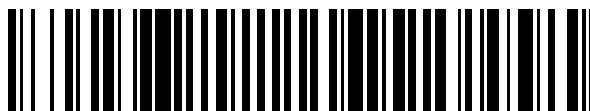


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 310**

51 Int. Cl.:

**C08F 20/28** (2006.01)

**C08F 220/28** (2006.01)

**B01D 19/04** (2006.01)

**C10G 33/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010 E 10711347 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2424906**

54 Título: **Uso de copolímeros de (met)acrilato alcoxilados biodegradables en calidad de  
desemulsionantes de petróleo crudo**

30 Prioridad:

**28.04.2009 DE 102009019177**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:

**18.04.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**SCHAEFER, CARSTEN;  
COHRS, CARSTE y  
DILSKY, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 401 310 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

Uso de copolímeros de (met)acrilato alcoxilados biodegradables en calidad de desemulsionantes de petróleo crudo

5 La presente invención se refiere al uso de copolímeros de (met)acrilato alcoxilados para la disociación de emulsiones de agua en aceite, en particular en la obtención de petróleo crudo.

10 El petróleo crudo resulta durante su explotación como emulsión con agua. Antes del tratamiento ulterior del petróleo crudo, estas emulsiones de petróleo crudo deben ser disociadas en la porción de aceite y en la porción de agua. Para ello se hace uso, por lo general, de los denominados desemulsionantes del petróleo crudo o del petróleo, o también denominados brevemente "disociadores del petróleo". En el caso de los disociadores del petróleo se trata de compuestos polímeros tensioactivos que están en condiciones de provocar, en un breve espacio de tiempo, la separación necesaria de los componentes de la emulsión.

15 En calidad de desemulsionantes pasan a emplearse principalmente resinas de alquilfenol-formaldehído alcoxiladas, copolímeros de bloques de óxido de alquileno no iónicos, así como variantes reticuladas con bis-epóxidos. Recopilaciones las proporcionan "Something Old, Something New: A Discussion about Demulsifiers", T. G. Balson, págs. 226-228 en *Proceedings in the Chemistry in the Oil Industry VIII Symposium*, 3 – 5.11.2003, Manchester, GB, así como "Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review", S. Kokal, págs. 5-13, Society of Petroleum Engineers SPE 77497.

20 El documento US-4 032 514 da a conocer el uso de resinas de alquilfenol-aldehído para la disociación de emulsiones de petróleo. Estas resinas se pueden obtener a partir de la condensación de un para-alquilfenol con un aldehído, la mayoría de las veces formaldehído.

25 Resinas de este tipo se utilizan a menudo en forma alcoxilada tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento DE-A-24 45 873. Para ello, los grupos OH fenólicos libres se hacen reaccionar con un óxido de alquileno.

30 Junto a los grupos OH fenólicos libres, también pueden alcoxilarse grupos OH libres de alcoholes o grupos NH de aminas, tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento US-5 401 439.

35 En calidad de otros desemulsionantes del petróleo se dan a conocer en el documento US-4 321 146 copolímeros de bloques de óxido de alquileno y en el documento US-5 445 765 polietileniminas alcoxiladas. Los disociadores divulgados pueden emplearse como componentes individuales, en mezclas con otros desemulsionantes o también como productos reticulados.

40 Poliésteres dendríticos (dendrimeros) alcoxilados se dan a conocer en el documento DE-A-103 29 723 en forma de desemulsionantes del petróleo biodegradables según OECD 306.

Asimismo, en el documento DE-A-103 25 198 se dan a conocer disociadores biodegradables según OECD 306. En este caso se trata de poligliceroles alcoxilados y reticulados.

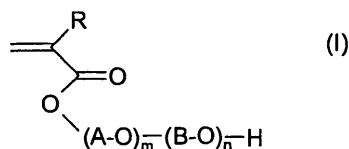
45 Las distintas propiedades (p. ej. contenido en asfalteno, parafina y sales, composición química de los emulsionantes naturales) y las porciones de agua de diferentes petróleos crudos hacen indispensable continuar desarrollando los disociadores del petróleo crudo ya existentes. En particular, en un primer plano se encuentra una baja tasa de dosificación y una amplia aplicabilidad del disociador del petróleo a emplear junto con la eficacia mayor pretendida desde un punto de vista económico y ecológico. Además, cada vez más se requieren desemulsionantes que presenten una buena biodegradabilidad así como una escasa bioacumulación con el fin de reemplazar a los productos a base de alquilfenol que han quedado en entredicho.

