



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 272**

51 Int. Cl.:

C08F 8/40 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 210/10 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

C09K 8/528 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857652 .7**

96 Fecha de presentación : **17.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54

Título: **Procedimiento y polímero para evitar las incrustaciones de Ba/Sr, con funcionalidad de fósforo detectable.**

30

Prioridad: **21.12.2006 EP 06126744**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.04.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Herrera Taboada, Lidcay;**
Guzmán, Marcus;
Neubecker, Karin y
Goethlich, Alexander

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 272 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y polímero para evitar las incrustaciones de Ba/Sr, con funcionalidad de fósforo detectable

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de polímeros que contienen fósforo, así como polímeros obtenidos a partir de dichos procedimientos, y procedimientos para evitar las incrustaciones de Ba/Sr mediante dichos polímeros.

Para reducir o impedir la eliminación de sales de metales alcalinotérreos de baja solubilidad en sistemas acuosos, se utiliza la técnica de inhibidores de incrustaciones. Éstos se utilizan en diferentes áreas técnicas, por ejemplo, en calderas para la generación de vapor, en la desalinización destilativa de agua de mar, en la reducción de jugo de la caña de azúcar, en la ósmosis inversa, así como en la obtención de petróleo y gas natural o en su transporte. En la última utilización mencionada, por ejemplo, se separan del agua de producción sales inorgánicas de baja solubilidad, como carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y sulfato de estroncio, y forman sedimentaciones perturbadoras dentro del dispositivo de extracción que pueden provocar incluso la detención de la producción. El origen de dichas sedimentaciones se basa en las modificaciones de los parámetros de solubilidad, como temperatura y presión, durante la extracción o, por ejemplo, también por el mezclado del agua de formación que contiene iones de metales alcalinotérreos con agua de mar rica en sulfato, en la formación o dentro del dispositivo de extracción. Las sedimentaciones dentro de la formación restringen la permeabilidad del lugar de almacenamiento y, por ello, reducen la productividad de petróleo y gas.

Como inhibidores de incrustaciones se utilizan, por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimaleico o copolímeros hidrolizados solubles en agua de anhídrido de ácido maleico y, por ejemplo, olefinas C₂-C₁₂. En la extracción de petróleo y gas se puede inyectar el inhibidor de incrustaciones disuelto en agua, por ejemplo, en una perforación de inyección o producción, o directamente en la tubería de extracción, mediante una sonda en la parte inferior de la perforación de producción. En este caso, se utilizan usualmente los policarboxilatos u oligo/polifosfatos. Si las sedimentaciones de incrustaciones se presentan en el lugar de almacenamiento en el área de alimentación de la sonda de producción, éstas sólo pueden ser evitadas mediante un tratamiento "squeeze" con un inhibidor de incrustaciones adecuado. En un tratamiento de "squeeze" se introduce el inhibidor de incrustaciones disuelto en exceso, prácticamente como reserva, directamente en la formación, para sedimentarse en las rocas de formación. Durante la extracción, el inhibidor se libera de modo continuo de la roca de la formación. La cantidad de inhibidores de incrustaciones en agua que llega al lugar de almacenamiento, por ejemplo, junto con el petróleo, se verifica en determinados periodos de tiempo. Sólo si se baja por debajo de una concentración crítica de inhibidor de incrustaciones se lleva a cabo un nuevo tratamiento de "squeeze". Por lo demás, es importante determinar la composición de los componentes del agua de producción.

Por la memoria US-A-4 018 702 se conoce la utilización de compuestos que contienen productos de conversión de anhídrido de ácido polimaleico y grupos amino. Los productos de conversión adecuados son, por ejemplo, aductos de iminodiacetato en anhídrido de ácido polimaleico así como los productos de adición de dietanolamina o etanolamina en anhídrido de ácido polimaleico. Sin embargo, la efectividad de dichos productos en la inhibición de incrustaciones requiere de una mejora.

La obtención de anhídrido de ácido polimaleico a través de la polimerización radical de anhídrido de ácido maleico en disolventes inertes se conoce, por ejemplo, por las memorias GB-A-1 024 725, GB-A-1 411 063 y US-A 3 810 834.

Acorde al procedimiento conocido por la memoria US-A 4 818 795, el anhídrido de ácido maleico se polimeriza en hidrocarburos aromáticos a temperaturas de 60 a 200 °C en presencia de 1 a 20 % en peso, en relación al anhídrido de ácido maleico, de peroxiésteres. Se obtienen anhídridos de ácido polimaleico con una proporción reducida de monómeros restantes.

Por las memorias EP-A 0 264 627 y EP-B 0 276 464 se conocen procedimientos para la obtención de copolímeros que contienen unidades de anhídrido de ácido maleico. La copolimerización se lleva a cabo en presencia de peroxiésteres como catalizador, en hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno e isopropilbenceno. Como comonómeros se pueden utilizar, por ejemplo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C₁-C₄ saturados, ácidos carboxílicos C₃-C₅ insaturados etilénicamente y, al menos, dos compuestos que contienen dobles enlaces monoetilénicamente insaturados. Las unidades de anhídrido de ácido maleico contienen productos de polimerización obtenidos por polimerización radical en disolventes aromáticos y cantidades considerables de disolventes en forma ligada.

Por la memoria EP-B 0 009 171 se conoce la obtención de anhídrido de ácido polimaleico, a través de la polimerización de anhídrido de ácido maleico en anhídrido acético, con peróxido de hidrógeno como catalizador.

La memoria WO-A 97/16464 describe la utilización de semiamidas de ácidos policarboxílicos como inhibidores de incrustaciones.

