

POLIÉSTERES HIPERRAMIFICADOS MODIFICADOS CON ÁCIDOS GRASOS RAMIFICADOS Y SU USO COMO INHIBIDORES DE PARAFINA

La invención se refiere a un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente que se puede obtener mediante un proceso de 2 etapas de hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un poliol que comprende al menos 3 grupos hidroxilo y un monómero que comprende un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado que comprende grupos hidroxilo terminales y al menos esterificar parcialmente los grupos hidroxilo terminales con una mezcla de ácidos carboxílicos que comprenden al menos grupos ácido carboxílico alifáticos saturados lineales y grupos ácido carboxílico alifáticos saturados ramificados. Además, la invención se refiere a formulaciones que comprenden hidrocarburos y tales poliésteres y al uso de tales poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente o formulaciones de estos como depresor del punto de fluidez o inhibidor de cera para petróleo crudo.

Las formaciones subterráneas de aceite mineral suelen tener temperaturas relativamente altas. Luego de la producción del petróleo crudo a la superficie, el petróleo crudo producido se enfría en mayor o menor grado según la temperatura de producción y las condiciones de almacenamiento o transporte.

De acuerdo con su origen, los petróleos crudos tienen diferentes proporciones de ceras, que consisten fundamentalmente en n-parafinas de cadena larga. De acuerdo con el tipo de petróleo crudo, la proporción de tales parafinas puede ser, por lo general, de 1 a 30 % en peso del petróleo crudo. Cuando la temperatura desciende por debajo de un nivel particular en el curso del enfriamiento, las parafinas se pueden cristalizar, por lo general, en forma de plaquetas. Las parafinas precipitadas perjudican considerablemente la fluidez del petróleo. Los cristales de n-parafina en forma de plaquetas pueden formar una especie de estructura de castillo de naipes que encierra el petróleo crudo, de modo que el petróleo crudo deja de fluir, aunque la porción predominante todavía es líquida. La temperatura más baja a la que una muestra de petróleo todavía fluye durante el proceso de enfriamiento se conoce como punto de fluidez ("punto de fluencia"). Para la medición del punto de fluidez se utilizan métodos de prueba estandarizados. Las parafinas precipitadas pueden bloquear filtros, bombas, tuberías y otras instalaciones o depositarse en tanques, lo que conlleva un alto nivel de limpieza.

La temperatura de depósito de los depósitos de petróleo está generalmente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, de 40 °C a 100 °C. El petróleo crudo se produce a partir de tales depósitos mientras aún está caliente y, naturalmente, se enfría más o menos rápidamente hasta temperatura ambiente durante o después de la producción, o bien hasta temperaturas más bajas en las condiciones climáticas correspondientes. Los petróleos crudos pueden tener puntos de fluidez por encima de la temperatura ambiente, de modo que los petróleos crudos de este tipo pueden solidificarse durante o después de la producción.

Se sabe que el punto de fluidez de los petróleos crudos puede reducirse mediante aditivos adecuados. Esto puede evitar que las parafinas precipiten durante el enfriamiento del petróleo crudo producido. Los aditivos adecuados evitan, en primer lugar, la formación de dichas estructuras tipo castillo de naipes y, por lo tanto, reducen la temperatura a la que se solidifica el petróleo crudo. Además, los aditivos pueden promover la formación de cristales de parafina finos, bien cristalizados y que no se aglomeran, de modo que se garantiza el transporte de petróleo sin interrupciones. Tales aditivos también se denominan depresores del punto de fluidez o mejoradores del flujo.

Los inhibidores de parafina o inhibidores de cera se refieren a aquellas sustancias destinadas a prevenir la deposición de parafinas o ceras de parafina sobre superficies en contacto con petróleos crudos u otros aceites que contienen ceras y/o productos de aceites minerales.

Una clase de compuestos químicos que se han sugerido como depresores del punto de fluidez, inhibidores de cera o mejoradores del flujo en frío comprende polímeros dendríticos o hiperramificados o derivados de estos.

WO 96/12755 A1 describe un mejorador del flujo en frío a base de dendrímero soluble en aceite que comprende un núcleo central a base de amina unido a través de una pluralidad de grupos polares a un cuerpo dendrítico que está unido a través de una pluralidad de grupos polares a una periferia de hidrocarbilo que consiste en grupos n-alquilo de 8 a 1000 átomos de carbono.

Alan R. Katritzky et al., Journal of the Chinese Chemical Society, 1997, 44, 575–580 describen la síntesis de dendraminas y dendramidas y su aplicación en la industria petrolera, en particular, como inhibidores de cera.

EP 1 557 411 A2 describe un agente nucleante a base de polímeros hiperramificados que comprenden un núcleo hiperramificado al que se unen cadenas de C₈ a C₄₀ alquilo a través de grupos éster, carbonato, tioéter, amida, uretano, urea o

-CO-CH₂CH₂-NR'. El agente nucleante se puede utilizar para mejorar las propiedades de flujo en frío de petróleos crudos, combustibles, aceites, lubricantes o combustibles a base de grasas que contienen parafina.

WO 2006/056578 A1 describe un método para mejorar la fluidez de una mezcla que contiene cera y otros hidrocarburos que comprende la adición de una amida de poliéster hiperramificada.

WO 2013/019704 A1 divulga un mejorador del flujo de hidrocarburos que comprende un núcleo dendrítico ramificado que tiene al menos 16 grupos hidroxilo terminales y en donde al menos uno de los grupos hidroxilo terminales está esterificado con al menos una porción ácido carboxílico que comprende de 6 a 30 átomos de carbono. El núcleo dendrítico comprende un centro de carbono cuaternario. El documento se refiere además a un método para extraer fluido de hidrocarburo de una cavidad que comprende la etapa de agregar dicho mejorador de fluido al fluido de hidrocarburo. WO 2015/070121 A1 divulga el uso del mismo producto como inhibidor de asfaltenos.

Khadid I. Kabel *et al.*, Research on Chemical Intermediates, 2015, 41 (1), 457-474, describen la síntesis y la evaluación del dendrímero PAMAM y el copolímero en bloque PDPF-*b*-POP como inhibidor/dispersante de asfaltenos.

