



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 758**

51 Int. Cl.:
C07F 9/38 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08018433 .6**
96 Fecha de presentación : **22.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2180004**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Compuestos de fosfonato olefinicamente insaturados, polímeros fabricados a partir de ellos, y su uso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

73 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay
P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Moir, Gordon;**
Heath, Steve;
Archibald, Marc y
Goulding, John

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 758 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

Compuestos de fosfonato olefinicamente insaturados, polímeros fabricados a partir de ellos, y su uso

5 La presente invención se refiere a nuevos monómeros de fosfonato, obtenidos mediante la reacción de oxiranos sustituidos etilénicamente insaturados con ácidos fosfónicos funcionalizados con amina o con hidroxilo, o sus precursores. Estos monómeros se pueden polimerizar o copolimerizar con otras especies etilénicamente insaturadas para producir polímeros u oligómeros funcionalizados con fosfonato. Estos polímeros u oligómeros son de uso particular como inhibidores de la incrustación en campos petrolíferos.

10 El agua procedente de fuentes naturales contiene a menudo minerales disueltos, con una presencia apreciable de iones tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , y, en el caso de agua de formación de campos petrolíferos, Ba^{2+} , Sr^{2+} y Ra^{2+} . En condiciones de cambio de temperatura o de pH, pérdida de dióxido de carbono a partir de una disolución o mezcla con otra agua que contenga un contenido diferente de minerales, las especies relativamente insolubles, tales como carbonatos y sulfatos, se pueden depositar desde la disolución como una incrustación. En campos petrolíferos mar adentro, tal deposición puede ser particularmente aguda cuando el agua marina que contiene sulfatos, bombeada subterráneamente para ayudar a la recuperación del petróleo, entra en contacto con el agua de formación.

15 La incrustación depositada impide la recuperación del petróleo, e incluso puede ser suficientemente grave para bloquear un pozo de petróleo. Por lo tanto, es un procedimiento habitual tratar los pozos de petróleo con un inhibidor de la incrustación, para minimizar o prevenir la deposición de incrustaciones. Estos inhibidores de la incrustación son especies normalmente oligoméricas, obtenidas mediante la interpolimerización de monómeros mediante radicales libres, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, y especies sulfonadas tales como ácido 2-acrilamido-2-
20 metilpropanosulfónico (AMPS®), ácido alil- y vinilsulfónico.

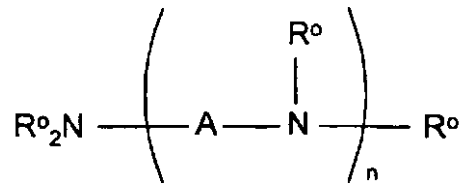
En uso, una disolución relativamente concentrada del inhibidor de la incrustación se bombea hacia abajo del pozo de petróleo y se hace circular y extenderse en la formación. Desde aquí, se lixivia nuevamente en el agua producida, protegiendo al pozo y a las canalizaciones de la incrustación.

25 Se debe lograr un balance cuidadoso de las propiedades. El inhibidor de la incrustación no sólo debe controlar la incrustación, sino también debe tener, por un lado, una solubilidad suficiente en las aguas a las temperaturas que encontrará, para permitir la colocación en la formación sin precipitar él mismo prematuramente de la disolución, mientras que, por otro lado, se debe adsorber de forma suficientemente fuerte en la roca de la formación para dar una velocidad de lixiviación lenta adecuada. Si el inhibidor de la incrustación no se adsorbe de forma suficientemente fuerte, se lixiviará nuevamente del todo de forma muy rápida, y el pozo requerirá un nuevo
30 tratamiento después de un tiempo corto.

También es importante que la concentración del inhibidor de la incrustación en el agua producida se pueda monitorizar de manera que se pueda seguir el transcurso de la lixiviación y el pozo se pueda volver a tratar antes de que se agote el inhibidor de la incrustación. Pocos inhibidores oligoméricos de la incrustación citados anteriormente se prestaron a un análisis cuantitativo fácil en agua producida a los niveles de parte por millón implicados.

35 Se han incorporado grupos funcionales que contienen fósforo en los oligómeros que inhiben la incrustación, ya sea mediante el uso de ácido hipofosforoso o sus derivados como agentes telomerizantes (por ejemplo, documentos US-4046707 y US-6071434), o mediante la introducción de monómeros que contienen fósforo, tales como ácido vinilfosfónico o ácido vinilidendifosfónico (por ejemplo, documento EP-A-0643081). Tal funcionalidad de fósforo ayuda tanto en la adsorción del inhibidor de la incrustación sobre la roca de formación como también proporciona un
40 marcador analítico útil, con lo que la concentración del inhibidor de la incrustación se puede calcular a partir de un análisis de fósforo elemental. Sin embargo, es difícil incorporar niveles de funcionalidad de fósforo distintos de los muy bajos vía la ruta del agente telomerizante sin reducir el peso molecular hasta un nivel que perjudica el comportamiento y se limite la mejora de la adsorción. Los monómeros anteriores que contienen fósforo son difíciles y caros de producir y polimerizar, lo que nuevamente limita su nivel de uso y mejora de comportamiento.

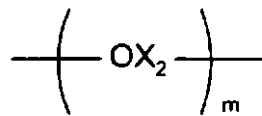
45 El documento US-3799893 describe metilfosfonatos de polialquilenpoliaminas que se hacen reaccionar con glicidilo, teniendo dichos metilfosfonatos de polialquilenpoliaminas que se hacen reaccionar con glicidilo unidades de metilfosfonato enlazadas a nitrógeno y unidades que reaccionaron con glicidilo enlazadas a nitrógeno, teniendo dichos metilfosfonatos la fórmula



en la que

n es 1-100,

A es



5

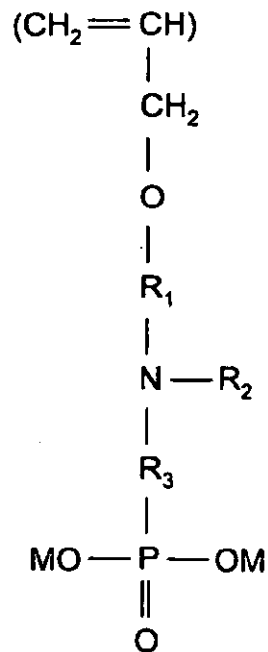
en la que

m es 2-10 y

X es hidrógeno o alquilo, con la condición de que A sea igual o diferente cuando n es 2 o más, y

R^o es una unidad de metilfosfonato, una unidad que reaccionó con glicidilo, o hidrógeno.

- 10 El documento US-4851490 describe polímeros solubles en agua que contienen una funcionalidad de hidroxil alquil aminoalquilen fosfonato, que tienen utilidad como agentes de control de depósitos, efectivos en un número de sistemas de agua, tales como refrigeración, calderas, recubrimiento de conversión, procesamiento de papel y pasta, y depuración de gases. Los polímeros se forman a partir de la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados con un compuesto que tiene la estructura:



15

en la que

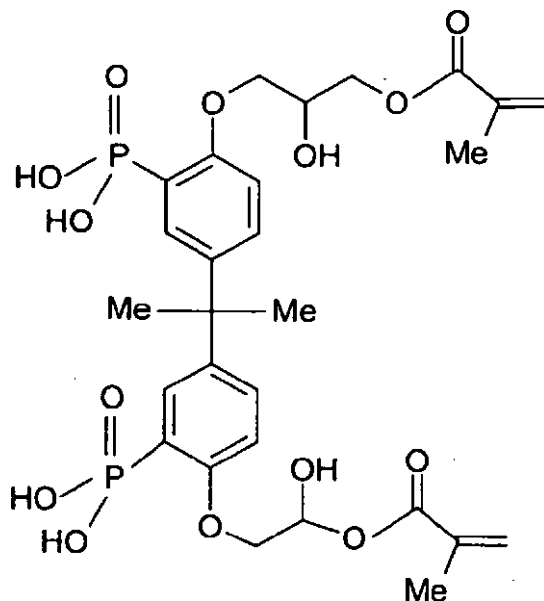
R₁ es un grupo alquileo inferior sustituido con hidroxilo o no sustituido,

R₂ es H o un grupo alquilo inferior,

R₃ es un grupo alquileo inferior, y

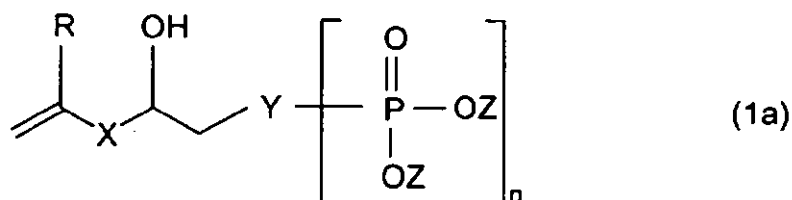
5 M es H o un catión soluble en agua.