La memoria EP-B 479 465 describe la inhibición de precipitación de incrustaciones de bario a través de la adición de fosfonatos.

Las mezclas de inhibidores de incrustaciones con fosfonatos se describen en la memoria US-A 4 874 535.

Para mantener el efecto del inhibidor de incrustaciones de manera permanente, es necesario supervisar su presencia y concentración, o bien de modo continuo o discontinuo.

5 Esto puede realizarse, por un lado, determinando la concentración del inhibidor mismo mediante un procedimiento de detección y análisis usual.

Además, también se desarrollaron inhibidores de incrustaciones que cuentan con una "sonda", en donde la determinación de la concentración se puede desprender indirectamente de la proporción del inhibidor de incrustaciones.

10 En la memoria WO-A 2005/000747, por ejemplo, se proponen inhibidores de incrustaciones polímeros en cuya formación se utiliza un monómero insaturado que presenta como sustituyente un anillo aromático que posibilita una detección correspondiente.

De manera análoga, se propone en US-B 6 995 120 la implementación de monómeros, insaturados etilénicamente, de sulfonato de vinilo.

15 Finalmente, en la memoria WO-A 2005/001241 se describen inhibidores de incrustaciones polímeros en cuya obtención se pueden utilizar ácidos vinilfosfónicos como monómeros.

Finalmente, en la memoria WO-A-2008/077829 se describen polímeros sobre la base de anhídrido de ácido maleico e iso-buteno, que son convertidos con una amina que contiene fósforo, de modo que su proporción se pueda determinar en una muestra de líquido, a través del fósforo presente en el polímero.

20 La WO-A 2006/079630 describe copolímeros que comprenden derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados monoetilénicamente. En este caso, en el ejemplo de comparación 1 de la tabla 4 se indica un copolímero, con lo que las unidades de ácido dicarboxílico se encuentran funcionalizados con el grupo PO_3H . Sin embargo no se revela de qué reactivo de modificación que porta este grupo se trata. Además se trata de otra área técnica y de otro objeto técnico.

25 Como ya ha sido descrito, los inhibidores de incrustaciones se pueden utilizar en diferentes sistemas. Todos ellos tienen en común que se desea evitar la precipitación de sales de metales alcalinotérreos, especialmente, de baja solubilidad. En este en este contexto, también se utiliza a menudo el término incrustaciones. Es sobre todo problemática la precipitación de sulfatos y/o carbonatos de los metales alcalinotérreos bario y estroncio (incrustaciones de Ba/Sr).

30 A pesar de los numerosos inhibidores de incrustaciones conocidos en el estado actual de la técnica y que presentan una "sonda", lo cual facilita la determinación de la proporción, aún existe la necesidad de inhibidores de incrustaciones mejorados así como de procedimientos para su obtención, que puedan servir para evitar las incrustaciones de Ba/Sr.

35 Un objeto de la presente invención es, por ello, presentar compuestos con características mejoradas y un procedimiento de elaboración mejorado, para evitar las incrustaciones de Ba/Sr que se pueden detectar fácilmente mediante una "sonda".

Este objeto se logra a través de un procedimiento para la obtención de un polímero que contiene fósforo, que comprende los siguientes pasos

(i) copolimerización de, al menos

(a) anhídridos de ácido dicarboxílico, monoetilénicamente insaturados, con 4 a 6 átomos de C con

40 (b) olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$, en donde

R^1 es H o CH_3 y

R^2 es H, CH_3 , C_2H_5 o fenilo;

(ii) conversión del polímero formado en el paso (i) con, al menos, una amina primaria o secundaria que contiene fósforo o un alcohol que contiene fósforo y

45 (iii) apertura, al menos parcial, del ciclo de los grupos anhídrido restantes.

Ya que se ha descubierto que el procedimiento de elaboración descrito produce polímeros que contienen fósforo que, por un lado, presentan buenas características para evitar las incrustaciones de Ba/Sr, y, por otro lado, pueden ser fácilmente detectables gracias a la presencia de un grupo que contiene fósforo. Fue especialmente sorprendente que el polímero obtenido en el paso (i) que, como es sabido, ya presenta buenas características para evitar las incrustaciones de Ba/Sr, no se ven influidos negativamente en sus características como inhibidor de incrustaciones por la conversión de la amina o el alcohol que contiene fósforo. Dichas características del polímero del paso (i) están

descritas, por ejemplo, en la memoria GB-A 2 172 278 y en la declaración internacional con el número de declaración PCT/EP2006/063340, número de publicación WO 2007/000398.

Además, el objeto se resuelve a través de un polímero que contiene fósforo que se puede obtener a través del procedimiento descrito anteriormente.

- 5 En el paso (i) se lleva a cabo la copolimerización de, al menos, los componentes (a) y (b). Igualmente, pueden utilizarse sólo los componentes (a) y (b).

El componente (a) puede consistir en uno de los anhídridos o múltiples anhídridos diferentes. Del mismo modo, el componente (b) puede consistir en una de las olefinas o en múltiples olefinas.

- 10 El polímero obtenido en el paso (i) también puede ser obtenido agregando otros dos monómeros. Por ejemplo, se pueden utilizar reticulantes que presentan, al menos, dos dobles enlaces monoetilénicamente insaturados en la molécula. La proporción de dichos reticulantes puede encontrarse en el rango de 0,001 a 5 % en peso respecto de la suma de los pesos de los monómeros (a) y (b).

- 15 La proporción molar del monómero (a) respecto del monómero (b) se encuentra, preferentemente, en el rango de 20 : 1 a 1 : 5. De modo más preferido aún, la proporción se encuentra en el área de 10 : 1 a 1 : 3. De modo especialmente preferido, la proporción es de 3 : 2.