WO 2019/185401 A1 divulga poliésteres hiperramificados modificados y su uso como inhibidor de cera o como depresor del punto de fluidez. Los poliésteres hiperramificados se sintetizan en una reacción de 2 etapas. En una primera etapa, se sintetiza un núcleo de poliéster hiperramificado que comprende grupos OH terminales. En una segunda etapa, los grupos OH terminales se hacen reaccionar con ácidos carboxílicos hidrófobos, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado modificado que comprende grupos hidrófobos terminales. Los ácidos carboxílicos adecuados preferentemente tienen la fórmula R-COOH, en donde R es una porción hidrocarburo que tiene al menos 6, preferentemente al menos 10 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburo pueden ser grupos hidrocarburo saturados lineales o insaturados lineales, o grupos hidrocarburo saturados ramificados o insaturados ramificados. También se ha sugerido utilizar una mezcla de grupos hidrocarburo alifáticos saturados lineales con grupos hidrocarburo alifáticos insaturados lineales o una mezcla de grupos hidrocarburo alifáticos saturados lineales con grupos hidrocarburo alifáticos saturados ramificados.

WO 2020/231994 A1 divulga un método para agregar un mejorador del flujo a fluidos de petróleo que comprenden un solvente y un mejorador del flujo a base de

dendrúmero en donde el núcleo de dendrúmero se modifica con una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados. Una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados produce productos que tienen una viscosidad menor a bajas temperaturas en comparación con productos para los cuales se usan solo ácidos grasos saturados.

En consecuencia, la presente invención se refiere a poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente, que se pueden obtener mediante el siguiente proceso:

- (a) hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un poliol (A) que comprende al menos 3 grupos hidroxilo y una molécula (B) que comprende un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo, al calentar la mezcla hasta una temperatura de al menos 100 °C, en donde la relación molar (B): (A) es de 1000: 1 a 10: 1, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado que comprende grupos hidroxilo terminales; y
- (b) hacer reaccionar la mezcla obtenida en el transcurso de la etapa (a) con una mezcla de ácidos monocarboxílicos (D) al calentarla hasta una temperatura de al menos 100 °C, por lo que se esterifica al menos una parte de los grupos OH terminales del poliéster obtenido en el transcurso de la etapa (a), en donde los ácidos monocarboxílicos (D) comprenden
 - (D1) al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal, en donde al menos uno de los ácidos carboxílicos (D1) comprende al menos 20 átomos de carbono, y
 - (D2) al menos un ácido carboxílico alifático saturado ramificado (D2) que comprende al menos 4 átomos de carbono,

en donde la relación molar (D1): (D2) es de 1: 2 a 15: 1.

Además, la invención se refiere a formulaciones que comprenden al menos un hidrocarburo o una mezcla de diferentes hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de al menos 100 °C y un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente como se describió anteriormente.

Además, la invención se refiere al uso de tales poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente o formulaciones de estos como depresor del punto de fluidez o inhibidor de cera para petróleo crudo.

Figuras:

Figura 1	Representación esquemática de la estructura de un polímero hiperramificado.
----------	---

Figura 2	Resumen de las mediciones del punto de fluidez en petróleo crudo
----------	--

Con respecto a la invención, lo siguiente puede indicarse específicamente:

Poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente

Los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente de acuerdo con la presente invención se pueden obtener mediante un proceso de 2 etapas que comprende al menos las etapas del proceso (a) y (b). En la etapa (a), se sintetiza un poliéster hiperramificado que comprende grupos hidroxilo terminales. En la segunda etapa (b), los grupos hidroxilo terminales se esterifican al menos parcialmente con una mezcla que comprende ácidos carboxílicos lineales y ramificados, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente. Los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente son solubles en hidrocarburos. En una etapa opcional (c), los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente se disuelven en hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos.

El término "hiperramificado" es conocido por la persona del oficio de nivel medio. Con respecto a la definición de polímeros dendriméricos e hiperramificados, en general, ver, por ejemplo, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J., 2000, 6 (14), 2499. Los poliésteres hiperramificados tienen un alto grado de ramas y se pueden sintetizar mediante el uso de moléculas XY_n de monómeros que comprenden un grupo carboxi X y n, preferentemente 2 grupos hidroxilo Y. Se pueden encontrar más detalles, por ejemplo, en WO 2019/185401 A1, página 13, línea 25 a página 14, línea 30. Una representación esquemática de un polímero hiperramificado se puede encontrar en la Figura 1.

Etapas (a)

En el transcurso de la etapa (a), una mezcla que comprende al menos un poliol (A) que comprende al menos 3 grupos hidroxilo y una molécula (B) que comprende un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo se hace reaccionar al calentar la mezcla hasta una temperatura de al menos 100 °C, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado que comprende grupos hidroxilo terminales. Opcionalmente, un diol (C) que tiene un peso molecular de al menos 100 g/mol puede estar presente en la mezcla. Por supuesto, pueden utilizarse monómeros adicionales además de (A), (B) y opcionalmente (C).

El poliol (A) comprende al menos 3 grupos hidroxilo. En una forma de realización,

la cantidad de grupos hidroxilo es de 3 a 6, en particular de 3 a 5. En una forma de realización, el poliol comprende 3 grupos hidroxilo. Se prefiere que el poliol (A) no contenga grupos funcionales distintos de los grupos hidroxilo.

Los ejemplos de polioles (A) adecuados comprenden glicerol, butan-1,2,4-triol, n-pentan-1,2,5-triol, n-pentan-1,3,5-triol, n-hexan-1,2,6-triol, n-hexan-1,2,5-triol, n-hexan-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcar, tales como mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol. Además, se pueden usar derivados alcoxilados, en particular, etoxilados, de los polioles (A) mencionados anteriormente. Por supuesto, se pueden usar mezclas de dos o más de dos polioles (A) diferentes.

En una forma de realización de la invención, los polioles (A) se seleccionan del grupo de glicerol, trimetilolpropano, trimetiloetano y pentaeritritol o los derivados etoxilados respectivos. En una forma de realización, se utiliza trimetilolpropano.

El monómero (B) comprende un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo. La cantidad de grupos hidroxilo puede ser, en particular, de 2 a 4, preferentemente 2 o 3. En una forma de realización de la invención, el monómero (B) comprende un grupo ácido carboxílico y dos grupos hidroxilo. Los monómeros (B) pueden tener grupos funcionales adicionales, pero se prefiere que no estén presentes grupos funcionales además de los grupos ácido carboxílico e hidroxilo.

