



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 927**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C09K 8/528 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07728546 .8**

96 Fecha de presentación : **26.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2016106**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Copolímeros como inhibidores de sarro.**

30 Prioridad: **02.05.2006 EP 06113377**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2011

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

72 Inventor/es: **Guzmán, Marcus;**
Stösser, Michael;
Pakusch, Joachim;
Mijolvic, Darijo;
Löffler, Achim y
Rittig, Frank

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 927 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

Copolímeros como inhibidores de sarro.

5 Para reducir o prevenir por completo la deposición de sales poco solubles de metal alcalino térreo de sistemas acuosos, se recurre a los llamados inhibidores de sarro. Estos se emplean en diferentes áreas industriales, tales como, por ejemplo, en calderas para generación de vapor, en la desalinización de agua de mar por destilación, en la concentración de zumo de azúcar, en procesos de lavado y limpieza, en ósmosis inversa y en extracción de petróleo y gas y en el transporte. En la aplicación mencionada de último, por ejemplo, del agua de producción pueden depositarse sales inorgánicas poco solubles tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y sulfato de estroncio, y de esta manera pueden formarse depósitos molestos dentro de los dispositivos de transporte que pueden llevar a una detención de la producción. Esto también aplica para el transporte del agua producida que se separó del aceite y/o gas extraído. La generación de los depósitos de este tipo se basa en modificaciones de parámetros de solubilidad tales como la temperatura y la presión durante la extracción y el transporte; o también, por ejemplo, por mezclar, en la formación o en los dispositivos de extracción, agua de formación que contiene iones de metal alcalino con agua marina rica en iones sulfatos. Las sedimentaciones dentro de la formación perjudican la permeabilidad del yacimiento y reducen por esta razón la productividad de petróleo y gas.

Como inhibidores de sarro se usan, por ejemplo, poli (ácido acrílico), poli (ácido maléico) o copolímeros hidrolizados solubles en agua de anhídrido de ácido maléico y, por ejemplo, olefinas de C₂-C₁₂.

20 En la extracción de petróleo y gas es posible, por ejemplo, inyectar el inhibidor de sarro, disuelto en agua, a una perforación de inyección o de producción, o directamente al conducto de extracción por medio de una sonda a la parte inferior de la perforación de producción u, opcionalmente, inyectar posteriormente dentro del proceso de producción. Aquí se emplean usualmente policarboxilatos u oligo/polifosfatos. Si las sedimentaciones de sarro se generan en el yacimiento en la región de afluencia de la sonda de producción, estas pueden evitarse solo mediante un tratamiento de apretón con un inhibidor de sarro adecuado. En un tratamiento de apretón, el inhibidor de sarro disuelto se introduce o se comprime hacia adentro, en exceso, prácticamente como una reserva, directamente a la formación para depositarse en la roca de formación. Durante la extracción, el inhibidor se desprende continuamente de la roca de formación. El contenido de inhibidor de sarro en agua, que se extrae del yacimiento por ejemplo, junto con el petróleo, de verifica en determinados intervalos de tiempo. Solo al sobrepasar una concentración crítica de inhibidor de sarro se realiza de nuevo un tratamiento de apretón. Aquí es importante determinar regularmente la composición de los componentes del agua de producción.

35 De la US-A 4,018,702 se conoce el uso de productos de reacción del polímero de anhídrido de ácido maléico y de compuestos que contienen grupos amino para reducir las deposiciones descritas previamente. Productos de reacción adecuados son, por ejemplo, los productos de adición de iminodiacetato a poli(anhídrido maléico) así como los productos de adición de dietanolamina o etanolamina a poli(anhídrido maléico). Sin embargo, la eficacia de tales productos al inhibir el sarro necesita mejoramiento.

La EP 0 887 316 A1 divulga el uso de copolímeros, por ejemplo de ácido acrílico y una acrilamida sustituida, así como su uso como inhibidor de sarro.

40 Del documento impreso US-A 3,880,765 se conoce el uso de polímeros de peine que se preparan por etoxilación iniciada de manera alcalina, análoga a la polimerización, de un homo- o copolímero de ácido acrílico, con el fin de impedir las sedimentaciones en tuberías.

La memoria de presentación europea EP 1 577 372 A1 describe el uso de polímeros de peine con unidades mono sustituidas de acrilamida-etoxilado para preparar agentes de dispersión del grupo de los policarboxilados para la preparación de dispersiones acuosas de partículas.

45 El documento impreso US-A 4,430,481 describe la preparación de copolímeros a partir de acrilamida y acrilamida-diacetona, así como su etoxilación análoga a polímero.

WO-A 97/16464 describe el uso de polímeros de hemi-amidas de ácido carboxílico como inhibidores de sarro.

EP-B 0 479 465 describe la inhibición de la deposición de sarro de caldera de bario adicionando fosfonatos.

50 Como se mencionó previamente, los inhibidores de sarro encuentran aplicación para los más variados sistemas. Sin embargo, para todos es común que debe impedirse la deposición de, principalmente, sales de metal alcalino térreo poco solubles. En este contexto también se usa con frecuencia el término incrustación de caldera. En este contexto, la precipitación de sulfatos y/o carbonatos de los metales alcalino-térreos, calcio, bario y estroncio, (incrustaciones de caldera de Ca/Ba/Sr) ha de considerarse como problemática.

A pesar de los numerosos inhibidores de sarro que se conocen en el estado de la técnica, aún existe una demanda de inhibidores de sarro mejorados, los cuales puedan servir para disminuir los depósitos de incrustaciones de caldera por Ca/Ba/Sr.

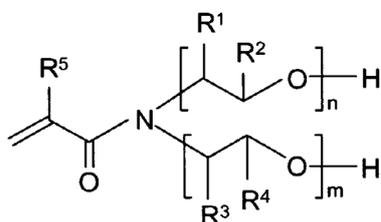
5 Por lo tanto, de esta manera un objeto de la presente invención radica en suministrar copolímeros con propiedades mejoradas para la disminución de incrustación de caldera de Ca/Ba/Sr.