- 20 Ya se conocen los procedimientos para la obtención de los polímeros en el paso (i) del procedimiento acorde a la invención. Éstos se llevan a cabo, usualmente, en disolventes orgánicos inertes en los que se disuelven los polímeros obtenidos y, tras finalizar la polimerización, a menudo se pueden encontrar en cantidades de más de 10 % en peso. Las reacciones se llevan a cabo, usualmente, en presencia de iniciadores de polimerización que forman radicales. Además pueden utilizarse agentes de transferencia de cadena.

- 25 Asimismo, pueden utilizarse coloides protectores. Éstos pueden estar presentes, por ejemplo, en el rango de 0,05 a 4 % en peso, en relación a los monómeros utilizados en la polimerización. Si como coloides protectores se utilizan productos de polimerización de éteres de alquilo vinilo C₁ a C₁₂, éstos presentan, preferentemente, valores K de 10 a 200 (medido según H. Fikentscher en ciclohexanona con una concentración de polimerización de 1 % en peso y a 25 °C).

Como monómero (a) se pueden utilizar ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 6 átomos de C. Por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido metileno maleico así como mezclas de los compuestos mencionados.

Se utiliza, preferentemente, anhídrido de ácido maleico (MSA) como monómero del componente (a).

- 30 Los monómeros del componente (b) son olefinas de la fórmula $H_2C = C(R^1)R^2$, en donde $R^1 = H, CH_3$ y $R^2 = H, CH_3, C_2H_5$ o fenilo.

Los compuestos preferidos de este tipo son etileno, propileno, isobutileno, buteno-1, estireno y 2-fenilpropeno.

De este conjunto de monómeros se utiliza, preferentemente, isobuteno como monómero del componente (b).

- 35 Como se ha mencionado anteriormente, además de los monómeros (a) y (b) pueden intervenir otros monómeros en la copolimerización en el paso (i) del procedimiento acorde a la invención. Se pueden utilizar, sobre todo, reticulantes que presentan, al menos, dos enlaces monoetilénicamente insaturados, no conjugados, en la molécula.

- 40 Los reticulantes adecuados de este tipo son, por ejemplo, diacrilatos o dimetilacrilatos de alcoholes saturados, al menos, bivalentes, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetilacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetilacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,4-butandiol, dimetilacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de hexandiol, dimetilacrilato de hexandiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetilacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 3-metilpentandiol y dimetilacrilato de 3-metilpentandiol. También los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de alcoholes con más de dos grupos OH pueden ser utilizados como reticulantes. Estos son, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de trimetilolpropano.

- 45 Otra clase de reticulantes son los diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares de, respectivamente, 200 a 9000. Los polietilenglicoles o polipropilenglicoles que pueden ser utilizados para la obtención de diacrilatos o dimetacrilatos poseen, preferentemente, un peso molecular de, respectivamente, 400 a 2000. Además de los homopolímeros del óxido de etileno u óxido de propileno, también pueden utilizarse copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, en los que las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno están distribuidas de manera estadística.
- 50 También los oligómeros del óxido de etileno, es decir, del óxido de propileno, son adecuados para la obtención de los reticulantes, por ejemplo, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol.

- 55 Como reticulantes son adecuados, además, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C₃-C₆ insaturados etilénicamente, por ejemplo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, o itaconato de vinilo. Como reticulantes también son adecuados los ésteres de vinilo con, al menos, dos grupos carboxilos que contienen ácidos carboxílicos

saturados, así como éteres de di y polivinilo de alcoholes, al menos, bivalentes, por ejemplo, éster de ácido adipínico, diviniléter de butandiol y triviniléter de trimetilolpropano. Otros reticulantes son alquilésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, por ejemplo, alilacrilato y alilmetacrilato, aliléter de alcoholes polivalentes.

5 Además, son adecuados como reticulantes la metilenbisacrilamida, metilenbismetacrilamida, urea de diviniletileno, urea de divinilpropileno, divinilbenceno, divinildioxano, tetraalilsilano y tetravinilsilano.

Los reticulantes pueden ser utilizados en la copolimerización, o bien solos o en forma de mezclas. Si también se utilizan reticulantes, se usan, preferentemente, en una cantidad de 0,2 a 0,5 % en peso, en relación a la mezcla de monómeros de (a) y (b).

10 Los copolímeros son solubles en disolventes orgánicos y tras la finalización de la polimerización se encuentran, habitualmente, en una cantidad de, al menos 10 % en peso.

Como disolventes orgánicos se utilizan, habitualmente, disolventes orgánicos inertes, los conocidos en el estado actual de la técnica para la obtención de los compuestos mencionados anteriormente.

15 Preferentemente, se utilizan disolventes aromáticos como benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, cumol, así como mezclas de los disolventes aromáticos mencionados en una proporción adecuada. En la práctica, son especialmente significativas las mezclas de sustancias aromáticas usuales en la técnica, por ejemplo, mezclas de xilenos.

20 La copolimerización de los monómeros (a) y (b) así como de, eventualmente, otros monómero acorde al paso (i) del procedimiento acorde a la invención, se realiza, habitualmente, en presencia de iniciadores de polimerización que forman radicales. Los iniciadores adecuados para la obtención se conocen, por ejemplo, por la memoria EP-B 0 106 991. Se utilizan, especialmente, en cantidades de 0,01 a 20, preferentemente, de 0,05 a 10 % en peso en relación a los monómeros utilizados en la polimerización. La copolimerización también puede realizarse a través de la acción de radiación ultravioleta, eventualmente, en presencia de iniciadores UV. Dichos iniciadores son, por ejemplo, compuestos como benzoína y éter de benzoína, α -metilbenzoína o α -fenilbenzoína. También pueden utilizarse los denominados sensibilizadores en triplete, como los bencildicetalos. Como fuente de radiación UV sirven, por ejemplo, las lámparas de UV de alta energía, como lámparas de arco de carbón, lámparas de vapor de mercurio o lámparas de xenon, también fuentes de luz pobres en UV, como tubos fluorescentes con una cantidad elevada de componente azul.