Los ejemplos de monómeros (B) comprenden ácido 2,2,2-tris(hidroximetil)acético, ácido 2,3-dihidroxipropiónico, ácidos de azúcar, tales como ácido glucónico, ácido glucárico, ácido glucurónico, ácido galacturónico o ácido mícico (ácido galactárico), ácido 2,4-, 2,6- o 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)valérico, ácidos 2,2-bis(hidroximetil)alcan-carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico) y ácido 2,2-bis(hidroximetil)valérico, preferentemente ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico) o ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico). En una forma de realización de la invención, los monómeros (B) se seleccionan de ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico) y ácido 2,2-dihidroximetilpropiónico (ácido dimetilolpropiónico). En una forma de realización preferida, el ácido dimetilolpropiónico se utiliza como monómero (B).

Los monómeros (B) se pueden utilizar como ácidos carboxílicos libres o en forma de sales, como sales de amonio o de metales alcalinos. Además, también se pueden utilizar derivados activados del grupo ácido carboxílico, tales como, por

ejemplo, anhídridos o cloruros de ácido. Sin embargo, se prefiere que los ácidos carboxílicos se usen como tales.

En una forma de realización de la invención, además de los componentes (A) y (B) también está presente un diol (C) que tiene un peso molecular de al menos 100 g/mol. El diol se caracteriza porque tiene dos grupos hidroxilo, preferentemente en forma de $-\text{CH}_2\text{-OH}$. El diol (C) funciona como un extensor de cadena. El peso molecular promedio en número M_n preferentemente es de al menos 500 g/mol, por ejemplo, en el rango de 500 a 5000 g/mol.

Los ejemplos de dioles (C) comprenden 1, ω -dioles, tales como 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol o ciclohexanodiol. Preferentemente, se pueden utilizar dioles de poliéter, tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, poliTHF $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{-H}$, en donde n es un número entero con un valor que se ajusta para cumplir con el peso molecular del polímero. Por supuesto, se pueden utilizar mezclas de dos o más de dos dioles diferentes (C). En una forma de realización de la invención, los dioles (C) se seleccionan del grupo de polietilenglicol, polipropilenglicol y poliTHF, en particular los que tienen un M_n de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 1000 a 5000 g/mol.

De acuerdo con la invención, la relación molar de los componentes (B): (A) es de 1000:1 a 10:1, es decir, (B), preferentemente de 700:1 a 50:1 o de 300:1 a 100:1.

Si un diol (C) está presente, la relación molar (B): (C) también está en el rango de 1000:1 a 10:1, con mayor preferencia de 700:1 a 25:1 o de 500:1 a 50:1.

La etapa (a) se lleva a cabo al mezclar los componentes (A), (B), opcionalmente (C) y componentes adicionales y calentarlos hasta una temperatura de al menos 100 °C. La temperatura de reacción no debe exceder 200 °C. En una forma de realización, la temperatura de reacción es de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 120 °C a 180 °C o de 140 °C a 170 °C. En ciertas formas de realización, la temperatura de reacción se puede elevar lentamente hasta dichas temperaturas.

La reacción preferentemente puede llevarse a cabo mediante el uso de la mezcla como tal, es decir, sin agregar un solvente. En otras formas de realización, la etapa (a) puede llevarse a cabo en un solvente adecuado. Los ejemplos comprenden hidrocarburos, tales como parafinas o aromáticos, tales como, por ejemplo, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, mezcla de isómeros de xileno, etilbenceno, clorobenceno y orto-diclorobenceno y meta-diclorobenceno.

En el transcurso de la reacción de los componentes (A), (B) y opcionalmente

(C) se forma agua, que se debe eliminar de la mezcla de reacción. En una forma de realización de la invención, el agua se destila de la mezcla de reacción. A los fines de eliminar el agua, la presión se puede reducir, por ejemplo, de 50 a 500 hPa. En otras formas de realización, los aditivos que eliminan el agua se pueden agregar antes y/o durante la reacción. Los ejemplos de aditivos que eliminan el agua incluyen tamices moleculares, particularmente el tamiz molecular 4 Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 .

En una forma de realización de la invención, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador para la esterificación. Los ejemplos de catalizadores adecuados comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alumbre, gel de sílice ácido y alúmina ácida, u ácidos orgánicos, tales como ácido para-toluensulfónico o ácido metansulfónico. Los ejemplos adicionales comprenden compuestos de aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR})_3$ y titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR})_4$, en donde R son porciones alquilo o cicloalquilo, tales como, por ejemplo, isopropilo. Además, se pueden utilizar catalizadores organometálicos, por ejemplo, óxidos de dialquilestaño R_2SnO , donde R son porciones alquilo o cicloalquilo, en particular óxido de di-n-butilestaño. Por supuesto, también se pueden usar combinaciones de catalizadores. En una forma de realización, el ácido metansulfónico se utiliza como catalizador. La cantidad de catalizadores utilizados, si están presentes, puede ser de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2 % en peso, con mayor preferencia de 0,2 a 1 % en peso, cada uno en función de la cantidad total de los reactivos.

El tiempo de reacción del método de la invención es normalmente de 10 minutos a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 24 horas y con mayor preferencia de 1 a 16 horas. La reacción se puede monitorear al medir el valor ácido de los productos formados. En una forma de realización, el índice de acidez de los poliésteres hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo terminales obtenidos en el transcurso de la etapa (a) es de 10 a 26 mg KOH/g.

Una vez finalizada la reacción de la etapa (a), los poliésteres hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo terminales pueden aislarse fácilmente, por ejemplo, al eliminar el catalizador por filtración y al concentrar el filtrado, normalmente, a presión reducida. Los métodos de tratamiento altamente adecuados adicionales incluyen la precipitación que sigue a la adición de agua y el posterior lavado y secado. Sin embargo, se prefiere que la etapa (b) se lleve a cabo directamente, sin dichas etapas de aislamiento.

Los poliésteres hiperramificados preferidos que comprenden grupos hidroxilo

terminales disponibles en la etapa (a) comprenden poliésteres que comprenden componentes (A), (B) y (C), en donde los polioles (A) se seleccionan del grupo de glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol, los monómeros (B) se seleccionan de ácido dimetilolbutírico y ácido dihidroximetilpropiónico y el diol (C) es polietilenglicol o polipropilenglicol.

Etapas (b)

En el transcurso de la etapa (b), la mezcla obtenida en el transcurso de la etapa (a) se hace reaccionar con una mezcla de ácidos monocarboxílicos (D) al calentarla hasta una temperatura de al menos 100 °C, por lo que se esterifica al menos una parte de los grupos OH terminales del poliéster obtenido en el transcurso de la etapa (a), por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente.