Este objetivo se resuelve mediante copolímeros, los cuales pueden obtenerse de la copolimerización radical de al menos

(a) un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de C o su anhídrido

con

10 (b) una mezcla de reacción que contiene al menos un componente de la fórmula estructural



donde R¹, R², R³, R⁴, independientemente uno de otro son H o alquilo de C₁ a C₄, como por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, n-butilo o n-propilo.

15 Los índices n y m indican la cantidad de las unidades de repetición y representan regularmente, independientemente uno de otro, un número entero en el rango de 5 hasta 50. R⁵ significa en el rango de la presente invención H o metilo.

En el marco de las investigaciones se reveló precisamente de que el copolímero arriba descrito presenta propiedades sobresalientes al impedir incrustaciones de Ca/Ba/Sr.

20 Como ácido carboxílico insaturado monoetilénicamente se usa ácido acrílico, ácido metacrílico y/o anhídrido de ácido maléico.

Según una forma preferida de realización de la invención, el componente de la fórmula estructural general contenido en la mezcla de reacción (b) se prepara mediante una alcoxilación iniciada alcalinamente de acrilamida y/o metacrilamida.

25 La proporción molar de (a) a (b) se encuentra preferiblemente en el rango de 1:1 a 15:1. Además, la proporción se encuentra preferiblemente en el rango de 2:1 a 10:1.

El valor K de los copolímeros de la invención es, típicamente, de 10 a 100, preferentemente 20 a 60, particularmente preferible 30 a 50.

Los copolímeros de la invención pueden obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de al menos un componente (a) y un componente (b).

30 Aunque durante la copolimerización, además, también se emplean otros componentes en los copolímeros de la invención.

Estos pueden ser, por ejemplo, otros ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de C. Además, pueden emplearse otras mezclas de reacción análogas al componente (b).

Aunque también pueden emplearse componentes que se diferencian de los componentes (a) y (b).

35 Se prefiere que los polímeros de la invención solo se compongan de los componentes (a) y (b).

- Siempre que se emplea al menos otro componente, se prefiere que éstos se seleccionen de las sustancias de C₁ a C₁₇ de partida que listan a continuación. De manera muy particularmente preferible en la copolimerización por radicales libre se emplea como otro monómero el ácido vinilofosfónico para la preparación de los copolímeros de la invención. La incorporación de grupos de fósforo sirve de manera ventajosa para hacer los copolímeros de la invención más fácilmente cuantificables y detectables. De esta manera, la incorporación de grupos de fósforo hace posible una detección sencilla, por ejemplo con ayuda de la detección de azul de molibdeno.
- 5
- Los copolímeros de la invención tienen preferentemente una masa molecular promedio M_w, que se encuentra en el rango de 200 a 500.000. Preferentemente M_w se encuentra en el rango de 1.000 a 200.000, principalmente preferible en el rango de 2.000 a 100.000.
- 10
- La invención se refiere además a un método para la preparación de los copolímeros de la invención por medio de copolimerización por radicales libres, el cual comprende al menos los pasos:
- i) Preparación de al menos una mezcla de reacción que contiene al menos un componente de los arriba indicados de la fórmula estructural general a partir de una alcoxilación iniciada preferentemente alcalinamente de acrilamida y/o metacrilamida por medio de al menos un óxido de alquileo, y
- 15
- ii) copolimerización por radicales libres de al menos una mezcla de reacción obtenida en el paso i) con al menos un ácido carboxílico insaturado monoetilénicamente con 3 hasta 6 átomos de C o su anhídrido.
- La preparación de al menos una mezcla de reacción a partir de una alcoxilación iniciada alcalinamente de acrilamida y/o metacrilamida por medio de un óxido de alquileo se efectúa de una manera conocida del estado de la técnica.
- 20
- Según una forma preferida de realización de la invención el paso de proceso i) se realiza en presencia de un catalizador básico.
- Para este propósito se mezclan sustancias de partida disueltas en un solvente adecuado y adicionando un estabilizador con un catalizador, preferentemente ter-butolato de potasio se hace reaccionar con óxido de alquileo por mol de NH.
- 25
- Como óxidos de alquileo se usan particularmente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los óxidos de alquileo previamente nombrados.
- Como condiciones de temperatura de reacción particularmente preferidas se muestran exitosos aquí los rangos entre 75°C y 85°C, bajo una presión de hasta aproximadamente 10 bar.
- Un procedimiento especial de este proceso para la preparación de los productos de reacción a partir de una alcoxilación iniciada alcalinamente de (met)acrilamida consiste en que primero se efectúa en un paso previo solo una prealcoxilación de la acrilamida y/o (met)acrilamida.
- 30
- Para propósitos de la prealcoxilación, la acrilamida y/o metacrilamida se hacen reaccionar solo con una cantidad parcial del óxido de etileno empleado en su totalidad que corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de etileno por mol del grupo NH o, si la polialquilenimina primero debe modificarse con hasta 2 mol de óxido de propileno u óxido de butileno por mol del grupo NH, aquí también se hace reaccionar primero solo con hasta 1 mol de este óxido de alquileo.
- 35
- Esta reacción se efectúa regularmente en ausencia de un catalizador a 50 hasta 120°C, preferentemente a 75 hasta 85°C, bajo una presión de hasta 10 bar, principalmente hasta 8 bar.
- En un segundo paso a continuación se efectúa luego la otra alcoxilación mediante reacción subsiguiente con la cantidad residual de óxido de alquileo.
- 40
- La alcoxilación se efectúa preferiblemente en presencia de un catalizador básico. El catalizador básico en el paso de proceso i) se selecciona aquí preferiblemente del grupo compuesto de hidróxidos de metal alcalino y alcalino-térreo, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino, principalmente alcóxidos de C₁-C₄ de sodio y potasio, como metilato de sodio, etilato de sodio, ter-butolato de potasio, hidruros de metal alcalino y metal alcalino-térreo, tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metal alcalino, como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Se prefieren en tal caso los hidróxidos de metal alcalino y los alcóxidos de metal alcalino, en cuyo caso particularmente se prefieren hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.
- 45

Según una forma preferida de realización del método, el catalizador básico se emplea en el paso de proceso i) en una cantidad de 0,05 hasta 10 % en peso, particularmente preferible en una cantidad de 0,5 hasta 2 % en peso, respecto de la cantidad total de acrilamida y/o metacrilamida y óxido de alquileño.