30 Si se desea que los copolímeros presenten un valor K reducido, la copolimerización se lleva a cabo, convenientemente, en presencia de reguladores. Los reguladores adecuados son, por ejemplo, compuestos mercapto, como mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, butilmercaptano y dodecilmercaptano. También son adecuados como reguladores los compuestos alilo, como alilalcohol, aldehídos, como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído e isobutilaldehído, ácido fórmico, formiato de amonio, ácido propiónico y butenoles. En el caso de que la copolimerización se lleve a cabo en presencia de reguladores, se requieren, en general, 0,05 a 20 % en peso, en relación a los monómeros utilizados en la polimerización.

35 Los coloides protectores adecuados son viniléter de polialquilo con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo. Los valores K del viniléter de polialquilo son, habitualmente, de 10 a 200, preferentemente, de 20 a 100 (medido en una solución al 1 % en ciclohexanona a 25 °C).

40 Los I viniléteres de polialquilo adecuados son, por ejemplo, polimetilviniléter, polietilviniléter, polipropilviniléter, poliisopropilviniléter, polibutilviniléter, poliisobutilviniléter y polihidroxibutilviniléter y mezclas de los viniléteres de polialquilo mencionados. Preferentemente, se utilizan como coloide protector el viniléter de polietilo. La cantidad agregada de coloide protector es, usualmente, de 0,05 a 4, especialmente, de 0,1 a 2 % en peso en relación a los monómeros utilizados en la polimerización respectiva.

45 La polimerización en el paso (i) del procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo usualmente a temperaturas de 30 °C a 200 °C, preferentemente, de 50 °C a 160 °C. Las temperaturas más bajas de polimerización se utilizan para la obtención de copolímeros de baja reticulación y alto peso molecular, mientras que las temperaturas elevadas de polimerización se utilizan para la obtención de productos de polimerización con valores K bajos. Los pesos moleculares dependen, además, de la cantidad de los iniciadores de polimerización respectivamente utilizados. La copolimerización puede ser llevada a cabo a presión normal, con una presión reducida, así como, especialmente, en la copolimerización de etileno, propileno e isobuteno, bajo presión elevada, por ejemplo, a presiones de 1 a 200 bar.

50 Para obtener copolímeros de baja reticulación y de alto peso molecular, se disponen en el reactor el disolvente orgánico, el coloide protector eventualmente presente y los monómeros y se polimerizan bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de de polimerización deseada, a través de una adición lenta, continua y dosificada del iniciador. El iniciador se dosifica, a su vez, de modo que el calor de reacción obtenido se pueda evacuar de manera controlada. El polímero puede precipitarse como suspensión en forma de partículas de grano fino y ser aislado mediante secado, como polvo, o quedar en la solución (polimerización por precipitación o solución).