Preferentemente, al menos 30 % de los grupos OH terminales se esterifican mediante ácidos carboxílicos, con mayor preferencia al menos 50 % y con mayor preferencia al menos 75 %.

Para modificar el producto de la etapa (a), se utiliza una mezcla que comprende al menos dos ácidos carboxílicos diferentes. Los ácidos monocarboxílicos (D) comprenden

- (D1) al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal, en donde al menos uno de los ácidos carboxílicos (D1) comprende al menos 20 átomos de carbono, y
- (D2) al menos un ácido carboxílico alifático saturado ramificado (D2) que comprende al menos 4 átomos de carbono,

en donde la relación molar (D1): (D2) es de 1: 2 a 15: 1, en particular de 1:1 a 15: 1, preferentemente de 1: 1 a 12: 1.

Los ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales disponibles en el comercio a menudo son ácidos grasos derivados de grasas y aceite naturales, y en general, son mezclas que comprenden dos o más de dos ácidos carboxílicos diferentes.

De acuerdo con la invención, los ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales comprenden al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal que comprende al menos 20 átomos de carbono, en particular de 20 a 36 átomos de carbono o de 20 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos adecuados comprenden ácido araquídico (C20), ácido behénico (C22), ácido tetracosanoico (C24), ácido cerótico (C26) o ácido triacontanoico (C30).

Preferentemente, los ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales

comprenden al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal que comprende al menos 22 átomos de carbono, en particular de 22 a 36 átomos de carbono o de 22 a 30 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención, las cantidades de ácidos carboxílicos (D1) que comprenden al menos 20 átomos de carbono son de al menos 30 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, por ejemplo, al menos 70 % en peso, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D1), y en una forma de realización, todos los ácidos carboxílicos (D1) comprenden al menos 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización de la invención, las cantidades de ácidos carboxílicos (D1) que comprenden al menos 22 átomos de carbono son de al menos 30 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, por ejemplo, al menos 70 % en peso, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D1), y en una forma de realización, todos los ácidos carboxílicos (D1) comprenden al menos 22 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención, los ácidos carboxílicos (D1) comprenden una mezcla de ácidos carboxílicos que tienen 20, 22 y 24 átomos de carbono, todos juntos preferentemente en una cantidad de al menos 50 % en peso, con mayor preferencia al menos 70 % en peso, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D1).

Los ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales (D1) que tienen menos de 20 átomos de carbono que pueden estar presentes además de los ácidos carboxílicos que tienen al menos 20 átomos de carbono deben comprender al menos 12 átomos de carbono, preferentemente al menos 14 átomos de carbono y con mayor preferencia al menos 16 átomos de carbono. Los ejemplos comprenden ácido esteárico (C18), ácido palmítico (C16) y ácido mirístico (C14).

En una forma de realización de la invención, los ácidos carboxílicos (D1) comprenden una mezcla de ácidos carboxílicos que tienen 16, 18, 20 y 22 átomos de carbono, en donde las cantidades de ácidos carboxílicos (D1) que comprenden al menos 20 átomos de carbono son de al menos 50 % en peso, por ejemplo, al menos 70 % en peso, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D1).

Los ácidos carboxílicos alifáticos saturados ramificados (D2) comprenden al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo, de 4 a 36 átomos de carbono. Preferentemente, los ácidos carboxílicos ramificados (D2) comprenden al menos 12 átomos de carbono, en particular de 12 a 36, preferentemente de 12 a 30 o de 12 a 20

átomos de carbono. Los ejemplos comprenden ácido isoesteárico (C18), ácido isoláurico (C12), ácido isomirístico (C14), ácido isopalmítico (C16), ácido 14-metilhexadecanoico (C16), ácido 2,6,10,14-tetrametilpentadecanoico (C16, ácido pristánico), ácido 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoico (C 16, ácido fitánico), ácido isoaraquídico (C20) ácido 19-metileicosanoico (C20), ácido 18-metileicosanoico (C20), ácido isobehénico (C22). En una forma de realización de la invención, se usa ácido isoesteárico como ácido carboxílico (D2).

Además de los ácidos carboxílicos (D1) y (D2) también pueden estar presentes ácidos carboxílicos (D3) diferentes de (D1) y (D2). Sin embargo, su cantidad no debe exceder 30 % molar, preferentemente no más de 20 % molar, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D), y con mayor preferencia ningún otro ácido carboxílico distinto de (D1) y (D2) está presente. Los ejemplos de tales ácidos carboxílicos (D3) incluyen ácidos carboxílicos insaturados, alifáticos y lineales, tales como ácido oleico.

Los ácidos carboxílicos (D) se pueden utilizar como ácidos carboxílicos libres o en forma de sales, como sales de amonio y de metales alcalinos. Además, también se pueden utilizar derivados activados del grupo ácido carboxílico, tales como, por ejemplo, anhídridos o cloruros de ácido. Sin embargo, se prefiere que los ácidos carboxílicos se usen como tales.

La etapa (b) se lleva a cabo al mezclar los ácidos carboxílicos (D) con la mezcla obtenida en el transcurso de la etapa (a) y calentarlos hasta una temperatura de al menos 100 °C. La temperatura de reacción no debe exceder 200 °C. En una forma de realización, la temperatura de reacción es de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 120 °C a 180 °C o de 140 °C a 170 °C. En ciertas formas de realización, la temperatura de reacción se puede elevar lentamente hasta dichas temperaturas. Preferentemente, la reacción en la etapa (b) se lleva a cabo a presión reducida.

La etapa (b) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de esterificación adecuado. Los catalizadores adecuados ya se han mencionado anteriormente. El ácido metansulfónico es un catalizador preferido.

En una forma de realización de la invención, los ácidos monocarboxílicos (D) comprenden

(D1) al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal, en donde al menos uno de los ácidos carboxílicos (D1) comprende al menos 20 átomos de carbono, y las cantidades de ácidos carboxílicos (D1) que comprenden al menos 20

átomos de carbono son de al menos 50 % en peso, en relación con el total de todos los ácidos carboxílicos (D1), y
(D2) al menos un ácido carboxílico alifático saturado ramificado (D2) que comprende al menos de 12 a 20, por ejemplo, de 14 a 20 átomos de carbono,
en donde la relación molar (D1): (D2) es de 1: 1 a 15: 1, preferentemente de 1: 1 a 12: 1, por ejemplo, de 5:1 a 15:1.