Otra alcoxilación puede efectuarse en masa o en un solvente orgánico.

- 5 Las condiciones de proceso indicadas a continuación a manera de ejemplo pueden usarse para la etoxilación pueden trasladarse a manera de ejemplo para la etoxilación.

10 Usando catalizadores básicos, como por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, la acrilamida y/o metacrilamida prealcoxiladas se deshidratan después de adicionar el catalizador para formar el alcóxido. Esto puede suceder de manera sencilla a presión reducida de 0,01 hasta 0,5 bar. La reacción a continuación con el óxido de alquileño se efectúa usualmente a temperaturas de 50 hasta 120°C, preferentemente a 75 hasta 85 °C, bajo una presión de hasta 10 bar, principalmente de hasta 8 bar, en cuyo caso siguen 0,5 hasta 6 horas a una temperatura de aproximadamente 75 hasta 85°C y presión constante.

15 Como medios de reacción para ambos procesos previamente descritos son adecuados principalmente solventes orgánicos apróticos no polares. Como ejemplos de solventes orgánicos apróticos no polares, particularmente adecuados, pueden nombrarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Ejemplos de solventes apróticos polares, particularmente adecuados, son éteres, principalmente éteres cíclicos como tetrahidrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas, como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquilolactamas, como N-metilpirrolidona. Además también pueden usarse mezclas de estos solventes apróticos. Solventes particularmente preferidos para las reacciones nombradas previamente son xileno y tolueno.

20 Junto a las sustancias de partida nombradas previamente, la mezcla de reacción a polimerizarse en el proceso de la invención también puede contener, como ya se describió, otras sustancias distintas de las sustancias de partida previamente nombradas. Entre estas se cuentan principalmente las sustancias de partida monoetilénicamente insaturadas (sustancias de partida C) que se describen a continuación. Ejemplos de éstas son:

25 C1 Ácidos mono- y di-carboxílicos, monoetilénicamente insaturados, con 3 a 8 átomos de C, tales como ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico,

30 C2 Ésteres alquílicos de ácidos mono- y di-carboxílicos de C₃-C₈, monoetilénicamente insaturados, principalmente del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes de C₁-C₁₀ o cicloalcoholes de C₁-C₁₀, tales acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de ter-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo y los ésteres correspondientes de ácido metacrílicos.

C3 Ésteres hidroxialquílicos de ácidos mono y dicarboxílicos de C₃-C₈, monoetilénicamente insaturados, principalmente del ácido acrílico y del ácido metacrílico, tales como acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo y metacrilato de 4-hidroxi-butilo,

35 C4 nitrilos monoetilénicamente insaturados como acrilonitrilo,

C5 monómeros viniloaromáticos como estireno y vinilotoluenos,

40 C6 ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y ácidos fosfóricos y sus sales, principalmente sus sales alcalinas como ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido metalilosulfónico, ácido metalilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, ácido 2-acriloxetanofosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, y

45 C7 monómeros que llevan grupos amino y sus productos de protonización y cuaternización como acrilato de [2-(N,N-dimetilamino)etilo], metacrilato de [2-(N,N-dimetilamino)etilo], acrilato de [3-(N,N-dimetilamino)propilo], metacrilato de [2-(N,N-Dimetilamino)propilo], acrilato de [2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilo], metacrilato de [2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo], acrilato de [3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo], metacrilato de [2-N,N,N-trimetilamonio)propilo] en forma de sus cloruros, sulfatos y metosulfatos.

50 Sustancias de partida adicionales son los reactantes C1, C3 y C6. La fracción de monómeros C1 insaturados monoetilénicamente en la cantidad total de la mezcla de reacción a polimerizarse regularmente no sobrepasará 30 % en peso y principalmente 10 % en peso. Según una forma particularmente preferida no se emplea C o se emplea menos de 1 % en peso de C, respecto de la cantidad total de las sustancias de partida a polimerizar.

Además, para elevar el peso molecular del copolímero puede ser conveniente realizar la copolimerización en presencia de cantidades bajas de monómeros insaturados poli-etilénicamente que tienen, por ejemplo, 2, 3 o 4 enlaces dobles polimerizables (agentes de reticulación). Ejemplos de éstos son diésteres y triésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, principalmente los bis- y tris-acrilatos de dioles y polioles con 3 o más grupos OH, por ejemplo los bisacrilatos y los bismetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles. Agentes de reticulación de este tipo se emplean regularmente, siempre que se desee, en una cantidad de 0,01 hasta 5 % en peso respecto de la cantidad total de los monómeros a polimerizar. Preferentemente se emplean menos de 0,01 % en peso y principalmente no se emplean monómeros que sean agentes de reticulación.

La copolimerización por radicales libres según la invención de al menos una de las mezclas de reacción obtenidas en el paso de proceso i) con ácido acrílico y/o metacrílico y opcionalmente otras sustancias de partida se efectúa usualmente en presencia de compuestos que forman radicales, los llamados iniciadores. Compuestos de este tipo se emplean usualmente en cantidades de hasta 30 % en peso, preferentemente 0,05 hasta 15 % en peso, principalmente 0,2 hasta 8 % en peso, respecto de las sustancias de partida a polimerizar. En el caso de los iniciadores que se componen de varios componentes (sistemas iniciadores como, por ejemplo, sistemas iniciadores redox) los datos en peso previos se refieren a la suma de los componentes.

Iniciadores adecuados son, por ejemplo, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, además peroxidisulfatos, percarbonatos, peroxoésteres, peróxido de hidrógeno y azo-compuestos. Ejemplos de tales iniciadores son peróxido de hidrógeno, peroxodicarbonato de dicalohexilo, peróxido de diacetilo, peróxido de di-ter-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de diactanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toluido), peróxido de succinilo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de di-ter-butilo, peróxido de acetilacetona, peracetato de butilo, permaleinato de ter.-butilo, perisobutirato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, perneodecanoato de ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumilo, perpivalato de ter.-amilo, hexanoato de ter.-butoxi-2-etilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; además, peroxidisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azoiniciadores 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexancarboxitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidin)dihidrocloruro, y 2,2'-azobis(2-amidinopropan)dihidrocloruro, así como sistemas iniciadores redox que se explican a continuación.

