de 1.000 a 60.000, por ejemplo de 4.000 a 20.000.

En la mezcla de polímeros, la relación entre el polímero tipo A y el tipo B puede variar, y la variación de esta relación afectará a menudo sustancialmente a la aptitud de la mezcla para bombeo, cuando es añadida al petróleo o combustible. Sin embargo, en general, se hallará que es eficaz una relación en peso de 1 : 5 a 5 : 1, por ejemplo de 1 : 2 a 2 : 1.

Los polímeros son particularmente adecuados para ser usados en petróleos crudos o combustibles relativamente pesados. Los polímeros pueden ser añadidos al crudo en cualquier momento. Así, pueden ser añadidos "en el fondo del pozo", es decir, al crudo que asciende, por un punto de un pozo, convenientemente por el fondo, para evitar o reducir los depósitos parafínicos en el revestimiento del pozo. Los combustibles pesados preferidos son de dos tipos. Primero, combustibles que contienen residuos, que se definen como combustible que comprende residuos de destilación a presión atmosférica de petróleo crudo o petróleo de esquistos bituminosos, o mezclas de ellos. En segundo lugar, "combustibles de destilación instantánea", que se definen como aquellos combustibles destilados obtenidos por destilación instantánea, a presión reducida, de los residuos obtenidos por destilación de petróleo crudo a presión atmosférica.

Generalmente, el combustible que contiene residuos contendrá de aproximadamente 35 % a 100 % en peso de residuos, y usualmente tendrá viscosidades cinemáticas comprendidas entre 10 y 3.500 cS a 38° C. Sin embargo, la viscosidad de algunos combustibles particularmente céreos pue-



de ser difícil de medir con exactitud a 38°C, y es bien sabido en la técnica que la viscosidad de tales combustibles es medida por la viscosidad a una temperatura mayor. Luego se obtiene la viscosidad de 38°C por extrapolación, usando un diagrama R.E.F.U.T.A.S. de viscosidad-temperatura. La viscosidad cinemática extrapolada caerá entonces en el intervalo deseado a 38°C. El diagrama R.E.F.U.T.A.S. de temperatura-viscosidad fué diseñado por C.E. Kelly, M. Sc. (Tech.), F.I.C., M. Inst. Pet., A.M.I.A.E. Derechos de reproducción reservados en Gran Bretaña y EE.UU. por Baird y Tatlock (London) Limited, 14 - 17 Cross Street, Hatton Garden, Londres E. C. 1.

Se prefieren los combustibles que tienen viscosidades dinámicas de 15 a 1.500 cS a 38°C, y también son particularmente adecuados los combustibles en los que al menos el 60% en peso del combustible hierve por encima de 260°C a presión atmosférica.

Entre los combustibles a los que se aplica la invención se incluyen, por tanto, los combustibles ligeros, medios, pesados y para calderas u hornos, variando las viscosidades entre aproximadamente 10 - 3.500 cS a 38°C, aunque, sin embargo, usualmente la viscosidad máxima será aproximadamente 1.500 cS a 38°C. Se describen ejemplos de combustibles adecuados en la Parte 3, Combustibles Industriales y Marinos, de BS 2869:1.957.

También se pueden usar petróleos crudos de los que se derivan los combustibles.

La mezcla de polímeros puede ser añadida a petróleo crudo o combustible pesado, preferiblemente, en una proporción de 0,0001 % en peso hacia arriba, por ejemplo

379463



de 0,0001 a 10 %, deseablemente entre 0,001 y 10 % en peso, especialmente entre 0,01 y 1,0 %, más especialmente entre 0,02 y 0,4 %, por ejemplo aproximadamente 0,3 % en peso, basado en el combustible.

5 Desde luego, en todos los casos, los dos o más polímeros que constituyen la mezcla de polímeros pueden ser añadidos por separado al petróleo o combustible, en vez de ser mezclados primero entre sí.

10 El petróleo o combustible puede, desde luego, contener otros aditivos, por ejemplo agentes contra la suciedad, productos químicos para eliminación de sales, o aditivos mejoradores de combustión, etc.

Ejemplo 1

15 Se prepararon dos copolímeros:

Tipo A.- Copolímero de (1) un anhídrido alquencil-succínico C_{30+} (AAS), (2) pentaeritrita, y (3) una mezcla de ácidos grasos $C_{20} - C_{22}$. Este copolímero, que tenía un peso molecular número medio de aproximadamente 2.500, fué
20 preparado haciendo reaccionar entre sí las materias primas a 200° C, durante 6 horas, con destilación del agua eliminada. La relación molar (1) : (2) : (3) fué 1,45 : 1,0 : 1,9. El AAS fué preparado haciendo reaccionar anhídrido maleico con una alfa olefina de peso molecular aproximadamen-
25 te igual a 650 (C_{30+}), preparada por polimerización de etileno.