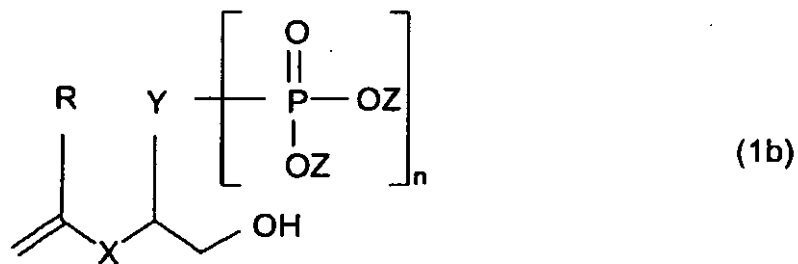
Adusei et al., J. of Applied Polymer Science, Vol. 88, 2003, p. 565 – 569 describen compuestos de la fórmula



10 sus polímeros, y el uso de los polímeros como material restaurador dental. Ahora se ha descubierto que los oxiranos etilénicamente insaturados reaccionarán fácilmente con fosfonatos funcionalizados con hidroxilo para obtener monómeros de fosfonato polimerizables. Estos se copolimerizarán con otros monómeros para dar inhibidores de la incrustación de pozos de petróleo particularmente útiles. Este beneficio deriva parcialmente de la posibilidad de incorporar mayores niveles de funcionalidad de fósforo (de hecho, el monómero de fosfonato puede ser el componente monomérico principal) en el oligómero, y parcialmente de las características de adsorción/desorción sorprendentemente favorables que puede proporcionar. Se postula que este último efecto puede estar asociado con la funcionalidad complejante amplia proporcionada no sólo por el resto de fosfonato, sino también por grupos éter e hidroxilo adyacentes. El nivel relativamente elevado de incorporación de fósforo que es posible usando estos monómeros nuevos también hace directo y exacto el análisis del agua producida para determinar el contenido de inhibidor de la incrustación.

Esta invención se refiere a compuestos de fórmulas (1a) y (1b).

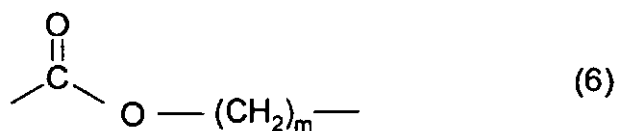
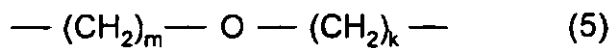
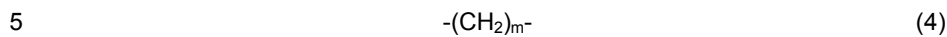




en las que

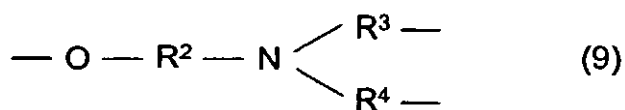
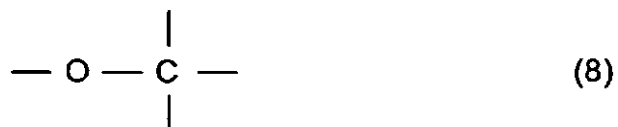
R significa H o alquilo de C₁ a C₆,

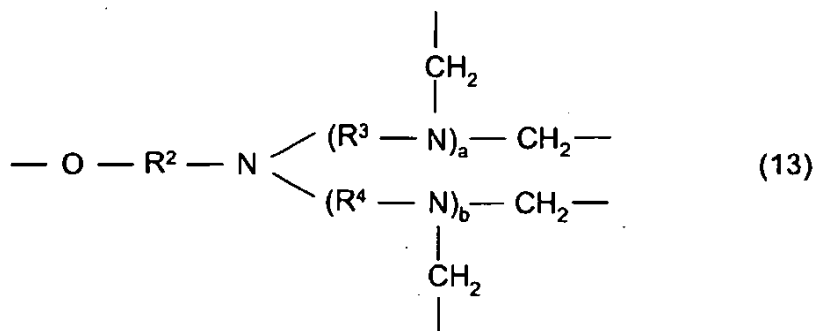
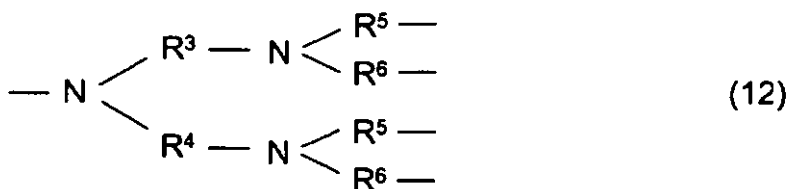
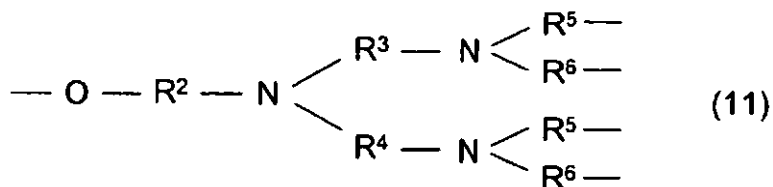
X es una unidad estructural seleccionada de las fórmulas



en las que m y k significan, independientemente entre sí, un número de 1 a 12 para (4) y (5), y de 1 a 11 para (6),

10 Y es una unidad estructural seleccionada de las fórmulas





5 en las que

a, b independientemente entre sí, son números enteros de 1 a 10

R significa hidrógeno o alquilo de C₁ a C₆

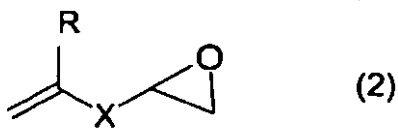
R² significa un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono

10 R³, R⁴, R⁵, R⁶ independientemente entre sí, significan un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,

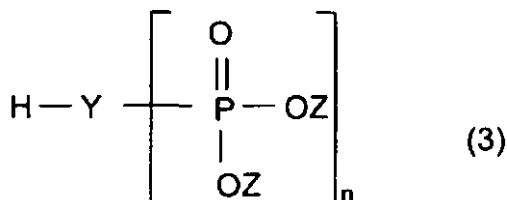
Z significa un catión, y

n significa un número entero que es dos o mayor.

15 Esta invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de los compuestos de fórmulas (1a) y (1b), comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (2)

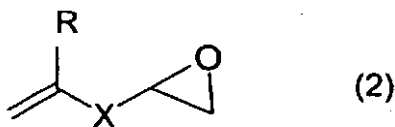


con un compuesto de fórmula (3)



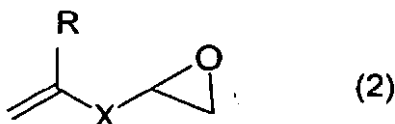
en las que R, X, Y, Z y n tienen el significado como se especifica anteriormente.

- 5 Esta invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de los compuestos de fórmulas (1a) o (1b), comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (2)



- 10 con un amidoalcohol o amidofenol, hidrolizar subsiguientemente el producto de reacción para producir una amina, y hacer reaccionar dicha amina con formaldehído y ácido fosfónico para dar como resultado un compuesto de fórmulas (1a) o (1b).

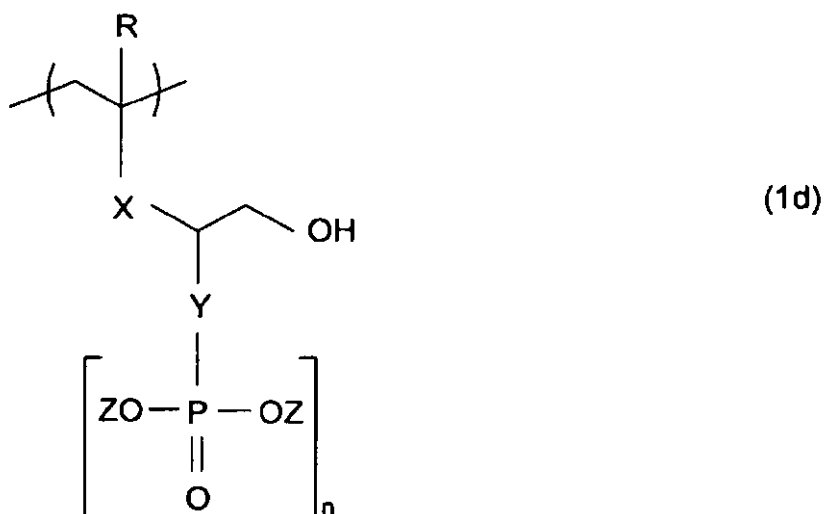
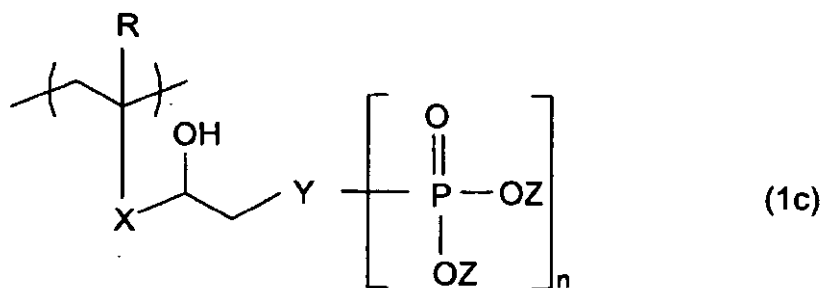
Esta invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de los compuestos de fórmulas (1a) o (1b), comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (2)



- 15 con amoníaco o una amina, y hacer reaccionar el producto así obtenido con ácido fosforoso y formaldehído, para dar como resultado un compuesto de fórmulas (1a) o (1b).

Esta invención se refiere además a polímeros y oligómeros, obtenibles mediante homo- o copolimerización mediante radicales libres de los compuestos de fórmulas (1a) y/o (1b).

Esta invención se refiere además a oligómeros y polímeros que comprenden 2% en peso a 100% en peso de unidades estructurales de las fórmulas (1c) y/o (1d)



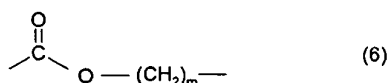
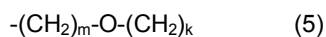
teniendo los polímeros un peso molecular de 800 a 30.000 g/mol, en las que R, X, Y, Z y n tienen el significado como se especifica anteriormente.

- 5 Esta invención se refiere además a un procedimiento para inhibir la deposición de la incrustación desde un sistema acuoso, comprendiendo el procedimiento la etapa de añadir al sistema acuoso un oligómero o polímero como se describe anteriormente.