- Para obtener copolímeros de medio y bajo peso molecular, se disponen en el reactor el disolvente, el coloide protector eventualmente presente y el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente, éstos se calientan bajo flujo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura deseada de polimerización y luego se dosifica la olefina en un periodo de tiempo prolongado, preferentemente, en el transcurso de 2 a 8 horas, de modo continuo o dosificado.
- 5 Tras finalizar la copolimerización, el polímero puede ser separado del disolvente orgánico.
- El polímero obtenido en el paso (i) del procedimiento conforme a la invención para la elaboración de un polímero que contiene fósforo es convertido en el paso (ii) con una amina primaria o secundaria que contiene fósforo o un alcohol que contiene fósforo.
- 10 En esta conversión las funcionalidades anhídrido se convierten, al menos parcialmente, en amidas o ésteres. En este caso, ambas funcionalidades de ácido dicarboxílico o sólo una de ellas puede verse afectada. En el caso de la utilización de una amina primaria también es posible un enlace de imida.
- No es necesario que se conviertan todas las funcionalidades anhídrido.
- En cambio se prefiere que la cantidad de amina o alcohol sea de 0,01 a 30 % en peso, en relación con el polímero formado en el paso (i). De forma también preferida, la cantidad asciende a 0,1 a 15 % en peso, preferentemente a 0,5 a 8 % en peso, preferentemente a 1 a 5 % en peso y, especialmente a 2 a 3 % en peso.
- 15 En el caso de la amina primaria o secundaria que contiene fósforo o el alcohol que contiene fósforo se trata, preferentemente, de un compuesto de la fórmula $XR(R'Y)_n$, en donde X es OH o NHR^3 ; R es una molécula espaciadora; R' es un enlace covalente o una molécula espaciadora; Y es un radical de ácido fosfórico, un radical de ácido fosfónico un radical de ácido fosforoso o una al o éster correspondiente, R^3 es H, CH_3 , C_2H_5 o $(R'Y)_n$, y n es 1, 2, 3 o 4.
- 20 Siempre que los radicales aparezcan múltiples veces, estos pueden ser iguales o diferentes. Una sal adecuada Y es, especialmente, una sal de metal alcalino como sal de sodio o de potasio o una sal de amonio como una sal insustituída de amonio, etanolamonio, trietanolamonio o una sal de morfolinio.
- Ésteres adecuados son, especialmente, alquilester C_1 a C_6 , especialmente metil, etil, n-propil o i-propilester. Preferentemente, Y es una sal de fosfato o una sal de fosfonato. Preferentemente, n es 1 o 2. Además, preferentemente, X es NH_2 .
- 25 En el caso de la molécula espaciadora se trata, preferentemente, de un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada C_1 a C_{20} , preferentemente C_1 a C_6 , más preferentemente C_1 a C_4 , que además puede ser insustituída o puede presentar uno o múltiples sustituyentes, que son seleccionados independientemente entre el grupo compuesto por OCH_3 , Cl, Br, NO_2 , $CH=CH_2$ o $C(CH_3)=CH_2$ y donde el grupo alquileo puede estar interrumpido por uno o múltiples grupos o átomos seleccionados entre O, S, $N(R^3)$, $N(R^3)C(O)$ y $C(O)N(R^3)$.
- 30 Compuestos especialmente preferidos son aquellos de la fórmula $X-(CHR^4)_m-X^1-R'Y$, donde X es OH o NH_2 , R^4 es H o CH_3 , X^1 es un enlace, NH o $N(R'Y)$, R'es un enlace o $(CH_2)_m$, m es 1 o 2 e Y es un ácido fosfónico o un radical de ácido fosfónico o una sal del mismo.
- 35 Compuestos especialmente adecuados son ácido fosfónico 2-aminoetil, fosfato de hidrógeno 2-aminoetil, ácido fosfónico DL-1-aminoetil y 2-hidroxi-etilamino-N; ácido fosfónico N-bis-metileno. Preferentemente la conversión con la amina o el alcohol que contiene fósforo se realiza a la misma temperatura que se realiza la polimerización en el paso (i).
- Usualmente la reacción puede ser realizada por 1 a 4 horas. Un procesamiento se puede llevar a cabo mediante la extracción del disolvente, por ejemplo por destilación de vapor de agua.
- 40 Finalmente, en el paso (iii) se realiza una apertura, al menos parcial, del ciclo de los grupos anhídrido restantes del polímero que contiene fósforo. En este caso se puede disociar parcialmente el enlace éster o amida o imida formado. Una comprobación se puede llevar a cabo fácilmente mediante métodos usuales de detección como RMN o IR. Debido a la gran estabilidad de las amidas, en la conversión del polímero del paso (i) se prefieren aminas.
- 45 Es decir que el polímero que contiene fósforo no se utiliza como tal, sino que se lleva a cabo una apertura, al menos parcial, del ciclo de grupos anhídrido no convertidos. En este caso también se pueden disociar grupos imida eventualmente formados. Preferentemente, la apertura del ciclo de los grupos anhídrido restantes se realiza de forma completa. Esto puede llevarse a cabo de manera sencilla, mediante la conversión con un ácido (conformando las funciones de ácido carboxílico) o una base, formando sales. Se prefiere la formación de sal polimérica.
- 50 Como ácidos se pueden utilizar, por ejemplo, sales, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido alcanosulfónico.
- El polímero que contiene fósforo en forma de su sal es especialmente ventajoso porque dicha sal polimérica en la solución acuosa tampoco provoca una precipitación en el caso en que se disuelva, por ejemplo, con agua de mar.
- Preferentemente, la apertura del ciclo se lleva a cabo en una solución acuosa, que contiene una base, utilizada como tal o, eventualmente tras una dilución. Las bases adecuadas son sosa cáustica, lejía potasa, amoníaco o aminas, como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o también morfolina.
- 55

Preferentemente, el copolímero que contiene fósforo se pasa directamente de la suspensión de polímeros obtenida después de la conversión del alcohol o la amina, a una solución salina acuosa. En este caso, a la suspensión de copolimerización primero se le agrega agua y luego, introduciendo vapor de agua, se extrae por destilación el disolvente, eventualmente, como mezcla azeotrópica.

5 Después de que el disolvente orgánico se haya destilado, se abren, al menos parcialmente, los grupos anhídrido, como se ha explicado anteriormente. Puede pasarse, por ejemplo, por adición de bases, por ejemplo, sosa cáustica, lejía potasa, amoníaco o aminas, como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o también morfolina, a la sal polimérica, o ser pasado, por adición de ácidos, a la forma ácida.

10 El procedimiento para la obtención de un polímero que contiene fósforo, acorde a la invención, usualmente se lleva a cabo en recipientes agitados equipados con un agitador contracorriente de de varios pasos de impulso, impulsores, de ancla o de hoja. Son especialmente adecuados los aparatos que tras la conversión posibilitan el aislamiento directo de la sustancia sólida, por ejemplo, el secador de paletas. Las suspensiones obtenidas del producto de polimerización pueden ser secadas directamente en aparatos evaporadores, por ejemplo, en secadores de cinta, secadores de paletas, secadores por pulverización o secadores de lecho fluidizado. Pero también se puede separar por filtrado o centrifugación la cantidad principal del disolvente inerte y, eventualmente, a través de un posterior lavado con disolventes frescos, eliminar los restos de iniciadores, monómeros y coloides protectores, en caso de estar presentes, y sólo secar después los copolímeros. También en este caso se lleva a cabo luego, la apertura, al menos parcial, de los grupos anhídrido.

20 Se prefieren las sales poliméricas que contienen fósforo, con valores K de 5 a 40 (medido según H. Fikentscher en una solución acuosa al 1 % en peso de copolímeros, con un pH de 8 y 25 °C).