Tipo B.- Copolímero al azar de 28 % en peso de etileno y 72 % en peso de acetato de vinilo, que tiene un peso molecular número medio de aproximadamente 20.000. Fué
30 preparado por copolimerización de etileno y acetato de vi-

379447



nilo a una presión de aproximadamente 1400 kg/cm^2 , usando oxígeno como iniciador. Las técnicas empleadas fueron las conocidas para la copolimerización de etileno y acetato de vinilo.

5 Los dos copolímeros, A y B, mezclados entre sí, fueron añadidos, en concentración de 0,10% en peso y 0,05% en peso, a un combustible que contiene residuo, residuo libio, que tiene las siguientes características:

10	Punto superior de vertido	41°C
	T.V.F.	421°C
	Viscosidad cinemática 50°C	118,3 cS
	99°C	24,03 cS

15 También, para comparación, se añadieron al residuo libio copolímero A solo y copolímero B solo, en cada caso a concentración de 0,15% en peso.

En la siguiente tabla 1 se muestran los resultados obtenidos:



Tabla 1

Copolímero A	Copolímero B	Punto superior de vertido, °C (1)	Temperaturas límite de viscosidad Ferranti a 25 poises, °C, aptitud para bombeo I.P. (2)
nada	nada	41	35
-	0,15% en peso	32	23
0,15% en peso	-	16	26
0,10% en peso	0,05% en peso	14	23

- (1) El punto superior de vertido fué determinado por el Método 15/67 del Instituto del Petróleo.
- (2) El límite de viscosidad Ferranti a 25 poises fué determinado por el método descrito en J. Inst. Pet., marzo 1966. El límite se midió en °C, siendo el límite la temperatura, en °C, a la que la viscosidad de la muestra fué 25 poises. La viscosidad es la aptitud para bombeo del Instituto del Petróleo, "aptitud para bombeo I.P.".

Ejemplo 2

En este ejemplo unos copolímeros A y B, preparados por los métodos descritos en el Ejemplo 1, fueron usados junto con otros dos copolímeros A' y A''.

A'.- Copolímero tipo A, con proporciones molares iguales de acetato de vinilo y fumarato de behenilo, que tiene un peso molecular número medio de 20.000. Fué preparado por polimerización usando peróxido de benzóilo como iniciador.

A''.- Copolímero tipo A, es decir, poliestireno



acrilado que tiene un peso molecular número medio de aproximadamente 10.000, y preparado a partir de ácido behénico de la forma antes descrita.

Se añadieron al mismo residuo libio descrito en el ejemplo 1 unas mezclas de B con A, A' o A''. Para fines de comparación, los cuatro copolímeros A, B, A' y A'' fueron añadidos por separado al residuo libio. Los resultados obtenidos fueron como sigue.

10

Tabla 2

	Aditivo	Concentración, % en peso	Punto superior de vertido, °C	Limite de viscosidad Ferranti a 25 poises, aptitud para bombeo I.P., °C
15	Ninguno	-	41	37
	B	0,02	33	24
		0,05	32	22
		0,15	32	20
	A'	0,02	33	27
20		0,05	16	28
		0,15	12	24
	A''	0,02	33	30
		0,05	12	24
		0,15	4	25
25	A	0,05	35	27
		0,10	16	27
		0,15	16	27

27.5.70

379463



Tabla 2 (Continuación)

	Aditivo	Concen- tración % en peso	Punto superior de vertido, °C	Limite de visco- sidad Ferranti a 25 poises, ap- titud para bom- beo I.P., °C
5	B+A' (1:1) en peso	0,02	36	26
		0,04	23	26
		0,06	15	23
		0,08	12	22
10	B+A' (1:2) en peso	0,025	32	24
		0,05	16	24
		0,09	10	22
	B+A'' (1:4) en peso	0,025	23	23
15		0,063	9	20
		0,10	7	21
	B+A'' (1:2) en peso	0,063	2	20
	A+B (1:1) en pe- so	0,04	33	29
20		0,08	34	24
		0,16	6	21
	A+B (4:1) en pe- so	0,0125	36	31
		0,025	37	28
25		0,05	33	26
		0,075	12	24

Puede verse que, en general, las propiedades óp-
timas con mínima cantidad de aditivo se obtienen cuando se
combina el copolímero B con uno de los polímeros A, A' o A''.



Vease en el ejemplo 1 la referencia de la "aptitud para bombeo I.P."