Esta invención se refiere además al uso de oligómeros o polímeros como se describe anteriormente como inhibidores de la incrustación en sistemas acuosos.

- 10 n es preferiblemente un número entero de 2 a 80, particularmente de 3 a 40, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10.

En una realización preferida de la invención, X significa grupos que corresponden a las fórmulas



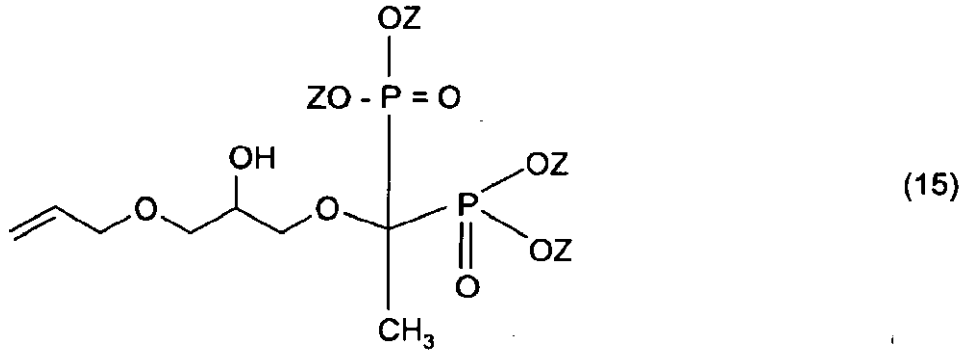
- 15 en las que m y k, independientemente entre sí, son un número de 2 a 6. Como ejemplo, X puede ser $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_k-$.

En las fórmulas (7) a (14), Y se muestra en la misma dirección como se representa en las fórmulas (1a) y/o (1b), es decir, el resto insaturado de la molécula está enlazado a Y vía la valencia mostrada en la izquierda, y los grupos

ácido fosfónico o sal están enlazados a las valencias en la derecha.

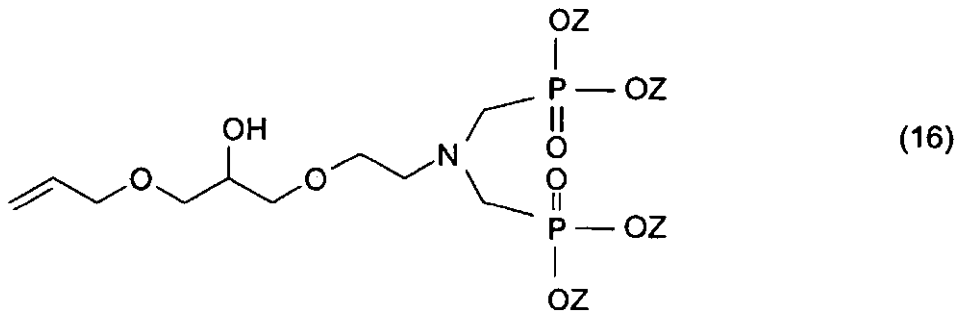
Z es cualquier catión adecuado. Preferiblemente, Z se selecciona de hidrógeno, cationes de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de amonio, o de bases orgánicas.

Un compuesto particularmente preferido de fórmula (1a) corresponde a la fórmula (15)

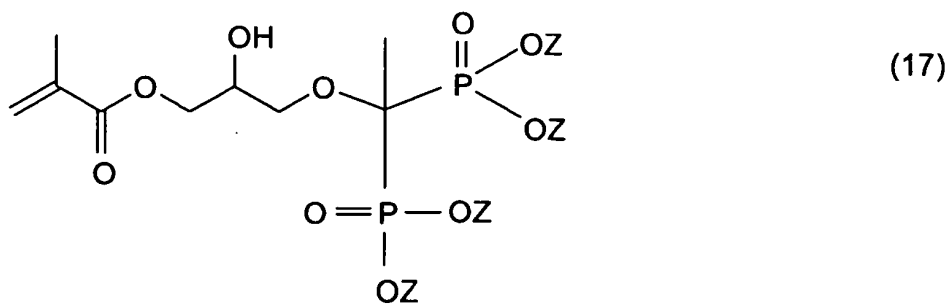


5

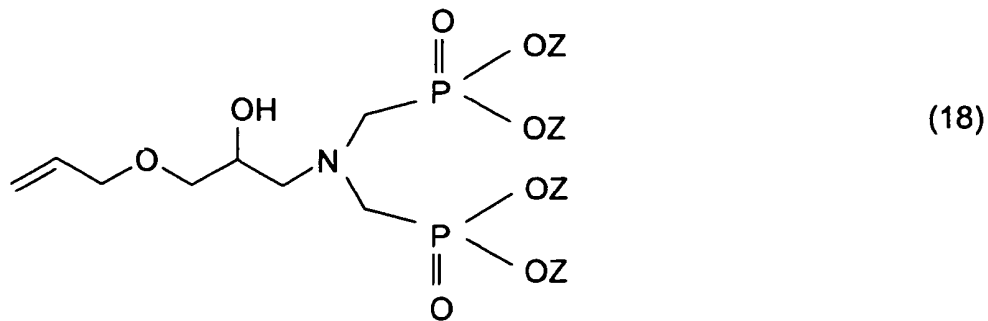
Otro compuesto particularmente preferido de fórmula (1a) corresponde a la fórmula (16)



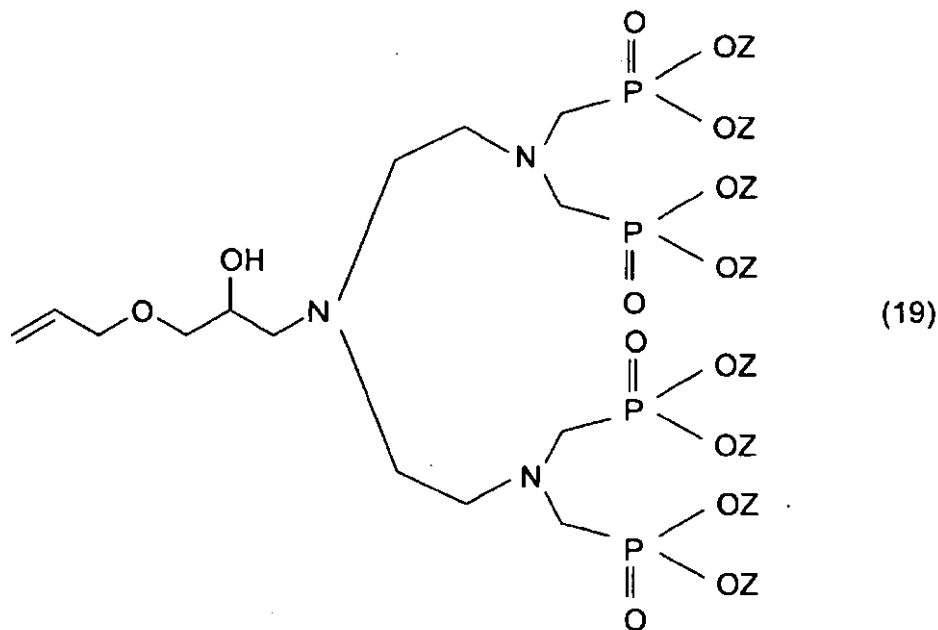
Otro compuesto particularmente preferido de fórmula (1a) corresponde a la fórmula (17)



10 Otro compuesto particularmente preferido de fórmula (1a) corresponde a la fórmula (18)



Otro compuesto particularmente preferido de fórmula (1a) corresponde a la fórmula (19)



5 Los fosfonatos de la invención y los ácidos fosfónicos usados como material de partida para obtenerlos pueden existir como el ácido libre o como sus sales. Se debería entender que las referencias hechas aquí al ácido también pertenecen a las sales, y viceversa cuando el contexto hace esto posible.