Sistemas iniciadores redox contienen al menos un compuesto que contiene peróxido, en combinación con un co-iniciador redox, por ejemplo un compuesto de azufre que actúa como reductor, por ejemplo bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos y tetracionatos de metales alcalinos o de compuestos de amonio. De este modo pueden usarse combinaciones de peroxidisulfatos con hidrosulfitos de metal alcalino o de amonio, por ejemplo peroxidisulfato de amonio y disulfito de amonio. La cantidad de los compuestos que contienen peróxido con respecto al co-iniciador redox es de 30 : 1 hasta 0,05 : 1.

Los iniciadores pueden aplicarse solos o en mezcla entre sí, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxidisulfato de sodio.

Los iniciadores pueden ser tanto solubles en agua como insolubles o solo poco solubles en agua. Para la polimerización por radicales libres en un medio acuoso, se usan preferiblemente iniciadores solubles en agua, es decir, iniciadores que son solubles en el medio acuoso de polimerización en la concentración usualmente usada para la polimerización. Entre estos se cuentan peroxidisulfatos, iniciadores azo que tienen grupos iónicos, hidroperóxidos orgánicos con hasta 6 átomos de carbono, hidroperóxido de acetona, hidroperóxido de metil-etil-cetona y peróxido de hidrógeno, y los iniciadores redox antes mencionados.

En combinación con los iniciadores o con los sistemas iniciadores redox pueden emplearse adicionalmente catalizadores de metal de transición, por ejemplo sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Sales adecuadas son, por ejemplo, sulfato de hierro (I), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II), o cloruro de cobre (I). Respecto de los monómeros la sal de metal de transición que actúa como reductor se emplea en una concentración de 0,1 ppm hasta 1000 ppm. De este modo pueden emplearse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), como por ejemplo 0,5 hasta 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 hasta 500 ppm de sal de Mohr.

En la copolimerización por radicales libres de la invención en solventes orgánicos también pueden usarse conjuntamente, en combinación con los iniciadores arriba nombrados, co-iniciadores redox y/o catalizadores metálicos de transición, por ejemplo, benzoína, dimetilnilina, ácido ascórbico y complejos de metales pesados, tales como cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel y cromo, solubles en solventes orgánicos. Las cantidades usadas usualmente de co-iniciadores redox o de catalizadores de metales de transición son aproximadamente de 0,1 hasta 1000 ppm, respecto de las cantidades empleadas de monómeros.

La copolimerización por radicales libres también puede realizarse por efecto de radiación ultravioleta, opcionalmente en presencia de iniciadores UV. Tales iniciadores son, por ejemplo, compuestos como benzoína y éter benzoína, α -metilbenzoína o α -fenilbenzoína. También pueden usarse los llamados sensibilizadores tripletes, tales como bencildicetales. Como fuentes de radiación UV también sirven las lámparas de luz de bajo UV, como tubos fluorescentes con una alta fracción de azul, por ejemplo, además de las lámparas UV ricas en energía, como lámparas de arco de carbono, lámparas de vapor de mercurio o lámparas de xenón.

Para controlar el peso molecular promedio de la polimerización por radicales libres en el paso de proceso ii), con frecuencia es conveniente llevar a cabo la copolimerización de radical libre en presencia de reguladores. Para este propósito pueden usarse reguladores, principalmente compuestos orgánicos que comprenden grupos SH, principalmente compuestos solubles en agua que comprenden grupos SH, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido 3-mercaptopropiónico, cisteína, N-acetilcisteína, además compuestos de fósforo (III) o fósforo(I) como hipofosfitos de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, por ejemplo hipofosfito de sodio, así como hidrosulfitos tales como hidrosulfito de sodio. Los reguladores de polimerización se emplean en general en cantidades de 0,05 hasta 10 % en peso, principalmente 0,1 hasta 2 % en peso, respecto de los monómeros. Reguladores preferidos son los compuestos ya mencionados que tienen grupos SH, principalmente compuestos que tienen grupos SH, solubles en agua, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido 3-mercaptopropiónico, cisteína y N-acetilcisteína. En el caso de estos compuestos ha dado buen resultado emplearlos en una cantidad de 0,05 hasta 2 % en peso, principalmente 0,1 hasta 1 % en peso respecto de los monómeros. Los compuestos previamente mencionados de fósforo(III) y fósforo(I), así como los hidrosulfitos se emplean usualmente en cantidades mayores, por ejemplo 0,5 hasta 10 % en peso y principalmente 1 hasta 8 % en peso, respecto de los monómeros a polimerizarse. Mediante la selección del solvente adecuado también puede influirse en el peso molecular promedio. De este modo, la polimerización en presencia de agentes diluyentes con átomos de H bencílicos o alílicos conduce a una disminución del peso molecular promedio por transferencia de cadena.

Según otra forma de realización de la invención, en la polimerización por radicales libres, en el paso ii) del proceso de la invención puede emplearse ácido vinilfosfónico como un comonómero más. Tanto la incorporación de grupos de fósforo al usar hipofosfitos como reguladores de peso molecular, como también la incorporación de grupos de fósforo al usar ácido vinilfosfónico, facilitan la demostración y la detección de los copolímeros de la invención. Como método de prueba en el presente caso debe tomarse en consideración principalmente la prueba de azul de molibdeno.

En una forma preferida de realización la copolimerización por radicales libres se efectúa, por lo tanto, en presencia de un regulador a base de hipofosfito.

La copolimerización por radicales libres de los componentes de la fórmula estructural general, principalmente de productos de reacción de la alcoxilación iniciada alcalinamente de acrilamida y/o metacrilamida con ácido acrílico y/o ácido metacrílico puede efectuarse según los métodos usuales de polimerización, incluyendo polimerización en solución, por precipitación, en suspensión o en masa. Se prefiere el método de polimerización en solución, es decir la polimerización en solventes o diluyentes.