Ejemplo 3

5 Se prepararon mezclas similares a las del ejemplo 2, usando copolímeros A, B y A'. Estas mezclas fueron añadidas a un aceite combustible residual pesado, norteafricano, que tenía las siguientes características:

	Punto superior de vertido	33°C
	Viscosidad cinemática a 60°C	67,8 cS
10	a 99°C	14,93cS

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

15.6.70

- 21 - 379443

4 JUN



	Aditivo	Concen- tración % en peso	Punto superior de vertido, °C	Limite de visco- sidad Ferranti a 25 poises, apti- tud para bombeo I.P. °C
	Ninguno	-	33	33
5	A'	0,02	29	19
		0,05	18	19
		0,10	10	16
	B	0,02	32	20
		0,04	29	18
10		0,15	8	15
	A'+B (1:1) en peso	0,02	6	17
		0,03	12	16
		0,05	5	15
15		0,08	8	11
	A	0,05	28	21
		0,10	11	19
		0,15	7	19
	B+A (1:4) en peso	0,0125	28	18
20		0,025	28	19
		0,05	12	17
		0,075	8	17

25 De nuevo, puede verse que, en general, los resul-
tados óptimos con la cantidad mínima de aditivos se obtienen
cuando se combina el copolímero B con cualquiera de los
polímeros A o A'.

30 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña, el 9 de Mayo de 1.969, con el
número 23776/69, se acoge a los beneficios del artículo

27.5.70

379443



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento de preparar una composición que contiene hidrocarburos, que comprende mezclar una proporción en peso principal de un aceite crudo o un combustible que comprende un residuo de destilación de aceite crudo, o un combustible de destilación instantánea, y una proporción pequeña en peso de una mezcla de polímero que contiene al menos un polímero A, que tiene una pluralidad de cadenas secundarias parafinicas, sustancialmente lineales, cada una de las cuales contiene al menos 18 átomos de carbono, el cual polímero se deriva directa o indirectamente de la homo- o copolimerización de un compuesto que contiene un grupo orgánico capaz de experimentar polimerización; y al menos un polímero B, que es un copolímero de etileno y uno o más compuestos etilénicamente insaturados, de tal manera que el copolímero contiene al menos 50% en moles

20

25

30

1/2



de unidades de etileno polimerizadas, y el resto contiene compuestos etilénicamente insaturados que tienen doble enlace, preferiblemente un enlace terminal, y donde, si hay en ellos alguna cadena parafinica sustancialmente lineal, cualquiera de tales cadenas contiene menos de 18 átomos de carbono.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 donde cada una de dichas cadenas secundarias del polímero A contiene al menos 22 átomos de carbono.

10

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero A es un homo- e copolímero de un compuesto en el que dicho grupo orgánico está adyacente a una cadena parafinica sustancialmente lineal que contiene al menos 18 átomos de carbono.

15

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el polímero A es un homo- o copolímero de acrilatos, metacrilatos, fumaratos o maleatos de cadena larga.

20

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, donde el polímero A es un copolímero de acetato de vinilo y fumarato de behenilo.

25

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero A es el producto de reacción de (i) dicho homopolímero derivado directa o indirectamente, y (ii) un compuesto de cadena larga que tenga un grupo orgánico capaz de reaccionar con el grupo orgánico presente en el homopolímero, estando el grupo orgánico del compuesto de cadena larga adyacente a una cadena parafinica sustancialmente lineal que contiene al menos 18 átomos de carbono.

30

ref.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero A es el producto de reacción de (1) un compuesto de cadena larga que contiene un grupo orgánico adyacente a una cadena parafínica sustancialmente lineal, que contiene al menos 18 átomos de carbono, con (2) un copolímero de una mezcla de monómeros de los que al menos el 25% en moles contiene un grupo orgánico reactivo con el compuesto de cadena larga.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, donde el polímero A es el producto de reacción de un alcohol de cadena larga, tal como alcohol behenílico, con un copolímero de (i) un éster acrilato y ácido acrílico, o (ii) una alfa-olefina y anhídrido maleico, o (iii) estireno y anhídrido maleico.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero A es un polímero de un éster de un alcohol etilénicamente insaturado con un éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, teniendo al menos uno de los ésteres una cadena parafínica sustancialmente lineal de al menos 18 átomos de carbono.

20 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, donde el polímero A es un copolímero de acetato de vinilo y un fumarato o maleato de alcohol C₁₈ a C₄₀, preferiblemente fumarato de behenilo.

25 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero A tiene un peso molecular número medio de 1.000 a 100.000.

30 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero A es un acil- o alcoholpoliestire-

pat.

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

no, donde el radical acilo o alcoholo contiene al me-
nos 18 átomos de carbono, preferiblemente de 22 a 30
átomos de carbono.

5 13.- Un procedimiento según la reivindicación
12, donde el polímero A tiene un peso molecular número
medio de 1.000 a 25.000.