25 Los copolímeros que contienen fósforo, preferentemente, solubles en agua, presentan, habitualmente, valores K de 8 a 300, preferentemente, de 10 a 250. Los valores K de los copolímeros pueden ser determinados según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de la celulosa), tomo 3, págs. 48-64 y 71-74 (1932) en una solución acuosa con un valor pH de 8, a una temperatura de 25 °C y una concentración de polímero de la sal de sodio de los copolímeros de % en peso.

Antes de la apertura de las funciones anhídrido, el polímero que contiene fósforo presenta, preferentemente, una masa molar media M_w en el rango de 200 a 10000 g/mol. Preferentemente, la M_w se encuentra en el rango de 1000 a 7000 g/mol, más aún, en el rango de 2000 a 6000 g/mol, preferentemente, sobre todo, en el rango de 3000 a 5000 g/mol.

30 Otro objeto de la presente invención es un polímero que contiene fósforo que se obtiene a partir del procedimiento acorde a la invención, para su fabricación.

El polímero que contiene fósforo, acorde a la invención, puede ser utilizado para evitar las incrustaciones de Ba/Sr.

Otro objeto de la presente invención es, por ello, un procedimiento para evitar las incrustaciones de Ba/Sr, que contiene el siguiente paso:

35 (a) suministro de un polímero que contiene fósforo, acorde a la invención, a un líquido adecuado para la eliminación de incrustaciones de Ba/Sr, en un entorno líquido.

En este caso, el polímero que contiene fósforo se suministra, preferentemente, a una solución acuosa en forma de una sal.

40 El procedimiento acorde a la invención sirve para evitar las incrustaciones de Ba/Sr (inhibición de precipitación de incrustaciones de Ba/Sr). Las incrustaciones de Ba/Sr son originadas, al menos, por una de las sales $BaSO_4$, $SrSO_4$, $BaCO_3$ y $SrCO_3$. Además, en el líquido se pueden encontrar otras sales de baja solubilidad de metales alcalinotérreos y, eventualmente, óxidos de otros metales. Dichas sales son, por ejemplo, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicatos de calcio, silicatos de magnesio, hidróxido de magnesio y carbonato de magnesio, así como, por ejemplo, óxido de hierro (III).

45 En el marco de la presente invención, ya se habla de prevención o inhibición de incrustaciones de Ba/Sr, cuando se evita, al menos parcialmente, o se retarda, la configuración de una precipitación de, al menos, una de las sales $BaSO_4$, $SrSO_4$, $BaCO_3$, $SrCO_3$.

50 El polímero utilizado en el procedimiento acorde a la invención, puede reducir o evitar la formación de cristales de las sales mencionadas anteriormente en un líquido, especialmente, en sistemas conductores de agua. Adicionalmente, o de modo alternativo, también pueden influir en la formación de precipitaciones de dichas sales. De esta manera, se mantiene libre de precipitaciones el entorno líquido, por ejemplo, un recipiente, una tubería, un recipiente a presión, pero también una formación geológica, o una perforación de producción y/o inyección para la extracción de petróleo o de gas natural y tanques de almacenamiento o aparatos de la producción de petróleo. Además, de esa manera se puede reducir significativamente la tendencia a la corrosión, especialmente, el peligro de la formación de picaduras. A través del procedimiento acorde a la invención, se puede incrementar la vida útil de equipos e instalaciones. El tiempo de parada y los costos de limpieza de piezas de la instalación o de equipos pueden ser reducidos notablemente a través del procedimiento acorde a la invención.

Por ello, el procedimiento es especialmente adecuado si el líquido es un líquido que contiene agua y/o petróleo y/o gas natural. El líquido es, sobre todo, agua.

Además, se prefiere que el entorno líquido, por ejemplo, un recipiente, una tubería, un recipiente a presión, una formación geológica o una perforación de producción y/o inyección, sirva para la extracción de petróleo o de gas natural, o tanques de almacenamiento, calentamiento o refrigeración, transporte o extracción del líquido o como espacio de almacenamiento del líquido.

El líquido presente en el entorno líquido correspondiente contiene el polímero acorde al procedimiento acorde a la invención, usualmente, en una cantidad subestequiométrica. En este caso, son usuales las concentraciones de hasta, aproximadamente, 1000 ppm. Sorprendentemente, se descubrió que se logran resultados muy buenos si la sal polimérica se suministra de modo tal que presente una concentración de líquido de, como máximo, 250 ppm preferentemente, como máximo, 100 ppm, de modo más preferido aún, de, como máximo, 50 ppm, especialmente, como máximo, 25 ppm, en relación al peso del polímero y del líquido. Una concentración mínima habitualmente se encuentra, en este caso, en 0,01 ppm, preferentemente, 0,1 ppm, de modo más preferido, en 0,5 ppm, de modo aún más preferido, en 1 ppm, especialmente, en 5 ppm, en relación al peso del polímero y del líquido.

El procedimiento acorde a la invención para evitar incrustaciones de Ba/Sr se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas de líquido inferiores a 150 °C. Preferentemente, la temperatura se encuentra, al menos, a temperatura ambiente, preferentemente, a más de 50 °C. Las condiciones hidrotermales habituales arrojan una temperatura de aproximadamente 80 °C.

Por ello, el polímero acorde a la invención es especialmente adecuado como inhibidor de incrustaciones en la obtención de petróleo y gas descrita, así como en el transporte.

El polímero que contiene fósforo, acorde a la invención, puede ser dosificado, por ejemplo, en el extremo inferior del hueco de perforación. Para ello se puede utilizar una sonda. Se prefiere introducir el polímero que contiene fósforo por prensado junto con el agua de inyección. Además se prefiere introducir el polímero por prensado en una formación geológica (squeeze-treatment o tratamiento "squeeze").