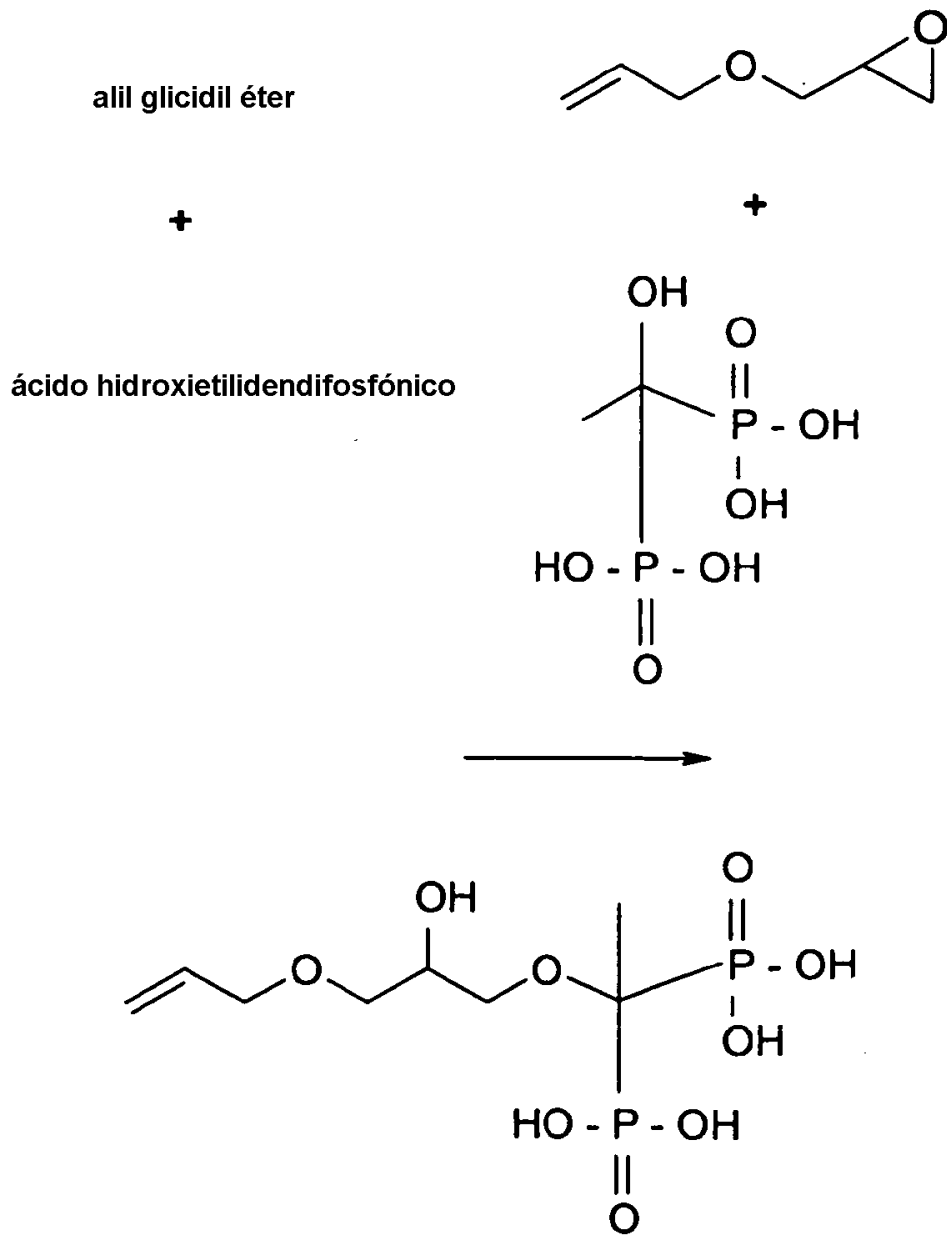
Los polímeros y oligómeros obtenidos a partir de estos nuevos monómeros de fosfonato, y opcionalmente otros comonómeros, son particularmente útiles como inhibidores de la incrustación en campos petrolíferos.

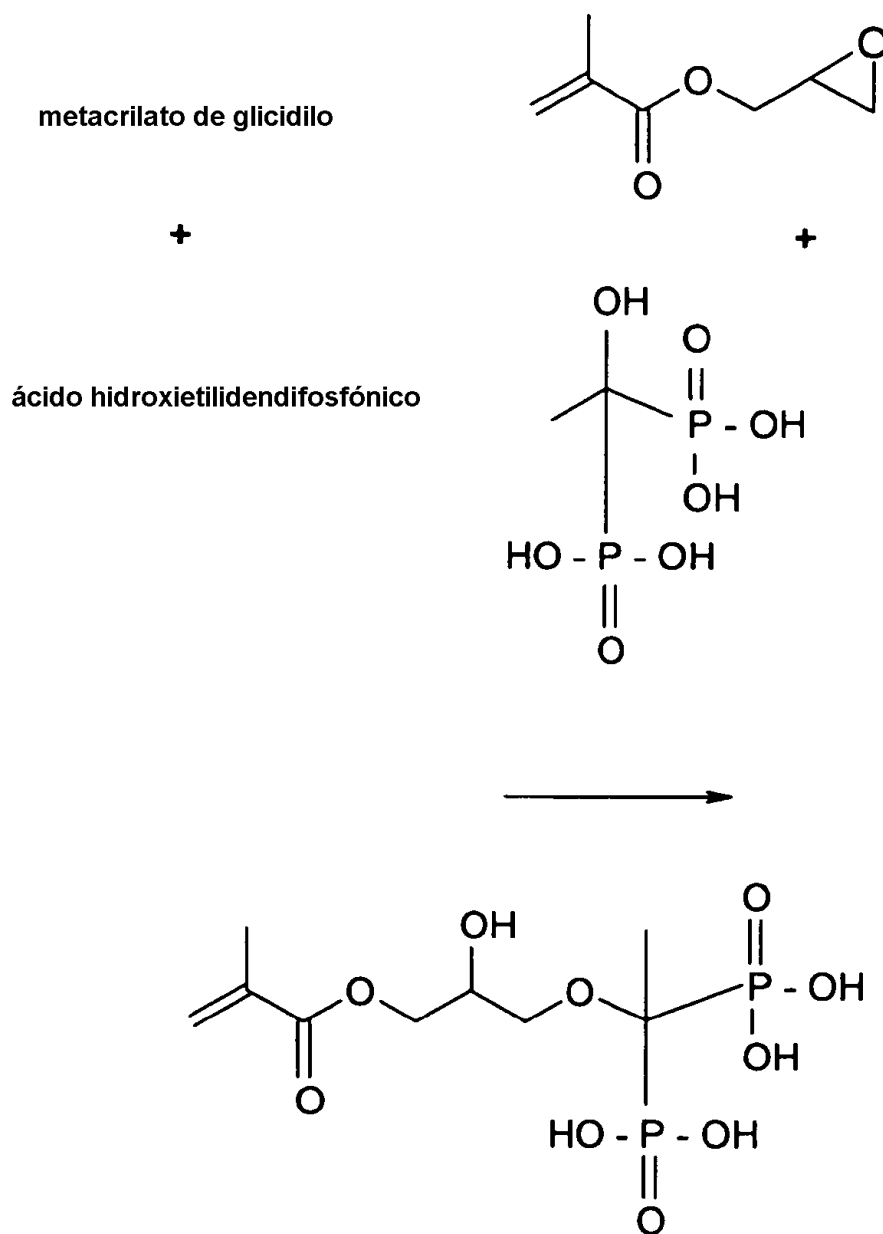
10 Los monómeros de fosfonato de la invención se pueden obtener mediante la reacción de oxiranos etilénicamente insaturados (por ejemplo alil glicidil éter o metacrilato de glicidilo) con ácidos fosfónicos hidroxifuncionales (por ejemplo ácido hidroxietilendifosfónico o ácido 2-hidroxietiliminobismetileno fosfónico [difosfonato de monoetanolamina]).

15 La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un medio acuoso en condiciones ligeramente alcalinas, aunque es posible el uso de disolventes orgánicos y/o catálisis ácida. Aunque los oxiranos etilénicamente insaturados pueden ser relativamente poco solubles en agua, reaccionan fácilmente cuando se agita adecuadamente la mezcla heterogénea. El monómero de fosfonato producido puede tender a cristalizar durante el proceso si la concentración de la mezcla de reacción es elevada. A fin de evitar esto y producir una disolución estable de monómero, se prefiere operar por debajo de 50% de sólidos, más típicamente a 30-40% de sólidos. La temperatura preferida del procedimiento es alrededor de 75-95°C, a la cual la reacción está generalmente terminada en unas pocas horas.

20 Una mayor temperatura de reacción en condiciones acuosas puede conducir a un rendimiento reducido del monómero de fosfato, debido a la formación de diol por la reacción del oxirano con agua.

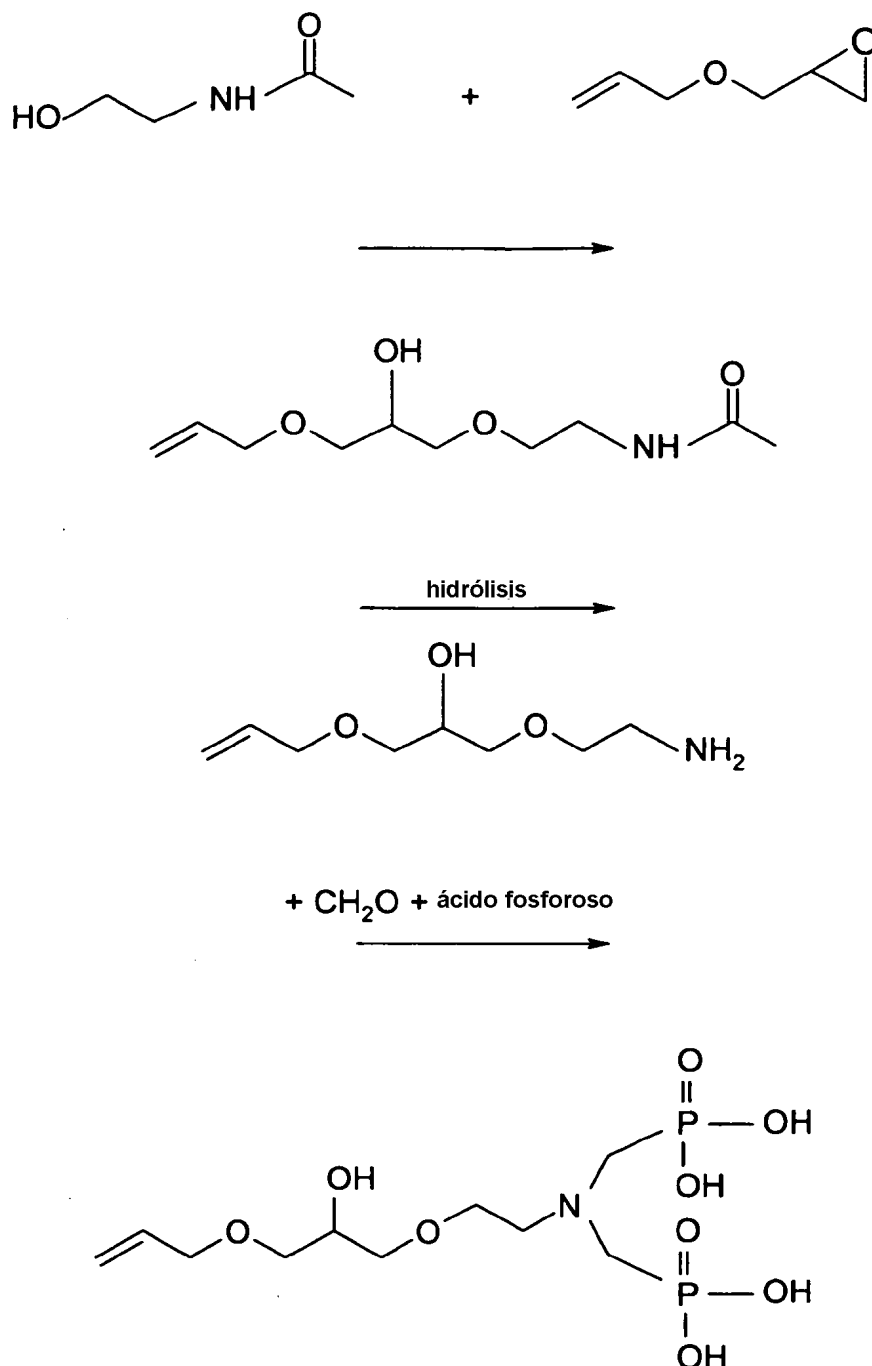
Los siguientes ejemplos ilustran cómo se pueden fabricar los compuestos de fórmula (1a) y (1b).