50 Por consiguiente, resultó la misión de desarrollar nuevos craqueadores del petróleo que en su efecto fuesen equivalentes o superiores a los disociadores del petróleo a base de alquilfenol, ya conocidos, que pudieran emplearse en dosis menores y que presentaran una mejor degradabilidad ecológica.

55 Sorprendentemente, se comprobó que copolímeros de (met)acrilato alcoxilados muestran, ya a una dosificación muy baja, un extraordinario efecto como disociadores del petróleo. Además, muestran claramente mejores biodegradabilidades (según OECD 306) en comparación con desemulsionantes comerciales habituales.

Por lo tanto, objeto de la invención es el uso de copolímeros que se pueden obtener mediante polimerización de los monómeros (A) y (B) en donde

(A) es un monómero de la fórmula (I)



en donde

A representa un grupo alquileo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ ,  
 B representa un grupo alquileo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$  distinto de A,  
 R representa hidrógeno o metilo,  
 m representa un número de 1 a 500,  
 n representa un número de 1 a 500, y

(B) es un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidrocarbonado alifático, para la disociación de emulsiones de aceite/agua, en cantidades de 0,0001 a 5% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar.

En una forma de realización preferida, se utilizan copolímeros que se pueden obtener mediante polimerización de los monómeros (A), (B) y (C), siendo (C) un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo aromático.

La expresión de que los copolímeros puedan ser obtenidos mediante la polimerización de los monómeros (A), (B) y, eventualmente, (C) significa que los copolímeros contienen unidades estructurales que se derivan de los monómeros (A), (B) y eventualmente (C), cuando estos son sometidos a una polimerización en los radicales.

El copolímero de acuerdo con la invención posee, por lo general, grupos extremos habituales que se forman por la iniciación de la polimerización en los radicales o mediante reacciones de transferencia de cadena o mediante reacciones de interrupción de la cadena, por ejemplo un protón, un grupo a base de un iniciador en los radicales o un grupo, por ejemplo, con contenido en azufre de un reactivo de transferencia de cadena.

La proporción molar de los monómeros asciende, en una forma de realización preferida, a 0,1 hasta 99,9% para el monómero (A) y a 0,1 hasta 99,9% para el monómero (B), en particular a 1 hasta 99,5% para el monómero (A) y a 0,5 hasta 99% para el monómero (B), en especial a 10 hasta 90% para el monómero (A) y a 10 hasta 90% para el monómero (B).

La proporción molar de los monómeros asciende, en otra forma de realización preferida, a 1 hasta 80% para el monómero (A), a 0,1 hasta 80% para el monómero (B) y a 0,1 hasta 80% para el monómero (C), en particular a 10 hasta 70% para el monómero (A), a 10 hasta 60% para el monómero (B) y a 1 hasta 60% para el monómero (C).

En otra forma de realización preferida, los monómeros (A) y (B) se completan hasta 100% en moles.

En otra forma de realización preferida, los monómeros (A), (B) y (C) se completan hasta 100% en moles.

Las unidades de óxido de alquileo  $(\text{A-O})_m$  y  $(\text{B-O})_n$  pueden presentarse dispuestas estadísticamente o, como en el caso de una forma de realización preferida, a modo de bloques.

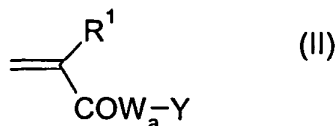
En una forma de realización preferida,  $(\text{A-O})_m$  representa un bloque de unidades de óxido de propileno y  $(\text{B-O})_n$  representa un bloque de unidades de óxido de etileno, o  $(\text{A-O})_m$  representa un bloque de unidades de óxido de etileno y  $(\text{B-O})_n$  representa un bloque de unidades de óxido de propileno, ascendiendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno preferiblemente a 50 hasta 98%, en particular a 55 hasta 95%, de manera particularmente preferida a 60 hasta 93%, referida a la suma (100%) de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno,

m representa preferiblemente un número de 2 a 50.

n representa preferiblemente un número de 2 a 50.