Entre los solventes o diluyentes se cuentan solventes apróticos como, por ejemplo, aromáticos como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno, etilbenceno, mezclas técnicas de alquiloaromáticos, alifáticos y cicloalifáticos como ciclohexano y mezclas industriales de alifáticos, cetonas, como acetona, ciclohexanona y metil-etil-cetona, éteres como tetrahidrofurano, dioxano, éter de dietilo, éter de ter.-butilmetilo, y ésteres alquílicos de C₁-C₄ de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁-C₄ como éster metílico de ácido acético y éster etílico de ácido acético, además solventes próticos como glicoles y derivados de glicol, polialquilenglicoles y sus derivados, alcoholes de C₁-C₄, por ejemplo n-propanol, n-butanol, isopropanol, etanol o metanol, así como agua y mezclas de agua con alcoholes de C₁-C₄, como por ejemplo mezclas de isopropanol-agua. El proceso de polimerización por radicales libres de la invención se efectúa preferentemente en agua hasta una mezcla de agua con hasta 60 % en peso de alcoholes de C₁-C₄ o glicoles como solventes o diluyentes. De manera particularmente preferible se emplea agua como único solvente.

El proceso de copolimerización por radicales libres se realiza preferiblemente excluyendo en gran medida o completamente el oxígeno, preferentemente en una corriente de gas inerte, por ejemplo una corriente de nitrógeno.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo en los aparatos usuales para métodos de polimerización. Entre estos se cuentan calderas con mezcladores, cascadas de calderas con mezcladores, autoclaves, reactores tubulares y amasadores. La copolimerización por radicales libres se lleva a cabo, por ejemplo, en calderas con mezcladores que están equipadas con un mezclador de ancla, de hoja, impulsor o a contracorriente por impulso de múltiples etapas. Particularmente adecuados son aparatos que a continuación de la polimerización permiten el aislamiento del producto sólido, como por ejemplo secadores de pala. Las suspensiones de polímero obtenidas pueden secarse directamente en evaporadores, como por ejemplo secadores de banda, secadores de pala, secadores por aspersión o secadores de lecho fluidizado. Pero también es posible separar la cantidad principal del

solvente inerte mediante filtración o centrifugación y, opcionalmente, mediante lavado subsiguiente con solvente fresco retirar residuos de iniciadores, monómeros y coloides protectores, siempre que estén presentes, y solo después secar los copolímeros.

5 La copolimerización por radicales libres se efectúa usualmente a temperaturas en el rango de 0°C hasta 300°C, preferentemente en el rango de 40 hasta 120°C. La duración de la polimerización se encuentra usualmente en el rango de 0,5 horas hasta 15 horas y principalmente en el rango de 2 hasta 6 horas. La presión que rige durante la copolimerización por radicales libres es de importancia inferior para el éxito de la polimerización y se encuentra regularmente en el rango de 800 mbar hasta 2 bar y muchas veces a presión ambiente. Al usar solventes volátiles o monómeros volátiles, la presión también puede ser mayor.

10 Los copolímeros obtenidos con ayuda del proceso de la invención tienen de manera típica valores K de 10 hasta 100, preferentemente 20 hasta 60. Los valores K de los copolímeros pueden determinarse según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de celulosa), volumen 13, 48-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa a un valor de pH de 8, una temperatura de 25°C y una concentración de polímero de la sal de sodio de los copolímeros de 1 % en peso.

15 Si el proceso de la invención se realiza como polimerización en solución en agua, entonces para muchos propósitos de aplicación no se requiere retirar el agua. Por lo demás, puede realizarse un aislamiento de los copolímeros obtenidos según la invención de una manera conocida de por sí, por ejemplo mediante secamiento por aspersión de la mezcla de polimerización. Si la copolimerización por radicales libres se realiza en un solvente, o mezcla de solventes, que contiene vapor de agua, entonces es posible retirar los solventes introduciendo vapor de agua, mediante lo cual se obtiene una solución o dispersión acuosa de los copolímeros.

20 Los copolímeros de la copolimerización por radicales libres se obtienen preferiblemente en forma de una dispersión o solución acuosa. El contenido de sólidos es preferentemente de 10 hasta 80 % en peso, principalmente de 20 hasta 65 % en peso.

25 Los copolímeros que pueden prepararse con el método de la invención son adecuados en su uso de manera sobresaliente como inhibidores de sarro para impedir incrustaciones en la caldera de Ca/Ba/Sr, y sirven en este contexto principalmente para la inhibición de la precipitación de incrustaciones de Ca/Ba/Sr. La incrustación de Ca/Ba/Sr es causada por al menos una de las sales BaSO₄, SrSO₄, BaCO₃ y SrCO₃. Además, pueden estar presentes otras sales poco solubles de los metales alcalino-térreos y opcionalmente óxidos de otros metales en el líquido. Tales 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).

30 En el marco de la presente invención se presenta ya una evitación o inhibición de incrustación de caldera de Ca/Ba/Sr si la formación de una precipitación de al menos una de las sales BaSO₄, SrSO₄, BaCO₃, SrCO₃ se impide al menos parcialmente o se retrasa.

35 Los copolímeros empleados para la incrustación de caldera de Ca/Ba/Sr pueden disminuir, retrasar o impedir la formación de cristales de las sales arriba nombradas en un líquido. De manera adicional o alternativa, éstos también pueden influir en la formación de depósitos de tales sales. De esta manera, el ambiente del líquido, por ejemplo una caldera, una tubería, un recipiente a presión, pero también una formación de roca o los pozos de producción y/o inyección para la extracción de petróleo o gas natural y los tanques de almacenamiento o los aparatos en la producción de petróleo, se mantiene libre de precipitados. Las precipitaciones o sedimentaciones conducen, por ejemplo en las tuberías, a una disminución de diámetro por lo cual se reduce la capacidad de caudal. Además, mediante la evitación/reducción de depósitos o incrustaciones de forma particularmente ventajosa se reduce de manera decisiva la tendencia a la corrosión, principalmente el riesgo de corrosión por picadura o por grieta. De esta manera, con ayuda del polímero de la invención puede elevarse la vida útil de aparatos e instalaciones. Por esto, los tiempos de detención y los costos para la limpieza y la nueva adquisición de partes de instalación o aparatos pueden reducirse considerablemente.

45 Por lo tanto, los copolímeros de la invención son particularmente adecuados si el líquido en el que se emplean los copolímeros de la invención es uno que contiene agua y/o petróleo y/o gas natural. Principalmente, si el líquido es agua.