Cualquiera de tales reacciones dará como resultado una mezcla de compuestos de fórmulas (1a) y (1b).

- 5 Otra manera de obtener los monómeros de fosfonato de la invención es hacer reaccionar un amidoalcohol o amidofenol (por ejemplo N-acetiletanolamina) con un oxirano etilénicamente insaturado (por ejemplo alil glicidil éter) para obtener un intermedio que, con la hidrólisis, da una amina que se puede hacer reaccionar con formaldehído y ácido fosforoso (reacción de Mannich) para dar monómeros de fosfonato. Típicamente, la primera etapa de esta síntesis se realiza en condiciones anhidras usando un catalizador básico, aunque nuevamente es factible un catalizador ácido. La temperatura de la reacción está típicamente en el intervalo de 100-150°C. La hidrólisis y la reacción de Mannich se llevan a cabo habitualmente en condiciones ácidas acuosas, típicamente a 80-110°C
- 10 durante varias horas. Un esquema de reacción podría parecer como el siguiente:



5 Otra manera de obtener los monómeros de fosfonato de la invención es hacer reaccionar amoníaco o una amina con un oxirano etilénicamente insaturado, para obtener un intermedio aminofuncional insaturado que se puede hacer reaccionar con formaldehído y ácido fosforoso (reacción de Mannich) para dar monómeros de fosfonato. Con este procedimiento se pueden realizar etapas para minimizar la formación de especies poliinsaturadas (por ejemplo, usando un gran exceso de amoníaco o de amina). La reacción del oxirano se puede llevar a cabo con o sin un disolvente, pero generalmente se prefiere un medio acuoso, estando la temperatura de la reacción comprendida entre 40 y 100°C, durante un periodo de unas pocas horas. La reacción de Mannich se lleva a cabo como antes.

10 Los monómeros de fosfonato de la invención se pueden (co)polimerizar mediante procedimientos por radicales libres bien conocidos. Típicamente, esto se puede llevar a cabo en disolución acuosa, con iniciadores de la polimerización, catalizadores, agentes de transferencia de cadena y comonómeros solubles en agua. Sin embargo, también es posible la polimerización en un disolvente orgánico, o el uso de procedimientos de polimerización de tipo en

emulsión o en suspensión, y el uso de agentes reaccionantes insolubles en agua.

Los polímeros pueden ser homopolímeros de los compuestos de fórmulas (1a) o (1b), o copolímeros que comprenden 2 hasta menos de 100% en peso de los elementos estructurales de fórmulas (1c) o (1d), y hasta 98% en peso de otros monómeros. Como monómeros, además de los compuestos de fórmulas (1a) o (1b), son adecuados compuestos olefinicamente insaturados. Los compuestos olefinicamente insaturados preferidos se seleccionan de ácidos mono- y dicarboxílicos y sus derivados, tales como sales, ésteres y amidas. Otros compuestos olefinicamente insaturados preferidos son ácidos sulfónicos y sus derivados, tales como sales.

Los ejemplos de compuestos olefinicamente insaturados preferidos para formar copolímeros con los compuestos de fórmulas (1a) o (1b) son ácido acrílico y sus ésteres y sales, ácido metacrílico y sus ésteres y sales, ácido maleico y sus ésteres y sales, ácido fumárico y sus ésteres y sales, ácido crotonico y sus ésteres y sales, ácido itacónico y sus ésteres y sales, ácido mesacónico y sus ésteres y sales, ácido citracónico y sus ésteres y sales, ácido angélico, acetato de vinilo cloruro de vinilo, vinilpiridina, vinilpirrolidona, acrilamida y sus derivados, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, ácido estiren-4-sulfónico y sus sales, ácido alilsulfónico y sus sales, ácido metalilsulfónico y sus sales, ácido vinilsulfónico y sus sales, ácido vinilfosfónico y sus sales, dialquilaminoacrilatos y metacrilatos y sus derivados cuaternarios, cloruro de dialildimetilamonio, y cloruro de 3-aliloxi-2-hidroxipropiltrimetilamonio.

Los ejemplos de iniciadores de la polimerización que se pueden usar incluyen persulfatos de metal alcalino y de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, azocompuestos, y parejas redox tales como persulfato/bisulfito, peróxido/hipofosfito, hidroperóxido/formaldehído sulfoxilato.

Los ejemplos de catalizadores que se pueden usar incluyen sales de hierro y de cobre. Los ejemplos de reactivos de transferencia de cadena que se pueden usar incluyen tioles tales como ácido mercaptoacético y ácido mercaptopropiónico, alcoholes secundarios tales como isopropanol, y ácido hipofosforoso y sus sales.

Para la aplicación del inhibidor de la incrustación para campos petrolíferos, el peso molecular de los polímeros u oligómeros debería de estar preferiblemente en el intervalo de alrededor de 1000-20000 g/mol, más típicamente de 1500-5000 g/mol. Esto se puede lograr por medios bien conocidos de ajuste del nivel de iniciador y de agente de transferencia de cadena.

Aparte de un uso como inhibidor de la incrustación, los polímeros de la invención son adecuados como inhibidores de la corrosión, disolventes de la incrustación, promotores de la adhesión, mejoradores de detergentes, defloculantes y dispersantes.

Los polímeros de la invención se usan en concentraciones adecuadas para satisfacer su fin. En general, la concentración de uso está entre 1 y 10.000 ppm, más particularmente entre 3 y 1000 ppm.

Para la aplicación como inhibidor de la incrustación para campos petrolíferos, los polímeros u oligómeros se basan generalmente en composiciones que usan de 2% en peso a 100% en peso del monómero de fosfonato en el monómero total. Más típicamente, se prefiere 3% en peso a 60% en peso del monómero de fosfonato.

La polimerización se puede realizar mediante procedimientos discontinuos, semicontinuos o continuos.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1 - Monómero

Se colocaron en una vasija de reacción equipada con agitación, un condensador de reflujo y calentamiento y enfriamiento 36 g de una disolución acuosa al 60% de ácido hidroxietilidendifosfónico y 40 g de agua. Se añadieron lentamente 33,6 g de hidróxido de sodio al 50% con agitación y enfriamiento. Después se añadieron 11,4 g de éter alilglicidílico, y la mezcla se calentó hasta 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas, después se calentó hasta 95°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió entonces y se pudo usar, sin purificación adicional, como una disolución monomérica.

Si la mezcla de reacción enfriada se extrajo con éter (3X), y los extractos etéreos combinados se secaron y se evaporaron, se aisló una cantidad insignificante de éter alilglicidílico. Si la disolución acuosa que queda después de la extracción con éter se secó a 105°C hasta peso constante, se obtuvieron alrededor de 38 g o aproximadamente 88% de la cantidad teórica del monómero de difosfonato como un sólido blanco.

Ejemplo 2 - Monómero

Se colocaron en una vasija de reacción equipada con agitación, un condensador de reflujo y calentamiento y enfriamiento 72 g de una disolución acuosa al 60% de ácido 1,1-hidroxietilidendifosfónico y 160 g de agua. Se añadieron lentamente 60 g de hidróxido de sodio al 50% con agitación y enfriamiento. Después se añadieron 0,015 g de p-metoxifenol y 28,4 g de metacrilato de glicidilo, y la mezcla se calentó hasta 75°C durante 7 horas. Se separó

una pequeña cantidad de metacrilato de glicidilo sin reaccionar, y el producto se aisló como un sólido cristalino blanco (aprox. 70% de rendimiento) o se usó como una disolución acuosa sin purificar para obtener polímeros.

Ejemplo 3 - Monómero

5 Se colocaron en una vasija de reacción equipada con agitación, un condensador de reflujo y calentamiento y enfriamiento 51,5 g de N-acetiletanolamina y 0,275 g de sodio metálico. La mezcla se calentó hasta 130°C y, cuando el sodio se disolvió completamente, se añadieron 57 g de éter alilglicidílico en pequeñas porciones durante 1 hora. La temperatura se mantuvo a 130 – 140°C durante la adición, y durante 1,5 horas después.