Etapla (c)

Los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente pueden utilizarse como tales. En otra forma de realización, se usan como una formulación en hidrocarburos.

Por lo tanto, en una forma de realización de la invención, el proceso comprende una etapa (c) adicional que comprende la disolución de poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente obtenidos en el transcurso de la etapa (b) en un hidrocarburo o una mezcla de diferentes hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de al menos 100 °C.

Los hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos pueden ser hidrocarburos alifáticos, nafténicos o aromáticos. El punto de ebullición es de al menos 100 °C, por ejemplo, al menos 120 °C, preferentemente al menos 150 °C. Preferentemente, los hidrocarburos utilizados tienen un punto de inflamación de al menos 60 °C. En particular, se pueden utilizar mezclas técnicas de hidrocarburos. Las mezclas técnicas de solventes alifáticos saturados están disponibles en el comercio, por ejemplo, mezclas técnicas de la serie D Shellsol® y la serie D Exxsol®. Las mezclas técnicas de solventes aromáticos también están disponibles en el comercio, por ejemplo, la serie A Shellsol®, la serie Solvesso® o la serie Caromax®.

La disolución se puede llevar a cabo simplemente, por ejemplo, al mezclar los componentes mientras se agita.

La concentración de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente en la formulación, en general, es de al menos 10 %, por ejemplo, al menos 20 % en peso, en particular al menos 30 % en peso de polímeros, en relación con el total de la formulación. La concentración puede ser, por ejemplo, de 10 a 80 % en peso. En otras formas de realización, la concentración es de 30 a 80 % en peso o de 30 a 55 % en peso.

En una forma de realización, la presente invención se refiere a una formulación de poliésteres que comprende al menos

- un hidrocarburo o una mezcla de diferentes hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de al menos 100 °C, y
- un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente como se describió anteriormente.

Los hidrocarburos y las concentraciones preferidos ya se han mencionado anteriormente.

Poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente

La síntesis produce poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente que comprenden un núcleo de un poliéster hiperramificado y grupos hidrófobos terminales formados mediante los ácidos carboxílicos (D1) y (D2).

Como se mostrará en detalle en la parte experimental, al sustituir una parte de los ácidos carboxílicos alifáticos saturados lineales por ácidos carboxílicos alifáticos saturados ramificados, disminuye el punto de fusión de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente de acuerdo con la presente invención como tales, así como el punto de fusión de soluciones de los polímeros en hidrocarburos de alto punto de ebullición. Por lo tanto, los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente son adecuados para realizar formulaciones acondicionadas para el invierno, es decir, formulaciones que son líquidas aun a bajas temperaturas. Es importante destacar que se requiere la presencia de al menos un ácido carboxílico alifático lineal que comprende al menos 20 átomos de carbono para asegurar la función como depresor del punto de fluidez o inhibidor de cera. Cuando solo se utilizan ácidos carboxílicos lineales que comprenden menos de 20 átomos de carbono, por ejemplo, ácidos carboxílicos C16 y C18, también se observa el efecto de disminuir el punto de fusión al sustituir una parte de los ácidos carboxílicos lineales por ácidos carboxílicos ramificados, sin embargo, los polímeros ya no funcionan como depresores del punto de fluidez.

En una forma de realización de la invención, la masa molecular promedio en número M_n de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente es de 5.000 g/mol a 7.500 g/mol, y la masa molecular promedio en peso es de 10.000 a 20.000 g/mol.

En ciertas formas de realización de la invención, el índice de acidez de los poliésteres hiperramificados modificados es de 5 a 25 mg KOH/g, por ejemplo, de 10 a 20 mg KOH/g.

Proceso para elaborar poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente

En una forma de realización, la presente invención se refiere a un proceso para elaborar poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente, en donde el proceso comprende al menos las siguientes etapas:

- (a) hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un poliol (A) que comprende al menos 3 grupos hidroxilo y una molécula (B) que comprende un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo, al calentar la mezcla hasta una temperatura de al menos 100 °C, en donde la relación molar (B): (A) es de 1000: 1 a 10: 1, por lo que se obtiene un poliéster hiperramificado que comprende grupos hidroxilo terminales; y
- (b) hacer reaccionar la mezcla obtenida en el transcurso de la etapa (a) con una mezcla de ácidos monocarboxílicos (D) al calentarla hasta una temperatura de al menos 100 °C, por lo que se esterifica al menos una parte de los grupos OH terminales del poliéster obtenido en el transcurso de la etapa (a), en donde los ácidos monocarboxílicos (D) comprenden
 - (D1) al menos un ácido carboxílico alifático saturado lineal, en donde al menos uno de los ácidos carboxílicos (D1) comprende al menos 20 átomos de carbono, y
 - (D2) al menos un ácido carboxílico alifático saturado ramificado (D2) que comprende al menos 4 átomos de carbono,en donde la relación molar (D1): (D2) es de 1: 2 a 15: 1.

Los detalles del proceso, incluso las formas de realización preferidas, ya se han descrito anteriormente y nos remitimos a los respectivos fragmentos anteriores.

Uso de poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente

Uso como depresor del punto de fluidez

En una forma de realización de la invención, los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente de la presente invención se usan como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, al agregar al menos uno de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente detallados anteriormente al petróleo crudo.

Los depresores del punto de fluidez reducen el punto de fluidez de petróleos crudos. El punto de fluidez ("punto de fluencia") se refiere a la temperatura más baja a la que una muestra de aceite, en el curso del enfriamiento, todavía fluye. Para la medición del punto de fluidez se utilizan métodos de prueba estandarizados.

Para su uso como depresor del punto de fluidez, el polímero puede agregarse como tal, sin embargo, preferentemente

una formulación de poliésteres que comprenden al menos

- un hidrocarburo o una mezcla de diferentes hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de al menos 100 °C, y
- un poliéster hiperramificado modificado hidrófobamente como se describió anteriormente.

Los detalles ya se han mencionado anteriormente, incluso las formas de realización preferidas.

La formulación puede comprender componentes adicionales. Por ejemplo, se pueden agregar a la formulación dispersantes de cera adicionales. Los dispersantes de cera estabilizan los cristales de parafina que se han formado y evitan que se sedimenten. Los dispersantes de cera utilizados pueden ser, por ejemplo, alquilfenoles, resinas de alquilfenol-formaldehído o ácido dodecibencensulfónico.