50 Además, el ambiente del líquido, como por ejemplo una caldera, una tubería, un recipiente a presión, una formación de roca o un pozo de producción y/o de inyección para extracción de petróleo o gas natural sirve preferiblemente para la conservación, el calentamiento o el enfriamiento, el transporte, la extracción del líquido o como depósito del líquido.

El líquido presente en el ambiente del líquido concerniente comprende los copolímeros usualmente en una cantidad subestoiquiométrica. Aquí pueden ser usuales concentraciones de hasta aproximadamente 1000 ppm. Aquí, una concentración mínima de los copolímeros se encuentra de manera típica en 0,01 ppm, preferiblemente 0,1 ppm, más

preferiblemente 0,5 ppm, principalmente 1 ppm, respecto del peso de los copolímeros y del líquido. El rango de concentración preferido de los copolímeros en el ambiente del líquido concerniente se encuentra entre 1 y 100 ppm.

5 Además de los ambientes del líquido ya mencionados antes, también deben considerarse sistemas tales como un sistema de enfriamiento de agua, un sistema de generación de vapor, un sistema acuoso de un evaporador de agua salada, un sistema acuoso de un aparato de osmosis inversa, un sistema acuoso de una planta lavadora de botellas, un sistema acuoso de plantas en la producción de papel, un sistema acuoso de un dispositivo de evaporación para producción de azúcar, un sistema de irrigación de suelos, un sistema acuoso de un calentador hidrostático, un sistema acuoso de una planta fregadora de gas, un sistema acuoso de calentamiento con circulación cerrada, una instalación de lavado a gas, un sistema acuoso de calefacción con circulación cerrada, un sistema de refrigeración a base de agua o un sistema de manantial subterráneo.

Las temperaturas a las que el proceso de la invención se realiza varían y se determinan por la temperatura en el pozo o en los equipos. La temperatura aquí puede encontrarse entre 0°C en las piezas de los equipos sobre tierra hasta 400°C.

15 Otro objeto de la presente invención es el uso de los copolímeros como inhibidores de sarro. Las aplicaciones preferidas de los inhibidores de sarro a usar de acuerdo con la invención son la desalinización de agua marina y agua salobre por destilación o procesos de membrana, así como, por ejemplo, la ósmosis inversa o electrodiálisis. Otra aplicación de los inhibidores de sarro se da, por ejemplo, al evaporar jugos de azúcar de caña y remolacha de azúcar. Otro uso importante como inhibidores de sarro se da en la obtención de petróleo y gas ya descrita, así como en el transporte.

20 La determinación de la concentración de los copolímeros en el medio del líquido puede efectuarse mediante un muestreo adecuado y una determinación posterior de la concentración de la muestra. Principalmente en conexión con la extracción de petróleo, la concentración óptima también puede determinarse averiguando primero la composición del agua de formación y/o de inyección y de esta manera la concentración de aplicación óptima mediante métodos que son obvios para el experto en la materia. La conservación de la concentración determinada de esta manera puede verificarse indirectamente por la existencia de una rata de extracción constante. Al desviarse la rata de extracción puede atribuirse dicha desviación a una formación de incrustación de caldera de Ca/Ba/Sr.

25 Los copolímeros pueden dosificarse, por ejemplo, en el extremo inferior de un agujero de perforación. Para esto puede usarse una sonda. Preferiblemente se introduce a presión junto con el agua de inyección a la formación de roca. Además se prefiere introducir a presión el polímero a través de la perforación de producción a una formación de roca (tratamiento de apretón (squeeze)).

Los siguientes ejemplos deben clarificar la invención.

A Análisis:

a) Determinación del valor K:

35 Los valores K de las soluciones acuosas sódicas de los copolímeros se determinaron según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de la celulosa), volumen 13, 48-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa a un valor de pH de 7, una temperatura de 25°C y una concentración de polímero de la sal sódica de los copolímeros de 1 % en peso.

b) Determinación del contenido de sólidos:

40 La determinación se efectúa con ayuda del aparato de análisis MA30 de la empresa Sartorius. Para esto se pesa en un plato de aluminio una cantidad definida de la muestra (aproximadamente 0,5 hasta 1 g) y se seca hasta la constancia del peso a 90°C. El contenido porcentual de sólidos (CS) se calcula como sigue: $CS = \text{peso final} \times 100 / \text{peso inicial}$ [% en peso].

B Alcoxilación iniciada de manera alcalina de (met)acrilamida

Ejemplo B1:

45 En un reactor de chorro de 3,5 l con refrigeración de doble pared, dosificación de óxido y termómetro interno se cargaron 76.5 g de metacrilamida junto con 205 g de dimetilformamida. A esta mezcla se adicionaron 4,35 g de ter.-butilato de potasio y 1,74 g de un estabilizador, por ejemplo fenotiazina, éter monometílico de hidroquinona.

Bajo una atmósfera de poco oxígeno (nitrógeno que contiene 2 % en volumen de oxígeno) se calentó a 80°C y a una temperatura de reacción de 80°C primero se dosificaron 50 g de óxido de etileno durante 15 minutos a una presión

de 1,5 bar hasta 2,5 bar. A continuación se dosificaron 744,9 g de óxido de etileno a una presión de máximo hasta 8 bar, en el transcurso de 3 horas, en cuyo caso la temperatura de reacción no sobrepasó de 80°C hasta 85°C. La mezcla de reacción se siguió revolviendo por una noche a 80°C. En esto se ajustó una presión final de 2,46 bar. A continuación se lavó con nitrógeno a una temperatura de 80°C. El contenido del reactor se vació y la dimetilformamida empleada se destiló en el evaporador de rotación (rotavapor) a máximo 120°C.

Se obtuvieron 928 g de producto con un número de yodo según Kaufmann de 7,8 g yodo/100g.

Ejemplo B2:

En un reactor de chorro de 2 l con refrigeración de doble pared, dosificación de óxido y termómetro interno se cargaron 79,9 g de metacrilamida junto con 215 g de dimetilformamida. A esta mezcla se adicionaron 4,54 g de ter.-butilato de potasio y 1,82 g de un estabilizador, por ejemplo fenotiazina, éter monometílico de hidroquinona.