10 La mezcla de reacción se enfrió entonces y se añadieron 27,5 g de ácido clorhídrico al 37%, seguido de 88,5 g de ácido fosforoso al 97% y 24,5 g de agua. La mezcla se calentó entonces hasta 93°C, y se añadieron 92,5 g de una disolución de formaldehído al 34% durante 30 min., manteniendo la temperatura a 90 – 95°C. Cuando se añadió todo el formaldehído, la temperatura se elevó hasta reflujo (105 – 108°C) durante 10 horas.

Después de enfriar, se añadieron 15,5 g de hidróxido de sodio al 50%. La disolución resultante se usó sin purificación para producir copolímeros.

Ejemplo 4 - Monómero

15 Se colocaron en una vasija de reacción equipada con agitación, un condensador de reflujo y calentamiento y enfriamiento 250 g de amoníaco 0,880 y 57 g de éter alilglicidílico. Siguió una reacción lenta, elevando la temperatura hasta un pico de 40°C sin la aplicación de calentamiento externo. Después se aplicó calentamiento, y la mezcla se puso a reflujo hasta que no se detectó amoníaco en el gas de salida (3 horas aprox.).

20 La mezcla de reacción se enfrió entonces, y se añadieron 27,5 g de ácido clorhídrico al 37%, seguido de 88,5 g de ácido fosforoso al 97% y 24,5 g de agua. La mezcla se calentó entonces hasta 93°C y se añadieron 92,5 g de una disolución de formaldehído al 34% durante 30 min., manteniendo la temperatura a 90-95°C. Cuando se añadió todo el formaldehído, la temperatura se elevó hasta reflujo (105 – 108°C) durante 10 horas.

Después de enfriar, se añadieron 15,5 g de hidróxido de sodio al 50%. La disolución resultante se usó sin purificación para producir copolímeros.

25 Ejemplo 5 - Monómero

Se colocaron en una vasija de reacción equipada con agitación, un condensador de reflujo y calentamiento y enfriamiento 25,75 g de dietilentriamina y 62,5 g de agua. Se añadieron lentamente 49,25 g de ácido clorhídrico al 37% con enfriamiento. La temperatura se redujo hasta 40°C, y después se añadieron 28,5 g de éter alilglicidílico. La mezcla se calentó hasta 65 – 70°C durante 1 hora, y después se elevó hasta 95°C durante 1 hora.

30 Después, la mezcla de reacción se enfrió, y se añadieron 88,5 g de ácido fosforoso al 97% y 30 g de agua.

La mezcla se calentó entonces hasta 93°C, y se añadieron 92,5 g de una disolución de formaldehído al 34% durante 30 min., manteniendo la temperatura a 90 – 95°C. Cuando se añadió todo el formaldehído, la temperatura se elevó hasta reflujo (105 – 108°C) durante 10 horas.

35 Después de enfriar, se añadieron 27,7 g de hidróxido de sodio al 50%. La disolución resultante se usó sin purificación para producir copolímeros.

Ejemplo 6 - Polímero

Se copolimerizaron 121 g de la mezcla de reacción procedente del Ejemplo 1 en una disolución acuosa con 130 g de ailsulfonato de sodio y 98 g de anhídrido maleico.

40 El producto resultante fue una disolución transparente, marrón claro, con 51% de compuestos no volátiles, pH 2, viscosidad de Brookfield 62 cP.

45 El producto resultante se ha ensayado en una serie de ensayos comparativos frente a un número de inhibidores de la incrustación estándar de la industria. Este ensayo incluyó ensayos de inhibición estático y dinámico en un régimen de incrustación de sulfato (representado por una mezcla 50:50 de agua de formación (250 mg/l de bario):salmuera de agua marina (2960 mg/l de sulfato)), el ensayo de comportamiento de inhibición dinámica con un régimen de incrustación de carbonato (representado por un agua de formación autoincrustante (2800 mg/l de calcio, 500 mg/l de bicarbonato), un ensayo estático modificado para evaluar el comportamiento en un régimen de incrustación de sulfuro, y un ensayo de adsorción estático para evaluar las características de retención ofrecidas por el polímero.

El polímero demostró un excelente comportamiento con respecto a la incrustación de sulfato tanto en el ensayo de inhibición estático como dinámico, ofreciendo un grado elevado de eficiencia de la inhibición y menores MIC en

5 comparación con los estándar de la industria; véanse las Tablas 1 y 2. También está claro que la inclusión del monómero de fosfonato ha mejorado el comportamiento de la inhibición de sulfato tanto en condiciones estáticas como dinámicas cuando se compara con los polímeros que no contienen P; véanse las Tablas 1 y 2. Esto se percibe que es debido a una inhibición sinérgica ganada a partir de la combinación de los grupos funcionales fosfonato y maleico y sulfato en el polímero. El polímero también demostró un grado razonable de inhibición de carbonato en el ensayo dinámico, cuyos resultados se representan en la Tabla 3.

Tabla 1: Ensayo de inhibición estático del Ejemplo 6 en condiciones de sulfato a lo largo de 24 horas; los valores dan la eficiencia de Ba en %

Inhibidor	Concentración de inhibidor/ppm		
	5	10	15
DTPMP (comp)	8	20	42
PPCA (comp)	14	17	18
HEMPA (comp)	12	13	15
Terpolímero de ácido maleico (comp)	8	8	9
Copolímero de PVS (comp)	8	52	65
Ejemplo 6	48	82	100

10 Tabla 2: Ensayo de inhibición dinámico del Ejemplo 6 en condiciones de sulfato

Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
DTPMP (comp)	15
PPCA (comp)	20
HEMPA (comp)	>30
Terpolímero de ácido maleico (comp)	30
Copolímero de PVS (comp)	30
Ejemplo 6	15

Tabla 3: Ensayo de inhibición dinámico del Ejemplo 6 en condiciones de carbonato

Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
Ejemplo 6	1

15 En los ensayos estáticos, el polímero también ha demostrado un grado de inhibición con respecto a las incrustaciones de sulfuro de hierro, mostrando una mayor tolerancia a sulfuro mediante la adición de concentraciones crecientes de anión sulfuro a una mezcla de salmuera que contiene hierro (10 ppm), presentándose los resultados en la Tabla 4.

Tabla 4: Ensayo de tolerancia a sulfuro estático en condiciones de incrustación de sulfuro, concentración de inhibidor 100 ppm; los valores indican turbidez en ntu

Inhibidor	Sulfuro añadido en ppm				
	10	15	20	25	30
ninguno	250	300	-	-	-
PPCA (comp)	50	120	300	430	480
HEMPA (comp)	90	200	320	400	400
Copolímero de PVS (comp)	120	280	400	480	480
Terpolímero de ácido maleico (comp)	30	50	120	300	450
Ejemplo 6	90	210	400	420	450
Ejemplo 11	30	110	260	420	500

20 El polímero resultante también ha demostrado un incremento en la adsorción sobre material de núcleo de arenisca en ensayos de adsorción estáticos en comparación con productos que no contienen P; véase la Tabla 5. Este resultado es esperable puesto que está bien documentado que la inclusión de grupos que contienen P en polímeros

vía una cadena principal o una cadena lateral aumenta la retención del polímero sobre las superficies de las rocas.

Tabla 5: Adsorción estática de inhibidores sobre arenisca, en mg/g

Inhibidor	Tiempo de adsorción de inhibidor, (h)					
	0,5	1	2	4	6	24
Copolímero de VS (comp)	0	0	0,7	0,5	0,6	0
DTPMP (comp)	6	8	9	10	10,5	10,5
Copolímero de PVS (comp)	0	0,1	0,2	0,3	0,6	-
Ejemplo 6	1,5	2,5	2,5	2,8	3,0	3,5
Ejemplo 7	0	1	3,2	3,2	5	7
Ejemplo 11	1,5	5,5	7	7	8,5	9,5

5 En el ensayo llevado a cabo aquí, el polímero resultante ha demostrado un comportamiento efectivo frente a incrustaciones de sulfato, carbonato y sulfuro, y un nivel elevado de adsorción sobre núcleo de arenisca.

Ejemplo 7 – Polímero

Preparación de un oligómero funcionalizado con difosfonato con un contenido mayor de difosfonato.

Se copolimerizaron 242 g de la mezcla de reacción del Ejemplo 1 en disolución acuosa con 48 g de alilsulfonato de sodio y 49 g de anhídrido maleico.

10 El producto resultante fue una disolución transparente, marrón clara con un 42% de no volátiles, pH 3,0, viscosidad de Brookfield 14 cP.

15 El producto resultante se ha ensayado en una serie de ensayos comparativos frente a un número de inhibidores de la incrustación estándar de la industria. Este ensayo incluyó ensayos de inhibición estáticos y dinámicos en un régimen de incrustación de sulfato (representado por una mezcla 50:50 de agua de formación (250 mg/l de bario):salmuera de agua marina (2960 mg/l de sulfato)). Tanto en el ensayo de inhibición estático como dinámico el polímero demostró un comportamiento efectivo frente a incrustaciones de sulfato; los resultados se presentan en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6: Ensayo de inhibición estático del Ejemplo 7 en condiciones de sulfato durante 24 horas; los valores indican la eficiencia de Ba en %

Inhibidor	Concentración de inhibidor/ppm		
	5	10	15
DTPMP (comp)	8	20	42
PPCA (comp)	14	17	18
HEMPA (comp)	12	13	15
Terpolímero de ácido maleico (comp)	8	8	9
Copolímero de PVS (comp)	8	52	65
Ejemplo 7	32	50	72

20

Tabla 7: Ensayo de inhibidor dinámico del ejemplo 7 en condiciones de sulfato

Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
DTPMP (comp)	15
PPCA (comp)	20
HEMPA (comp)	>30
Terpolímero de ácido maleico (comp)	30
Copolímero de PVS (comp)	30
Ejemplo 7	20

El polímero resultante también ha mostrado un grado elevado de adsorción sobre material de núcleo de arenisca en

ensayos de adsorción estáticos; los resultados se presentan en la Tabla 5.