Además, las formulaciones comprenden otros inhibidores de parafina, tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-vinilacetato, inhibidores de parafina a base de poliacrilato o inhibidores de parafina a base de copolímeros de anhídrido de ácido maleico – olefina.

Los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente o las formulaciones de estos, en general, se utilizan en tal cantidad que la cantidad de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente agregados es de 50 a 3.000 ppm en función del petróleo crudo. La cantidad es preferentemente de 100 a 1.500 ppm, por ejemplo, de 300 a 1.000 ppm. Las cantidades se basan en los propios poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente, sin incluir ningún solvente presente y componentes de la formulación adicionales y opcionales.

Uso como inhibidor de cera

En otra forma de realización de la invención, los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente detallados anteriormente se usan para evitar depósitos de cera en las superficies en contacto con petróleo crudo. El uso se efectúa al agregar al petróleo crudo al menos uno de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente detallados anteriormente.

Las formulaciones y las concentraciones preferidas ya se han mencionado anteriormente.

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

crudo y la formulación se inyecta en un oleoducto de petróleo crudo. La inyección se puede efectuar preferentemente en el yacimiento petrolífero, es decir, al comienzo del oleoducto de petróleo crudo, pero, por supuesto, la inyección también se puede efectuar en otro sitio. Más particularmente, el oleoducto puede ser uno que conduzca a tierra desde una plataforma marina, especialmente cuando los oleoductos están en agua fría, por ejemplo, con una temperatura de agua de menos de 10 °C, es decir, los oleoductos tienen superficies frías.

En una forma de realización adicional de la invención, la formulación se inyecta en un pozo de producción. También en la presente, el pozo de producción puede ser especialmente un pozo de producción que conduce a una plataforma marina. Preferentemente, la inyección se efectúa aproximadamente en el sitio donde el petróleo de la formación fluye hacia el pozo de producción. De esta forma, se puede evitar la deposición de parafinas sobre superficies.

Para su uso como inhibidor de cera, los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente o las formulaciones de estos, en general, se utilizan en tal cantidad que la cantidad de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente agregados es de 20 a 1.000 ppm en función del petróleo crudo. La cantidad, por ejemplo, es de 50 pp a 200 ppm. Las cantidades se basan en los propios poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente, sin incluir ningún solvente presente y componentes de la formulación adicionales y opcionales.

La invención se ilustrará con más detalle a través de los siguientes ejemplos.

Los siguientes productos químicos se utilizaron para sintetizar los poliésteres hiperramificados modificados:

Wilfarin® SA-1865	Mezcla disponible en el comercio de ácidos grasos C _{16/18} saturados lineales, ~ de 30 a 33 % en peso de C ₁₆ y ~ 65 – 69 % en peso de C ₁₈
Palmera® A8522	Mezcla disponible en el comercio que comprende ácido graso C ₂₂ saturado lineal (ácido behénico), ~ 85 % en peso de C ₂₂ , menor cantidad de C ₂₀
Palmera® BLC50	Mezcla disponible en el comercio de ácidos grasos C ₁₆₋₂₂ saturados lineales ~ de 4 a 15 % en peso de C ₁₆ y ~ de 29 a 40 % en peso de C ₁₈ , ~ de 50 a 65 % en peso de C ₂₀ + C ₂₂
Prisorine® 3505	Ácido isoesteárico
Pluriol® P 4000	Poli(propilenglicol), M _n ~ 4000 g/mol
DMPA	Ácido dimetilolpropiónico

Ejemplo comparativo 1

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C16/C18 lineal

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 26 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con un ácido carboxílico C16/C18 lineal

Se agregaron 331,8 g (1,2 mol) de un ácido carboxílico C16/18 lineal (Wilfarin® SA-1865) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 15 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 7 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 1,88 g de trimetilolpropano (0,014 mol), 375,5 g de ácido dimetilolpropiónico (2,8 mol), 74,7 g (0,0187 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 1,44 g de ácido metansulfónico (0,015 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 24 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con un ácido carboxílico C22 lineal

Se agregaron 801,6 g (2,4 mol) de un ácido carboxílico C22 (Palmera® A8522) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 14 mg KOH/g. El tiempo de reacción

total es de 9 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con una mezcla de ácidos carboxílicos C16 a C22

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 1,88 g de trimetilolpropano (0,014 mol), 375,5 g de ácido dimetilolpropiónico (2,8 mol), 74,7 g (0,0187 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 1,44 g de ácido metansulfónico (0,015 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 20 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con una mezcla de ácidos carboxílicos C16 a C22 lineales

Se agregaron 732 g (2,4 mol) de una mezcla de ácidos carboxílicos C16 a C22 lineales (Palmera® BLC50) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 13 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 9 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C18 ramificado

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 22 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con un ácido carboxílico C18 ramificado

Se agregaron 350,6 g (1,2 mol) de un ácido carboxílico C18 ramificado (ácido isoesteárico, Prisorine® 3505) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 14 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 7 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C16/18 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,25: 0,75)

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 6, excepto que la relación molar del ácido carboxílico C16/18 lineal con respecto al ácido carboxílico C18 ramificado fue 0,25: 0,75.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 6

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C16/18 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 1:1)

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 24 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con una mezcla de un ácido carboxílico C16/18 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado

Se agregaron 165,9 g (0,6 mol) de un ácido carboxílico C16/18 lineal (Wilfarin® SA1865) y 177,3 (0,6 mol) de un ácido carboxílico C18 ramificado (Prisorine® 3505) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 14 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 9 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 7

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C16/18 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,75: 0,25)

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 6, excepto que la relación molar del ácido carboxílico C16/18 lineal con respecto al ácido carboxílico C18 ramificado fue 0,75: 0,25.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 8:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,25: 0,75)

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 21 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado

Se agregaron 263,0 g de Prisorine 3505 (0,9 mol) y 100,2 de Palmera A8522 (0,3 mol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 13 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 8 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 1:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 1:1)

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un

recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N₂, termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 21 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado

Se agregaron 200,4 g (0,6 mol) de un ácido carboxílico C22 lineal (Palmera® A8522) y 175,3 g (0,6 mol) de un ácido carboxílico C18 ramificado (Prisorine® 3505) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 15 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 9 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,75: 0,25)