Bajo una atmósfera de poco oxígeno (nitrógeno que contiene 2 % en volumen de oxígeno) se calentó a 80°C y a una temperatura de reacción de máximo 80°C primero se dosificaron 50 g de óxido de etileno en el transcurso de 15 minutos a una presión de 1,5 bar hasta 2,5 bar. A continuación se dosificaron 778,1 g de óxido de etileno a una presión de máximo hasta 8 bar, en el transcurso de 5 horas, en cuyo caso no se sobrepasó una temperatura de reacción de 80°C hasta 85°C. Después a una temperatura de 80°C se lavó con nitrógeno. El contenido del reactor se vació y la dimetilformamida empleada se destiló en el evaporador de rotación a máximo 120°C.

Se obtuvieron 941 g de producto con un número de yodo según Kaufmann de 8,0 g de yodo/100g.

C Método de polimerización

Ejemplo de polimerización 1:

En un reactor de vidrio de 1 l con mezclador en forma de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo y varios recipientes de alimentación se cargaron 2 g de ácido fosfórico y 180 g de agua y se calentó a 98°C. Después de alcanzar esta temperatura, se realizó la dosificación de las alimentaciones 1, 2 y 3 de manera simultánea mientras se introducía el nitrógeno y se revolvió comenzando continuamente por un lapso de tiempo de 4 horas con una rata de adición constante. La alimentación 4 se dosifica al mismo tiempo que las alimentaciones 1, 2 y 3 con rata de adición constante durante un lapso de tiempo de 5 horas. Para completar la polimerización se dejó polimerizando después 1 hora a 98°C. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se adicionaron a gotas 170,1 g de hidróxido de sodio al 50 % en peso, sin subir la temperatura por encima de 60°C.

La solución de polímero obtenida era transparente, tenía un contenido de sólidos de 47,5% y un valor de pH de 6,6. El valor K (al 1 % en peso en agua) se encontraba en 33,8.

- 30 Alimentación 1: 148,8 g de ácido acrílico
- Alimentación 2: 226,2 g de monómero del ejemplo B1
- 60 g de agua
- Alimentación 3: 3,8 g de mercaptoetanol
- 60 g de agua
- 35 Alimentación 4: 10,8 g de peroxodisulfato de sodio
- 75 g de agua

Ejemplo de polimerización 2:

En un reactor de vidrio de 1 l, con mezclador en forma de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo y varios recipientes de alimentación, se cargaron 1,4 g de ácido fosfórico y 120 g de agua y se calentó a 98°C. Después de alcanzar esta temperatura se efectuó la dosificación de las alimentaciones 1, 2 y 3 de manera simultánea mientras se introducía el nitrógeno y se revolvió, comenzando continuamente durante un lapso de tiempo de 4 horas con una rata de adición constante. La alimentación 4 se dosifica al mismo tiempo que las alimentaciones 1, 2 y 3 con rata de adición constante por un lapso de tiempo de 5 horas. Para completar la polimerización se dejó polimerizando después 1 hora a 98°C. A continuación la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se adicionaron a gotas 110 g de hidróxido de sodio al 50 % en peso sin que la temperatura exceda de 60°C.

La solución de polímero obtenida era transparente, tenía un contenido de sólidos de 47,6% y un valor de pH de 6,7. El valor K (al 1 % en peso en agua) se encontraba en 45,9.

5	Alimentación 1:	99,2 g de ácido acrílico
	Alimentación 2:	150,8 g de monómero del ejemplo B1
		40 g de agua
	Alimentación 3:	1,2 g de mercaptoetanol
		40 g de agua
	Alimentación 4:	7,2 g de peroxodisulfato de sodio
		50 g de agua

10 **Ejemplo de polimerización 3:**

15 En un reactor de vidrio de 1 l con mezclador en forma de ancla, termómetro, entrada de nitrógeno, condensador de reflujo y varios recipientes de alimentación, se cargaron 1,4 g de ácido fosfórico y 120 g de agua y se calentó a 98°C. Después de alcanzar esta temperatura se efectuó la dosificación de las alimentaciones 1 y 2 al mismo tiempo mientras se introducía nitrógeno y se revolvía comenzando de manera continua por un lapso de tiempo de 4 horas con una rata de adición constante. La alimentación 4 se dosifica simultáneamente con las alimentaciones 1 y 2 con rata de adición constante por un lapso de tiempo de 5 horas. Para completar la polimerización se dejó polimerizando después por 1 hora a 98°C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 60°C y se adicionaron a gotas 64,0 g de hidróxido de sodio al 50 % en peso, sin que la temperatura excediera de 60°C.

20 La solución de polímero obtenida era transparente, tenía un contenido de sólidos de 48,6% y un valor de pH de 6,9. El valor K (al 1 % en peso en agua) se encontraba en 34,8.

25	Alimentación 1:	56,6 g de ácido acrílico
	Alimentación 2:	193,4 g de monómero del ejemplo B2
		40 g de agua
	Alimentación 3:	no procede
	Alimentación 4:	7,2 g de peroxodisulfato de sodio
		90 g de agua

D Ensayo de aplicación industrial de los ejemplos de polimerización 1 a 3

Ejemplos de aplicación:

Los ejemplos se realizan en las condiciones del campo Miller Fields en el Mar del Norte.

30 **Ejemplo de aplicación 1**

En un vaso de cuello amplio de 250 ml se cargaron 100 ml de agua de formación y se revolvieron con una barra agitadora magnética de 3 cm de longitud. Este vaso se para en un baño de agua con agitación magnética.

Composición de agua de formación (Miller Field, Mar del Norte):

- 0,24 g de $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- 6,06 g de $\text{SrCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- 89,40 g de NaCl
- 5 52,94 g de $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- 15,06 g de $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

disueltos en un litro de agua desmineralizada

Ejemplo de aplicación 2

- 10 En un matraz aforado de 100 ml se pesa la cantidad de copolímero a investigar (tomando en consideración el contenido de sólidos); se llena con agua marina hasta la marca de aforo.

Composición de agua marina:

- 1,60 g de $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- 11,80 g de $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- 0,02 g de $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$
- 15 0,80 g de KCl
- 4,14 g de Na_2SO_4
- 0,20 g de NaHCO_3
- 24,80 g de NaCl

Disueltos en un litro de agua desmineralizada.