Además, el procedimiento acorde a la invención para evitar incrustaciones de Ba/Sr puede comprender pasos correspondientes a la determinación de la concentración del polímero que contiene fósforo.

Por ello, el procedimiento acorde a la invención para evitar las incrustaciones de Ba/Sr preferentemente, comprende, además, los siguientes pasos:

(b) extracción de una muestra del entorno líquido que contiene el polímero que contiene fósforo y

(c) determinación de la proporción de fósforo, eventualmente, tras la derivatización del polímero que contiene fósforo.

En el caso de la derivatización se puede tratar, por ejemplo, de la oxidación del fósforo en un polímero que contiene fósforo y, eventualmente, puede tener lugar una hidrólisis.

Por un lado, la proporción de fósforo puede ser determinada mediante una espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICPAES), en donde dicha proporción corresponde a la proporción polímero que contiene fósforo.

Además, existe la posibilidad, por ejemplo de determinar la proporción de fósforo mediante una prueba de azul de molibdeno.

En principio, el especialista conoce los métodos de determinación de proporción de fósforo.

En tanto el fósforo se encuentra presente en forma de un fosfonato, puede, como se ha descrito anteriormente, ser conveniente para pasarlo a ortofosfato, por ejemplo mediante el método de oxidación de persulfato/ácido de Hach. Habitualmente, sin embargo, el tratamiento previo de las muestras se lleva a cabo de modo tal que previamente se extraen los iones perturbadores. En este caso, se deben eliminar de la muestra, especialmente, los iones de fosfato antes del paso de oxidación.

Además, al ortofosfato se le puede agregar polvo Hach Phosver 3 y el color resultante puede ser medido en un espectroscómetro, por ejemplo, con una longitud de onda de 890 nm. La concentración del polímero que contiene fósforo en la muestra puede ser determinada entonces mediante grados de calibración. Allí se pueden aplicar diferentes estándares. La determinación final se puede llevar a cabo según DIN 38405, parte 11.

Ejemplos

Ejemplo 1 Obtención de polímeros que contienen fósforo, acordes a la invención

Se obtienen los polímeros acordes a la invención A, B y C, para lo cual primero se elabora un polímero de anhídrido de ácido maleico (MSA) e isobuteno (IB) que luego es convertido con una amina o alcohol. La composición, la

proporción de sustancias sólidas, así como la proporción de fósforo teórica y la determinada se toman de las siguientes tablas.

Polímero	Amina alcohol (A) /	Composición AAM/IB/A (% en peso)	Contenido de sustancias sólidas (%)	% P nominal	%P medición
A	ácido fosfónico 2-aminoetil	70,2/28/1,8	51,9	0,18	0,17
B	ácido fosfónico 2-hidroxiethylamin o-N,N bis-metileno	60,5/24,1/15,4	54,9	0,82	0,84

(continuación)

Polímero	Amina alcohol (A) /	Composición AAM/IB/A (% en peso)	Contenido de sustancias sólidas (%)	% P nominal	%P medición
C	ácido fosfónico DL-1-aminoetil	70,2/28/1,8	44,3	0,15	0,14

5

Ejemplo 2 Determinación de la proporción de fósforo con diferentes disoluciones

Los polímeros A, B y C se diluyen con agua y la proporción de fósforo (en ppm) se determina mediante la prueba ICP-AES. La siguiente tabla reúne los resultados.

Polímero	disolución 1/1000	disolución 1/5000	disolución 1/25000
A	1,93	0,39	0,08
B	9,59	1,85	0,37
C	1,57	0,31	0,06

10 Se comprobó que el fósforo y, y con ello, el polímero mismo, se puede detectar inclusive en un grado de disolución elevado y, de esa manera, se puede determinar su proporción.

Ejemplo 3 Inhibición de incrustaciones (de bario) de los polímeros A, B y C

15 Los polímeros A, B y C que se desean evaluar se colocan con pipetas en una concentración de 20, 40, 60, 80 y 100 ppm en botellas de vidrio de laboratorio de 100 ml y se mezclan con, respectivamente, 2 ml de tampón de acetato de Na con un pH 6,5.

Luego se obtiene in situ una solución supersaturada de BaSO₄, agregando un agua de formación que contiene Ba²⁺ en 1:1 con agua de mar que contiene SO₄²⁻ (respectivamente, 50 ml, templado previamente a 70 °C) a las botellas de 100 ml mencionadas.

El agua de formación y el agua de mar presentan la siguiente composición:

Agua Forties	Agua de formación		
Concentración de masa en g/l	Sal	(Sal)m	Concentración molar en mmol/l
12,95	CaCl ₂ *2H ₂ O	146,978	88,11
15,36	MgCl ₂ *6H ₂ O	203,224	75,58
2,039	SrCl ₂ *6H ₂ O	266,544	7,65
0,449	BaCl ₂ *2H ₂ O	244,208	1,84

45,00	NaCl	58,43	770,15
-------	------	-------	--------

Agua Forties	Agua de mar		
Concentración de masa en g/l	Sal	(Sal)m	Concentración molar en mmol/l
1,48	KCl	74,54	19,86
3,589	Na ₂ SO ₄	141,98	25,28
0,685	NaHCO ₃	83,97	8,16
56,3	NaCl	58,43	963,55

Posteriormente, las soluciones se templan 24 h a 70 °C en un baño de agua y luego se extrae una parte alícuota, se filtra en un filtro de 0,45 µm y se estabiliza con un complejizante.

- 5 Para determinar la proporción de Ba de las muestras mediante ICP-AES se obtiene una muestra de control adicional. Ésta contiene la concentración máxima posible de Ba²⁺ y se obtiene con una disolución de 1:1 de agua de formación con agua destilada.