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la relación molar del ácido carboxílico C22 lineal con respecto al ácido carboxílico C18 ramificado fue 0,75: 0,25.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,83: 0,17)

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la relación molar del ácido carboxílico C22 lineal con respecto al ácido carboxílico C18 ramificado fue 0,83: 0,17.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,92: 0,08)

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que la relación molar del ácido carboxílico C22 lineal con respecto al ácido carboxílico

C18 ramificado fue 0,92: 0,08.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5:

Síntesis de un poliéster hiperramificado, modificado con un ácido carboxílico C16 a C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado (relación molar 0,75: 0,25)

Etapas 1: Síntesis del núcleo de poliéster hiperramificado

Se agregaron 0,94 g de trimetilolpropano (0,0070 mol), 187,7 g de ácido dimetilolpropiónico (1,4 mol), 37,4 g (0,0093 mol) de polipropilenglicol que tiene un M_w de 4000 g/mol (Pluriol® P4000) y 0,72 g de ácido metansulfónico (0,0075 mol) a un recipiente de reacción de 2 L equipado con entrada de N_2 , termómetro, agitador y columna de destilación.

La mezcla de reacción se calentó lentamente con la ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de 160 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta alcanzar un índice de acidez de 20 mg KOH/g.

Etapas 2: Modificación con una mezcla de un ácido carboxílico C16 a C22 lineal y un ácido carboxílico C18 ramificado

Se agregaron 274,5 g (0,9 mol) de un ácido carboxílico C16 a C22 lineal (Palmera® BLC50) y 87,7 g (0,3 mol) de un ácido carboxílico C18 ramificado (Prisorine® 3505) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a 160 °C a presión reducida hasta obtener un índice de acidez de 15 mg KOH/g. El tiempo de reacción total es de 7 horas.

Los datos analíticos del producto obtenido se resumen en la Tabla 1.

En la siguiente Tabla 1, las muestras preparadas se resumen juntas con propiedades de los poliésteres modificados así obtenidos.

El análisis se llevó a cabo de la siguiente manera:

Índice de acidez

El índice de acidez se determinó de acuerdo con DIN53402, 1990 y se proporciona como mg KOH por g de polímero.

Pesos moleculares M_n y M_w

El peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel calibrada a un estándar de poliestireno.

Punto de fusión

El punto de fusión o la temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido.

Tabla 1: Resultados analíticos de las muestras sintetizadas

N.º de ejemplo	Ácidos grasos utilizados para la etapa 2 (relación molar)	M_n [mol/g]	M_w [mol/g]	Punto de fusión [°C]
C1	C16/18 saturado lineal	6275	16006	43,7
C2	C22 saturado lineal	7088	19270	65,0
C3	C16 – C22 saturado lineal	6824	17873	51,2
C4	C18, ramificado	6425	10568	-34,9 (T_g)
C5	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	5934	10617	nd
C6	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,25: 0,75)	6228	10812	nd
C7	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	6150	11926	nd
C8	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,25:0,75)	6748	12425	32,6
1	C22 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	5395	12601	47,2
2	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,75:0,25)	6103	14186	57,2
3	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,83: 0,17)	6457	13985	61,0
4	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,92:0,08)	6336	14885	63,6
5	C16-22 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	7388	13096	47,4

Pruebas de rendimiento

Las pruebas se llevaron a cabo mediante el uso de los poliésteres hiperramificados modificados hidrófobamente como tales, así como soluciones en un solvente de hidrocarburo aromático disponible en el comercio (Solvesso® 150 ND, punto de inflamación 63 °C, rango de destilación de 175 °C a 205 °C, aromáticos 95 % en peso).

Métodos de prueba

Petróleo crudo

Para las pruebas, se usa un petróleo crudo del yacimiento petrolífero de "Landau" en el suroeste de Alemania (Wintershall Holding GmbH).

El crudo se homogeneizó a 158 °F (70 °C) durante dos horas dentro del recipiente de muestra. La densidad y gravedad API se determinaron con un DMA 4500 de Anton Paar. La temperatura de aparición de cera (WAT) se midió con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) 823 de Mettler Toledo mediante el uso de una rampa de temperatura de -3 °C/min. El punto de no flujo (NFP) se determinó mediante el uso de un medidor del punto de fluidez (PPT 45150) de PSL Systemtechnik GmbH.

Sus propiedades son las siguientes:

Grado API	Densidad [g/cm ³]	Temperatura de apariencia de cera 24 [°C]	Punto de no flujo [°C]	Punto de fluidez [°C]
36,75	0,8402	51	22,6	24

Punto de fluidez y punto de no flujo

El punto de fluidez (PP) se midió en el petróleo de Landau a una concentración de polímero de 1000 ppm.

El punto de fluidez se determinó mediante el uso del equipo del modelo 45150 del medidor del punto de fluidez de PSL Systemtechnik GmbH. El principio de operación se basa en el método de rotación ASTM D5985. Después de insertar una muestra al medidor del punto de fluidez, la muestra se calienta hasta 70 °C y luego se enfría hasta alcanzar el punto de fluidez. Simultáneamente, la copa de muestra se gira lentamente (0,1 rpm). Un sensor de temperatura insertado en la muestra mide su temperatura y al mismo tiempo sirve como un péndulo. Cuando la muestra se vuelve más viscosa, el sensor de temperatura se desvía por el movimiento de rotación. Cuando el desvío es lo suficientemente alto, el extremo superior del sensor de temperatura activa una señal al cruzar una barrera de luz. Esto indica que se alcanza el punto de fluidez. Después de eso, la muestra se calienta de nuevo hasta 70 °C. El resultado proporcionado por el equipo es un punto de no flujo del petróleo. Para obtener el valor del punto de fluidez de ASTM, el punto de no flujo aumenta al siguiente valor más alto divisible por 3.

Viscosidad

Oscilación de Anton Paar MCR 305; deformación de cizallamiento: 1 %; frecuencia: 1 Hz para soluciones de los productos en hidrocarburos. Para los polímeros sin solvente, la velocidad de cizallamiento fue de 50 Hz.

Los datos se resumen en las Tablas 2 y 3. La Figura 2 muestra los puntos de fluidez resultantes en el petróleo de Landau (1000 ppm) junto con las viscosidades de las soluciones de los polímeros (50 % en peso) en Solvesso® 150 ND a 20 °C.