10 14.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1, donde el polímero A es el producto de condensar
(1) un ácido dicarboxílico, o anhídrido o éster del
mismo, en el que hay un grupo hidrocarburo C_{18} a C_{44}
unido a la cadena de carbono que une a los dos grupos
carbonilo del ácido, anhídrido o éster, con (2) un
15 alcohol, amina o hidroxiamina, cada uno de los cuales
tiene tres o más grupos hidroxilo, amino primario o
amino secundario, y (3) un ácido monocarboxílico, con
tal de que, si solo hay dos o tres átomos de carbono
en la cadena de carbono que une a los grupos carbonilo
del ácido dicarboxílico, anhídrido o éster, cualquier
grupo amino del componente (2) ha de ser un grupo ami-
20 no secundario.

25 15.- Un procedimiento según la reivindicación
14, donde el polímero A es el producto de condensación
de un anhídrido alquenilsuccínico C_{30+} con dietanola-
mina y una mezcla de ácidos grasos $C_{20} - C_{22}$.

30 16.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 14 o 15, donde el polímero A tiene un peso mo-
lecular número medio de 1.000 a 5.000.

35 17.- Un procedimiento según la reivindicación
11, donde el polímero A es el producto de condensar
(1) un ácido dicarboxílico, o anhídrido o éster del



- 1 0 1 1 1 9 7 2

5 mismo, donde el número de átomos de carbono de la ca-
 dena que une a los dos grupos carbonilo es de 1 a 12
 inclusive, con (2) un poliol que contiene al menos 4
 grupos hidroxilo, donde todos los átomos de carbono en
 posición beta respecto a un grupo hidroxilo han de ser
 átomos de carbono terciario, y (3) un ácido monocar-
 boxílico; con tal de que el reaccionante (1) o el reac-
 cionante (2) tenga, o ambos tengan, un grupo que com-
 prenda carbono e hidrógeno y que contenga también al
 10 menos 8 átomos de carbono, unidos a uno de los átomos
 de carbono de la cadena de carbono que une a los dos
 grupos carbonilo de (1), o unidos al grupo carbonilo
 del ácido 3.

15 18.- Un procedimiento según la reivindica-
 ción 17, donde el polímero A es el producto de conden-
 sación de un anhídrido alquenilsuccínico $C_{22} - C_{28}$, o
 alquenilsuccínico C_{30+} , con pentaeritrita y una mezcla
 de ácidos grasos $C_{20} - C_{22}$.

20 19.- Un procedimiento según las reivindica-
 ciones 17 ó 18, donde el polímero A tiene un peso mo-
 lecular número medio de 1.000 a 20.000.

25 20.- Un procedimiento según cualquiera de
 las reivindicaciones precedentes, donde el polímero
 B es un copolímero que contiene de 82 a 99 % en moles
 de unidades de etileno polimerizadas, siendo preferi-
 blemente un copolímero de etileno y un comonomero de
 fórmula $R_1R_2C = CR_3R_4$, donde R_1 y R_3 son hidrógeno
 o hidrocarburo, preferiblemente alcohol, de C_1 a
 C_{10} ; R_2 es $-COOH$, $-COOR_5$, $-OR_5$, $-COR_5$, $-SR_5$, $-R_4$ ó
 30 $-R_5$, donde R_5 es hidrocarbilo, tal como alcohol o

29.11.72

1/21



alcarilo, con tal de que cualquier cadena secundaria lineal saturada presente en él contenga menos de 18 átomos de carbono; R₄ es R₁, R₂, -CONR₁R₃, -CH₂OH, -CN, -CH₂NR₁R₃, halógeno o -NCO.

5 21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, donde el polímero B es un copolímero de etileno y ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico o ácido maleico, o sus ésteres de alcohol C₁ - C₉ o sus anhídridos.

10 22.- Un procedimiento según la reivindicación 20, donde el polímero B es un copolímero de etileno y estireno, o un alcohilestireno.

15 23.- Un procedimiento según la reivindicación 20, donde el polímero B es un polietileno halogenado o un copolímero de etileno/acetato de vinilo, teniendo preferiblemente un peso molecular número medio de 1.000 a 60.000.

20 24.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la relación en peso entre el polímero A y el polímero B es de 1 : 5 a 5 : 1.

25 25.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se emplea un total de 0,0001 % en peso a 10% en peso de los polímeros, preferiblemente de 0,01 a 1,0% en peso, basado en el peso del petróleo crudo o combustible.

26.- Un procedimiento de preparar una composición que contiene hidrocarburos.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

ref.

379443



1972

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 DIC. 1972

P.A.

Alberto de Eizaguirre
Por favor.

29.11.72
ACV.

by

- 29 -

379443