- 20 El matraz volumétrico se ajusta en baño de agua a la temperatura de medición.

Ejemplo de aplicación 3

Si ambos líquidos han alcanzado la temperatura deseada de 80°C (verificación con sensor de temperatura), puede comenzarse con la precipitación.

- 25 La adición de agua marina se efectúa vertiendo. El procedimiento dura aproximadamente 5 s. La duración de observación es de 50 min.

Se investigan los siguientes parámetros de influencia sobre la precipitación:

- Concentración de polímero
- Polímeros con composición química distinta (respectivamente como sal)

Análisis durante la precipitación:

- 30 - Medición de transmitancia:

La transmitancia se mide con la sonda de luz dispersa "662 Photometer" de la empresa Metrohm. La luz transmitida se determina cuantitativamente. La fuente de luz es una lámpara de tungsteno (3.9 Watt). Las mediciones se realizan a 450 nm.

- Medición de temperatura

La medición de temperatura ocurre mediante un sensor de temperatura PT100. Los valores de medición se leen mediante el pH-metro de la empresa Knick Calimac.

- Medición de pH

5 La medición de pH se efectúa por medio de un pH-metro 765 de la empresa Knick Calimac. Electrodo de pH: Aquatode Plus; los valores de medición se leen mediante el pH-metro 765 de la empresa Knick Calimac.

Los resultados de ensayo de la turbidimetría se resumen en la tabla siguiente (% de transmisión después de 50min, mediciones a 80°C). Al comienzo de la medición, es decir en el tiempo 0 segundos, todas las muestras tienen una transmisión de 100 %.

	Dosificación					
	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
Ejemplo de polimerización A	8,9	23	79,3	99,8	99,8	99,9
Ejemplo de polimerización B	8,9	9,9	57,1	93,7	99,5	99,5

10

En el contexto de la presente invención se presenta preferiblemente una inhibición de la precipitación de incrustaciones de caldera de Ca/Ba/Sr (impedimento de la incrustación de caldera por Ca/Ba/Sr) cuando después de 3000 segundos el valor de transmisión es de al menos 50%, más preferible de al menos 75%, aún más preferible de al menos 90%, todavía aún más preferible de al menos 95%, principalmente de al menos 98%.

15

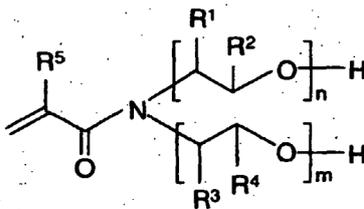
REIVINDICACIONES

1. Copolímeros que pueden obtenerse de la copolimerización por radicales libres de al menos

(a) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado con 3 hasta 6 átomos de C o su anhídrido

con

5 (b) una mezcla de reacción que contienen al menos un componente de la fórmula estructural general



En cuyo caso R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , independientemente uno de otro, son H o alquilo de C_1 hasta C_4 , n y m , independientemente uno de otro, son un número entero de 5 hasta 50 y R^5 es H o metilo.

10 2. Copolímeros según la reivindicación 1, en cuyo caso el ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado es ácido acrílico, ácido metacrílico y/o anhídrido de ácido maléico.

3. Copolímeros según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso el componente contenido en la mezcla de reacción (b) de la fórmula estructural general se prepara mediante alcoxilación iniciada alcalinamente de acrilamida y/o metacrilamida.

15 4. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en cuyo caso la proporción molar de (a) a (b) es de 1:1 hasta 15:1.

5. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, en cuyo caso el valor K es preferiblemente de 10 hasta 100.

6. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, en cuyo caso en la copolimerización por radicales libres se emplea como otro monómero el ácido vinilofosfónico.

20 7. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, en cuyo caso la copolimerización por radicales libres se efectúa en presencia de un regulador a base de hipofosfito.

8. Método para la preparación de copolímeros según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que comprende los pasos:

25 i) Preparación de al menos una mezcla de reacción que contiene al menos un componente de la fórmula estructural general según la reivindicación 1 de una alcoxilación iniciada preferentemente de manera alcalina de acrilamida y/o metacrilamida mediante al menos un óxido de alquileo, y

ii) copolimerización por radicales libres de al menos una de las mezclas de reacción obtenidas en el paso i) con al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados con 3 hasta 6 átomos de C o su anhídrido.

30 9. Método según la reivindicación 8, en cuyo caso en el paso de método i) el óxido de alquileo se selecciona del grupo que se compone de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y una mezcla de los mismos.

10. Método según la reivindicación 8 o 9, en cuyo caso se realiza el paso de proceso i) en presencia de un catalizador básico.

35 11. Método según la reivindicación 10, en cuyo caso en el paso de proceso i) el catalizador básico se selecciona del grupo que se compone de los hidróxidos de metal alcalino y alcalino-térreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metal alcalino, principalmente alcóxidos de C_1 - C_4 de sodio y potasio, como metilato de sodio, etilato de sodio y ter.-butilato de potasio, hidruros de metal alcalino y metal alcalino-térreo,

como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio.

5 **12.** Método según la reivindicación 10 u 11, en cuyo caso el catalizador básico en el paso de proceso i) se emplea en una cantidad de 0,05 hasta 10 % en peso, preferible en una cantidad de 0,5 hasta 2 % en peso respecto de la cantidad total de las sustancias de partida.

13. Método según una de las reivindicaciones 8 hasta 12, en cuyo caso en el paso ii) la copolimerización por radicales libres se realiza en presencia de un regulador de peso molecular.

14. Método según la reivindicación 13, en cuyo caso en el paso ii) el regulador de peso molecular se emplea en una cantidad de 0,05 hasta 10 % en peso respecto de la cantidad total de las sustancias de partida a polimerizarse.

10 **15.** Método según la reivindicación 13 o 14, en cuyo caso el regulador de peso molecular se basa en un hipofosfito.

16. Método según una de las reivindicaciones 8 hasta 15, en cuyo caso en el paso ii) en la polimerización por radicales libres como otro monómero se emplea ácido vinilofosfónico.

17. Uso de los copolímeros según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, como inhibidores de sarro.

18. Uso de los copolímeros según la reivindicación 17 en aplicaciones de campo de petróleo.