Ejemplo 8 – Polímero

Se homopolimerizaron en disolución acuosa 316 g del producto procedente del Ejemplo 2.

5 El producto transparente, ligeramente amarillento tuvo un contenido de no volátiles de 19%, pH 7,7 y una viscosidad de Brookfield de 3 cP.

Ejemplo 9 – Polímero

Se copolimerizaron 75 g de la disolución procedente del Ejemplo 3 en disolución acuosa con 143 g de ácido acrílico.

El producto transparente, marrón pálido tuvo un contenido de no volátiles de 41%, pH 4,4 y una viscosidad de Brookfield de 99 cP.

10 El producto resultante se ha evaluado en ensayos dinámicos en un régimen de incrustación de carbonato (representado por agua de formación autoincrustante (2800 mg/l de calcio, 500 mg/l de bicarbonato)). El polímero demostró una inhibición efectiva de incrustaciones de carbonato, presentándose los resultados en la Tabla 8.

Tabla 8: Ensayo de inhibición dinámico del Ejemplo 9 en condiciones de carbonato

Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
Ejemplo 9	4

15 Ejemplo 10 – Polímero

Se copolimerizaron en disolución acuosa 90 g de la disolución procedente del Ejemplo 4 con 72 g de ácido acrílico y 65 g de vinilsulfonato de sodio.

El producto transparente, marrón pálido tuvo un contenido de no volátiles de 41%, pH 3,3 y una viscosidad de Brookfield de 21 cP.

20 El producto resultante se ha ensayado en ensayos de inhibición dinámicos en un régimen de incrustación de sulfato (representado por una mezcla 50:50 de agua de formación (250 mg/l de bario):salmuera de agua marina (2960 mg/l de sulfato)). En los ensayos llevados a cabo aquí, el polímero demuestra una excelente inhibición de incrustaciones de sulfato; los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9: Ensayo de inhibición dinámico del Ejemplo 10 en condiciones de sulfato

Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
DTPMP (comp)	15
PPCA (comp)	20
HEMPA (comp)	>30
Terpolímero de ácido maleico (comp)	30
Copolímero de PVS (comp)	30
Ejemplo 10	20

25 Ejemplo 11 – Polímero

Se copolimerizaron en disolución acuosa 108 g de la disolución preparada en el Ejemplo 5 con 75 g de alilsulfonato de sodio y 65 g de anhídrido maleico.

30 El producto resultante fue una disolución transparente, marrón pálida con 53% de sólidos, pH 1,3 y viscosidad de Brookfield 66 cP.

35 El producto resultante se ha ensayado en una serie de ensayos comparativos frente a un número de inhibidores de la incrustación estándar de la industria. Este ensayo incluyó ensayos de inhibición estáticos y dinámicos en un régimen de incrustación de sulfato (representado por una mezcla 50:50 de agua de formación (250 mg/l de bario):salmuera de agua marina (2960 mg/l de sulfato)). Tanto en el ensayo de inhibición estático como dinámico, el polímero demuestra un comportamiento efectivo frente a incrustaciones de sulfato; los resultados se presentan en las Tablas 10 y 11.

Tabla 10: Ensayo de inhibición estático del Ejemplo 11 en condiciones de sulfato a lo largo de 24 horas; los valores indican la eficiencia de Ba en %

Inhibidor	Concentración de inhibidor/ppm		
	5	10	15
DTPMP (comp)	8	20	42
PPCA (comp)	14	17	18
HEMPA (comp)	12	13	15
Terpolímero de ácido maleico (comp)	8	8	9
Copolímero de PVS (comp)	8	52	65
Ejemplo 11	12	75	58

Tabla 11: Ensayo de inhibición dinámico del Ejemplo 11 en condiciones de sulfato

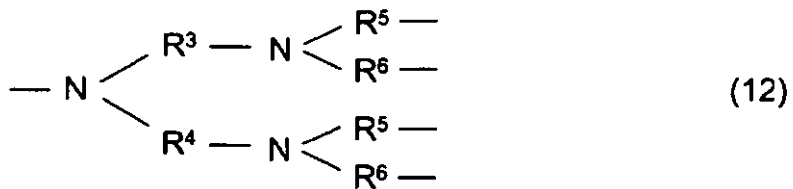
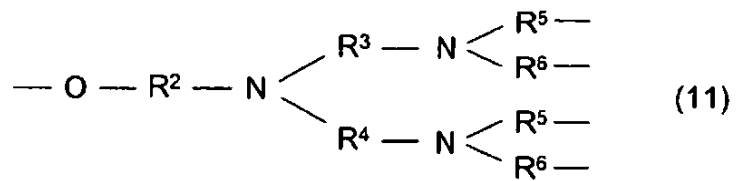
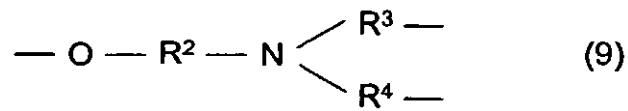
Inhibidor	Concentración mínima de inhibidor/ppm
DTPMP (comp)	15
PPCA (comp)	20
HEMPA (comp)	>30
Terpolímero de ácido maleico (comp)	30
Copolímero de PVS (comp)	30
Ejemplo 11	25

5

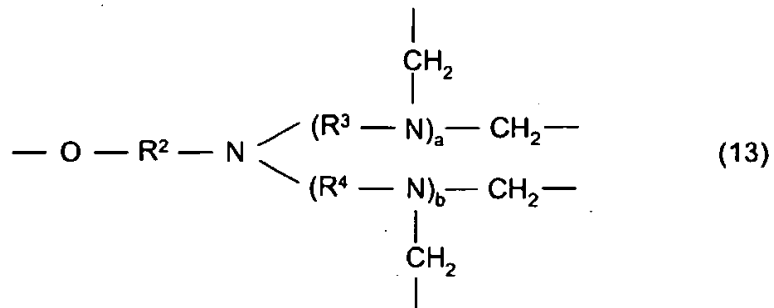
El polímero resultante también ha mostrado un grado elevado de adsorción sobre material de núcleo de arenisca en ensayos de adsorción estáticos; los resultados se presentan en la Tabla 5.

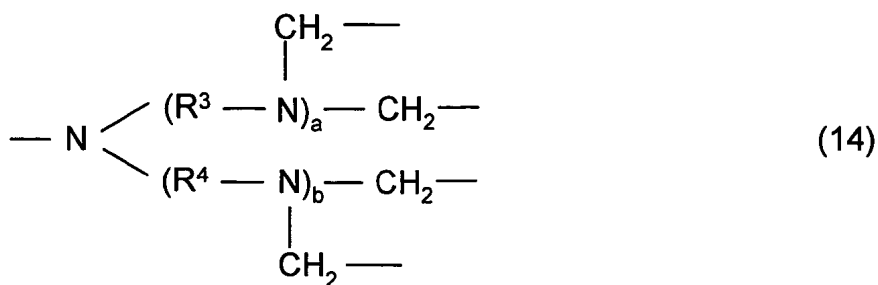
Las abreviaturas tienen los siguientes significados

DTPMP	Sal disódica del ácido dietilentriamin-penta-metilen fosfónico
10 PPCA	Ácido polifosfinocarboxílico
HEMPA	Hidroxietilamino-di(ácido metilen fosfónico)
PVS	Polisulfonato de vinilo



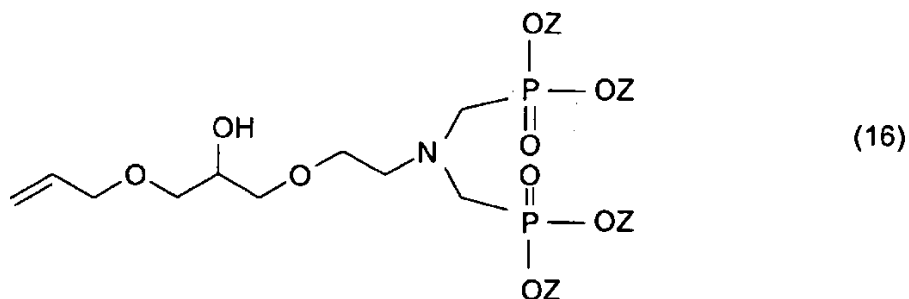
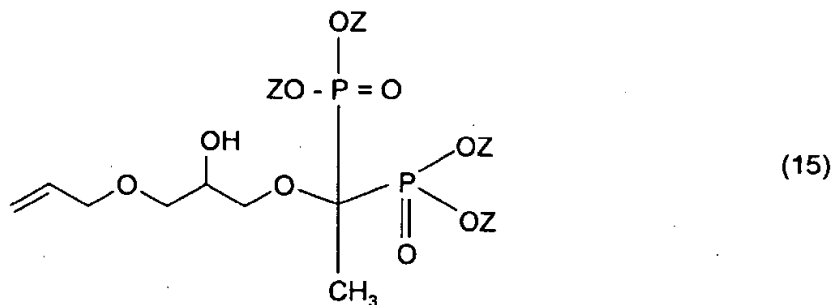
5