Tabla 2: Propiedades de las muestras evaluadas

N.º de muestra	Ácidos grasos utilizados para la etapa 2 (relación molar)	Concentración en solvente (Solvesso® 150 ND)	DSC Punto de fusión [°C]	Visco a 20 °C [mPas]	Punto de no flujo en petróleo crudo [°C]	Punto de fluidez en petróleo crudo [°C]	Δ Punto de no flujo entre la muestra y el petróleo crudo
C1	C16/18 lineal	50 % en peso	13,45	38,1	13,8	15	8,8
C4	C18, ramificado	Ningún solvente	Ningún pico detectado	9881,7			
C4	C18, ramificado	50 % en peso	Ningún pico detectado	33,8	19,4	21	3,2
C5	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,25: 0,75)	Ningún solvente	-5,03	>10.000			
C5	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,25: 0,75)	50 % en peso	-21,68	33,7	20,9	21	1,7
C6	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	Ningún solvente	24,87	9879,7			
C6	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	50 % en peso	-4,96	31,7	22,6	24	0
C7	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	Ningún solvente	33,79	>10.000			
C7	C16/18 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	50 % en peso	6,82	35,7	22,6	24	0

Tabla 3: Propiedades de las muestras evaluadas

N.º de muestra	Ácidos grasos utilizados para la etapa 2 (relación molar)	Concentración en solvente (Solvesso® 150 ND)	DSC Punto de fusión [°C]	Visco a 20 °C [mPas]	Punto de no flujo en petróleo crudo [°C]	Punto de fluidez en petróleo crudo [°C]	Δ Punto de no flujo entre la muestra y el petróleo crudo
C2	C22 lineal	50 % en peso	36,76	>10.000	6,3	9	16,3
C3	C16-22 saturado lineal	50 % en peso	23,31	43,5	10,4	12	12,2
C4	C18, ramificado	50 % en peso	Ningún pico	33,8	19,4	21	3,2
C8	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,25:0,75)	Ningún solvente	32,74	>10.000			
C8	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,25:0,75)	50 % en peso	-22,27	36,8	21,7	24	0,9
1	C22 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	Ningún solvente	46,09	>10.000			
1	C22 saturado lineal + C18 ramificado (1:1)	50 % en peso	17,28	36,8	10,9	12	11,7
2	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	Ningún solvente	54,49	>10.000			
2	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	50 % en peso	31	735,1	9,5	12	13,1
3	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,83: 0,17)	Ningún solvente	57,13	>10.000			
3	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,83: 0,17)	50 % en peso	32,34	6288,2	7,8	9	14,8

Tabla 3 Propiedades de las muestras evaluadas (cont.)

N.º de muestra	Ácidos grasos utilizados para la etapa 2 (relación molar)	Concentración en solvente (Solvesso® 150 ND)	DSC Punto de fusión [°C]	Visco a 20 °C [mPas]	Punto de no flujo en petróleo crudo [°C]	Punto de fluidez en petróleo crudo [°C]	Δ Punto de no flujo entre la muestra y el petróleo crudo
4	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,92:0,08)	Ningún solvente	58,73	>10.000			
4	C22 saturado lineal + C18 ramificado (0,92:0,08)	50 % en peso	34,06	>10.000	7,2	9	15,4
5	C16-22 saturado lineal + C18 ramificado (0,75: 0,25)	50 % en peso	15,68	37,3	7,7	9	14,9

La Tabla 2 muestra los resultados de las pruebas de rendimiento en las que se usaron ácidos carboxílicos C16/C18 lineales o combinaciones de un ácido carboxílico C16/C18 lineal con un ácido carboxílico C18 ramificado.

El ejemplo comparativo C1 muestra una muestra en la que solo se usó el ácido carboxílico C16/C18 lineal para la modificación. Una solución al 50 % en peso en un líquido de hidrocarburo de alto punto de ebullición (Solvesso® 150 ND) reduce el punto de fluidez de 24 °C a 15 °C y el punto de no flujo en 8,8 °C de 22,6 °C a 13,8 °C. Por lo tanto, el polímero actúa como un depresor del punto de fluidez, pero su rendimiento es solo moderado. El punto de fusión de la solución es de 13,45 °C, que es demasiado si se contempla el uso de la formulación en regiones frías.

La sustitución del ácido carboxílico C16/C18 lineal completamente por un ácido carboxílico C18 ramificado (ejemplo comparativo C4) produce una formulación en 50 % en peso de hidrocarburos que permanece líquida incluso a temperaturas muy bajas. Por lo tanto, con respecto solo a este punto, era un producto excelente para su uso en entornos fríos. Sin embargo, ya no hay ninguna reducción significativa del punto de fluidez del petróleo crudo.

En los ejemplos comparativos C5, C6 y C7, las mezclas del ácido carboxílico C16/C18 lineal y el ácido carboxílico C18 ramificado se utilizaron con cantidad creciente del ácido carboxílico ramificado, el punto de fusión disminuyó, sin embargo, todas las muestras no mostraron ningún rendimiento como depresor del punto de fluidez.

La Tabla 3 muestra los resultados de las pruebas de rendimiento en las que se usaron ácidos carboxílicos C22 lineales o combinaciones de un ácido carboxílico C22 lineal con un ácido carboxílico C18 ramificado.

En el ejemplo comparativo C2, se utilizó un ácido carboxílico C22 lineal para la modificación. La muestra tiene un rendimiento excelente como depresor del punto de fluidez (mucho mejor que con el ácido carboxílico C16/18), sin embargo, el punto de fusión fue casi 37 °C que es insuficiente, incluso cuando no funciona en entornos fríos.

En el ejemplo comparativo C3, se utilizó un ácido carboxílico C16/22 lineal para la modificación.

En el ejemplo comparativo C8 y los ejemplos 1 a 4, se utilizaron mezclas del ácido carboxílico C22 lineal y el ácido carboxílico C18 ramificado para la modificación. Se varió la proporción de los dos componentes. En el ejemplo comparativo C8, la proporción lineal/ramificado fue de 0,25/0,75. Las propiedades de baja temperatura eran excelentes, pero el rendimiento como depresor del punto de fluidez, deficiente.

Una proporción lineal/ramificado de 1: 1 (ejemplo 1) produce una reducción significativa del punto de fusión y aún tiene un buen rendimiento como depresor del punto de fluidez.

La Figura 2 resume los hallazgos de las mediciones del punto de fluidez junto con las mediciones de viscosidad.