Los resultados de la ICP-AES se procesan del siguiente modo:

Ejemplo de cálculo:

$$\text{Efecto de inhibición polímero 1(20 ppm)}[\%] = \frac{c_{Ba^{2+}}(\text{polímero 1, 20 ppm}) * 100}{c_{Ba^{2+}}(\text{Control})}$$

10

$C_{Ba^{2+}}(\text{polímero 1, 20 ppm})$ = valor medio (en mg/l) de una determinación triple utilizando 20 ppm del polímero 1.

$C_{Ba^{2+}}(\text{control})$ = valor medio (en mg/l) de la determinación triple de la muestra de control.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos.

ppm	Contenido Ba ²⁺ [en mg/l]				Efecto inhibidor en %
	1. Medición	2. Medición	3. Medición	Valor medio	
sin polímero					
Valor de ensayo en blanco	0,1	0,1	0,1	0,1	0
Control	64,4	63,2	63,7	63,8	100
Polímero B					
20	58,3	58,0	57,5	57,9	91
40	59,1	59,1	59,2	59,1	93
60	59,5	60,2	59,1	59,6	93
80	60,9	60,8	60,5	60,7	95

(continuación)

ppm	Contenido Ba ²⁺ [en mg/l]				Efecto inhibidor en %
	1. Medición	2. Medición	3. Medición	Valor medio	
sin polímero					
100	61,3	61,2	60,8	61,1	96
Polímero A					
20	61,8	62,6	62,5	62,3	98
40	61,6	63,5	61,5	62,2	98
60	62,1	61,5	61,9	61,8	97
80	61,2	62,2	61,9	61,8	97
100	62,3	64,4	64,0	63,6	100
Polímero C					
20	55,2	58,0	53,1	55,4	87
40	61,6	63,0	56,3	60,3	95
60	63,5	63,4	62,9	63,3	99
80	63,4	64,9	63,2	63,8	100
100	63,7	62,9	64,0	63,5	100

Se comprobó que los polímeros A, B y C presentan un excelente efecto de inhibición.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un polímero que contiene fósforo, que abarca los pasos
 - (i) copolimerización de, al menos
 - (a) anhídridos de ácido dicarboxílico, monoetilénicamente insaturados, con 4 a 6 átomos de C con
 - (b) olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$, en donde
 - 5 R^1 es H o CH_3 y
 - R^2 es H, CH_3 , C_2H_5 o fenilo;
 - (ii) conversión del polímero formado en el paso (i) con, al menos, una amina primaria o secundaria que contiene fósforo o un alcohol que contiene fósforo y
 - (iii) apertura, al menos parcial, del ciclo de los grupos anhídrido restantes.
- 10 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la olefina es isobuteno y el anhídrido, anhídrido de ácido maleico.
3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la relación molar de anhídrido y olefina se encuentra en el rango de 20 : 1 a 1 : 5.
- 15 4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la masa molar media M_w del polímero de la apertura, al menos parcial, del ciclo de grupos anhídrido se encuentra en el rango de 200 a 10000 g/mol.
5. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cantidad de amina o alcohol es de 0,01 a 30 % en peso, en relación al polímero obtenido en el paso (i).
6. Polímero que contiene fósforo obtenido mediante el procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 7. Procedimiento para evitar las incrustaciones de Ba/Sr que comprende el paso
 - (a) suministro de un polímero que contiene fósforo, acorde a la reivindicación 6, a un líquido adecuado para la eliminación de incrustaciones de Ba/Sr, en un entorno líquido.
8. Procedimiento acorde a la reivindicación 7, **caracterizado porque** el polímero que contiene fósforo se suministra a una solución acuosa en forma de una sal.
- 25 9. Procedimiento acorde a la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el líquido contiene agua y/o petróleo y/o gas natural.
10. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** el entorno líquido sirve para la conservación, calentamiento o refrigeración, transporte o extracción del líquido o como lugar de almacenamiento del líquido.
- 30 11. Procedimiento acorde a la reivindicación 10, **caracterizado porque** el entorno líquido es un recipiente, una tubería, un recipiente a presión, una formación geológica, o un hueco de perforación de producción y/o inyección para la extracción de petróleo o de gas natural, o tanques de almacenamiento o aparatos de la producción de petróleo.
- 35 12. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el polímero que contiene fósforo es suministrado de modo tal que presenta una concentración de líquido de, como máximo, 250 ppm (en relación con el peso del polímero y del líquido).
13. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado porque** el entorno líquido es un hueco de perforación, y el polímero que contiene fósforo es dosificado en el extremo inferior del hueco de perforación.
- 40 14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado porque** el entorno líquido es una formación geológica, y el polímero que contiene fósforo es introducido por presión en la formación, junto con el agua de inyección.
15. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 7 a 14, **caracterizado porque** el polímero que contiene fósforo se introduce por presión en una formación geológica (squeeze-treatment o tratamiento "squeeze").
- 45 16. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 7 a 15, que comprende los siguientes pasos adicionales:
 - (b) extracción de una muestra del entorno líquido, que contiene el polímero con fósforo, y
 - (c) determinación de la proporción de fósforo de la muestra, eventualmente, tras la derivatización del polímero que contiene fósforo.

17. Procedimiento acorde a la reivindicación 16, **caracterizado porque** la derivatización comprende una oxidación del fósforo en el polímero que contiene fósforo y, eventualmente, una hidrólisis.

18. Procedimiento acorde a la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** la determinación de la proporción de fósforo se lleva a cabo mediante una prueba de azul de molibdeno o la espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción.

5