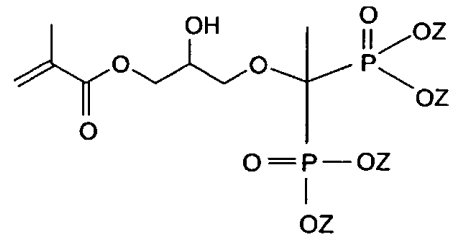




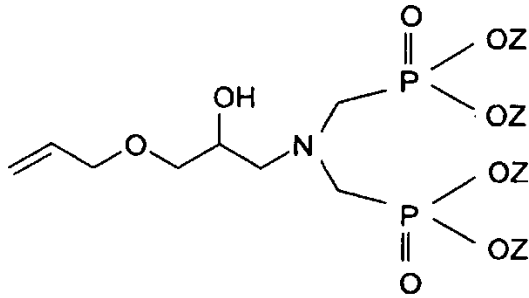
en las que

- a, b independientemente entre sí, son números enteros de 1 a 10
- 5 R significa hidrógeno o alquilo de C₁ a C₆
- R² significa un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono
- R³, R⁴, R⁵, R⁶ independientemente entre sí, significan un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono
- 10 Z significa un catión, y
- n significa un número entero que es dos o mayor.
2. Compuestos según la reivindicación 1, en el que X es -(CH₂)-O-(CH₂)-.
3. Compuestos según la reivindicación 1 y/o 2, en el que Z se selecciona de cationes de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de amonio, o de bases orgánicas.
- 15 4. Compuestos según la reivindicación 1 o 3, que corresponden a una de las fórmulas (15) a (19)

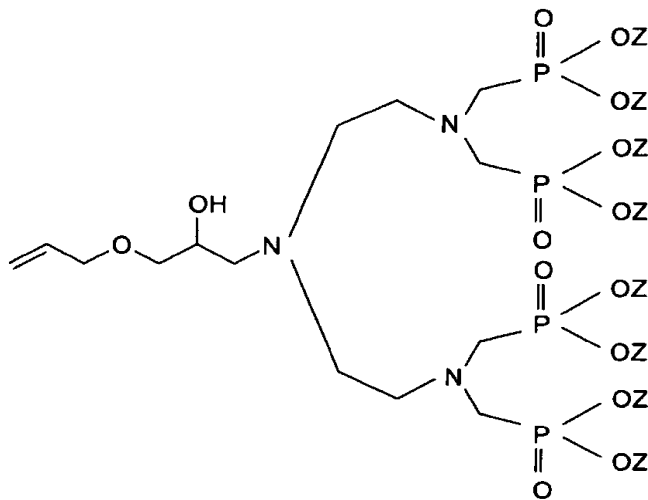




(17)

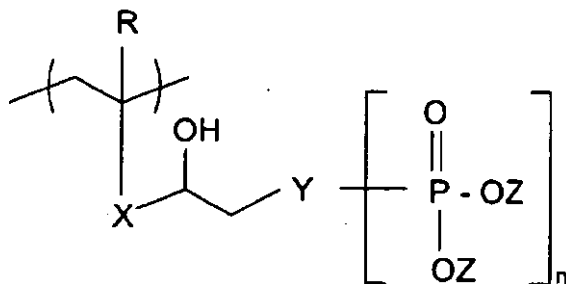


(18)

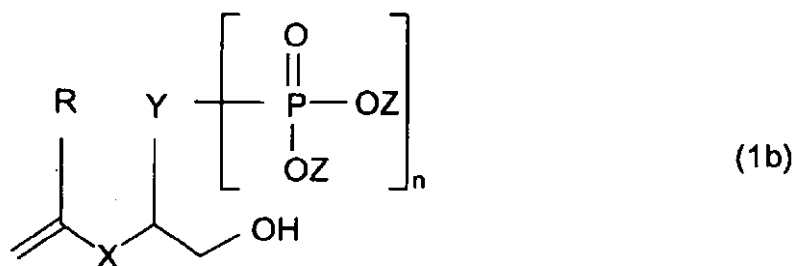


(19)

5. Polímeros y oligómeros, que comprenden 2% en peso a 100% en peso de unidades estructurales repetitivas de las fórmulas (1a) y/o (1b)



(1a)

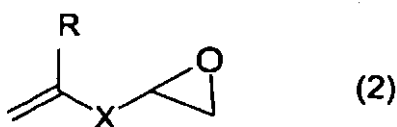


teniendo los polímeros un peso molecular de 800 a 30.000 g/mol, en las que R, X, Y, Z y n tienen el significado como se especifica en la reivindicación 1.

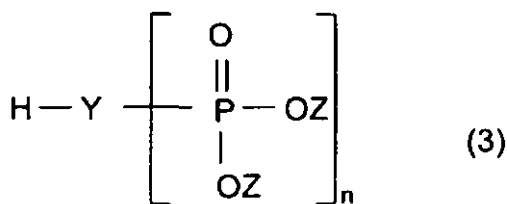
5 6. Polímeros y oligómeros según la reivindicación 5, en los que los monómeros copolimerizados con el monómero de fosfonato según las reivindicaciones 1 a 4 se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico y sus ésteres y sales, ácido metacrílico y sus ésteres y sales, ácido maleico y sus ésteres y sales, ácido fumárico y sus ésteres y sales, ácido crotonico y sus ésteres y sales, ácido itacónico y sus ésteres y sales, ácido mesacónico y sus ésteres y sales, ácido citracónico y sus ésteres y sales, ácido angélico, acetato de vinilo cloruro de vinilo, vinilpiridina, vinilpirrolidona, acrilamida y sus derivados, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales, ácido estiren-4-sulfónico y sus sales, ácido alilsulfónico y sus sales, ácido metalilsulfónico y sus sales, ácido vinilsulfónico y sus sales, ácido vinilfosfónico y sus sales, dialquilaminoacrilatos y metacrilatos y sus derivados cuaternarios, cloruro de dialildimetilamonio, y cloruro de 3-aliloxi-2-hidroxipropiltrimetilamonio.

15 7. Polímeros y oligómeros según las reivindicaciones 5 o 6, en los que los grupos ácidos están completa o parcialmente neutralizados para formar sales con uno o más cationes seleccionados del grupo que comprende sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, cinc, amonio, los cationes derivados de las aminas mono-, di- o trimetilamina, mono-, di- o trietilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina.

8. Un procedimiento para la fabricación de los compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula 2



20 con un compuesto de fórmula 3



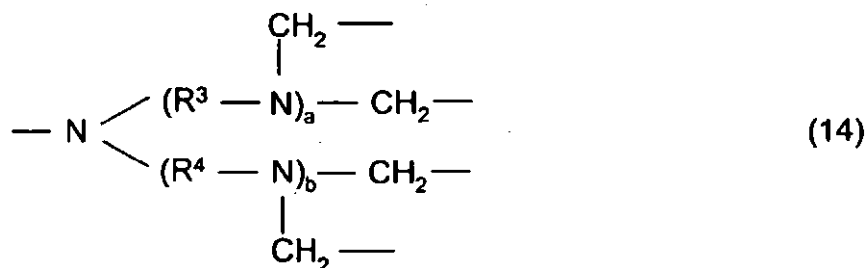
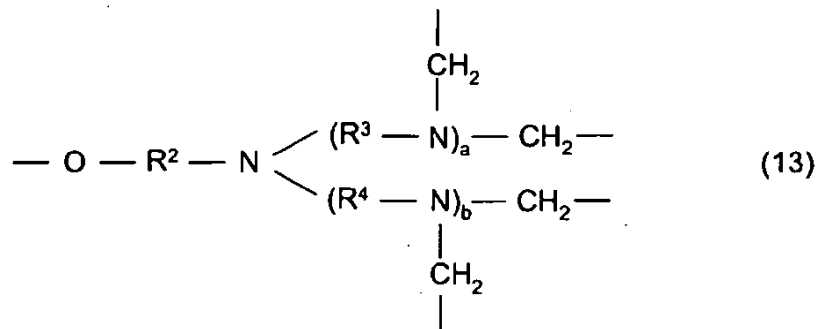
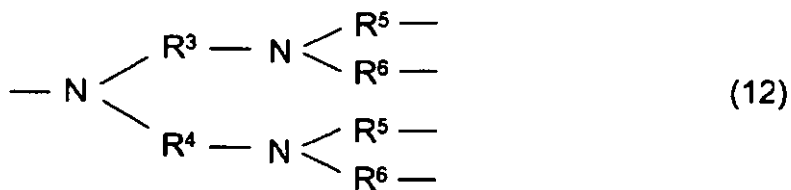
en las que

R significa H o alquilo de C₁ a C₆,

X es una unidad estructural seleccionada de las fórmulas

25 $-(CH_2)_m-$ (4)

$-(CH_2)_m-O-(CH_2)_k-$ (5)



en las que

- 5 a, b independientemente entre sí, son números enteros de 1 a 10
- R significa hidrógeno o alquilo de C₁ a C₆
- R² significa un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono
- 10 R³, R⁴, R⁵, R⁶ independientemente entre sí, significan un grupo alquileo o alquilideno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo arileno o alquilarileno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,
- Z significa un catión, y
- n significa un número entero que es dos o mayor.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, mediante el cual el alil glicidil éter se hace reaccionar con ácido hidroxietilidendifosfónico o sus sales.
- 15 10. Un procedimiento para inhibir la deposición de incrustación a partir de un sistema acuoso, comprendiendo el procedimiento la etapa de añadir un oligómero o polímero según una o más de las reivindicaciones 5, 6 ó 7 en el sistema acuoso.
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el sistema acuoso es el agua de formación asociado con un pozo de petróleo, y/o el agua inyectada en un pozo de petróleo para ayudar a recuperar el petróleo.
- 20 12. Un procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que la incrustación comprende los carbonatos y o

sulfatos de uno o más del grupo que comprende calcio, magnesio, bario, estroncio, radio, hierro.

13. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el inhibidor de la incrustación se usa en un tratamiento de aplicación de presión en un campo petrolífero.