El número de las unidades de óxido de alquileo (n + m) asciende preferiblemente a 2 hasta 500, en particular a 4 hasta 100, de manera particularmente preferida a 5 hasta 80.

5 Monómeros (B) preferidos corresponden a la fórmula (II)



en donde

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo,

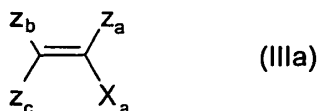
10 Y representa un radical hidrocarbonado alifático, lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 30, preferiblemente 4 a 28, en particular 6 a 24 átomos de carbono, que puede estar saturado o insaturado y que puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,

W<sub>a</sub> representa oxígeno o el grupo -NH-.

15 A los monómeros (B) pertenecen preferiblemente ésteres (W<sub>a</sub> = oxígeno) y amidas (W<sub>a</sub> = -NH-) del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en los que Y representa los siguientes grupos: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, 3,3-dimetilbutilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, t-butilciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etil-ciclohexilo, 2-etoxietilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropiraniolo así como los cortes de cadena de alquilo C<sub>16/18</sub> o C<sub>20/24</sub>.

20 Monómeros (B) preferidos son los siguientes ésteres alquílicos o bien alquilamidas del ácido acrílico y metacrílico: metílico, etílico, propílico, butílico, isobutílico, 2-etoxietilo, miristílico, octadecílico y, de manera particularmente preferida, 2-etilhexílico, laurílico y estearílico.

25 Monómeros (C) preferidos corresponden a las fórmulas (IIIa) o (IIIb):



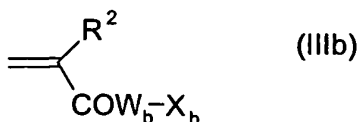
en donde

30 X<sub>a</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,

Z<sub>a</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

Z<sub>b</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y

Z<sub>c</sub> representa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;



35 en donde

R<sup>2</sup> representa hidrógeno o metilo,

X<sub>b</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,

40 W<sub>b</sub> representa oxígeno o el grupo -NH-.

A los monómeros (C) pertenecen preferiblemente ésteres (W<sub>a</sub> = oxígeno) y amidas (W<sub>a</sub> = -NH-) del ácido acrílico y ácido metacrílico, en los que X<sub>a</sub> o X<sub>b</sub> representan grupos fenilo, bencilo, toliolo, 2-fenoxietilo o fenetilo.

45 Preferiblemente X<sub>a</sub> o X<sub>b</sub> representan radicales aromáticos o aralifáticos con 6 a 24 átomos de C.

Otros monómeros (C) adecuados son monómeros vinilaromáticos tales como estireno y sus derivados tales como, por ejemplo, viniltolueno y alfa-metilestireno. En el caso de la unidad aromática se puede tratar de heteroátomos tal como, p. ej. en 1-vinilimidazol.

5 Monómeros (C) particularmente preferidos son estireno, 1-vinilimidazol, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo y (met)acrilato de fenetilo.

Los copolímeros de acuerdo con la invención poseen un peso molecular de preferiblemente  $10^3$  g/mol a  $10^9$  g/mol, de manera particularmente preferida de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol, en particular  $3 \cdot 10^3$  a  $10^5$  g/mol.

10 La preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención puede tener lugar mediante polimerización en los radicales. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo de forma continua, discontinua o semi-continua. La reacción de polimerización se realiza preferiblemente en forma de polimerización por precipitación, polimerización en emulsión, polimerización en disolución, polimerización en masa o polimerización en gel. Particularmente ventajoso para el perfil de propiedades de los copolímeros de acuerdo con la invención es la polimerización en disolución.

15 En calidad de disolventes para la reacción de polimerización pueden servir todos los disolventes orgánicos o inorgánicos que se comporten de modo ampliamente inerte en relación con reacciones de polimerización en los radicales, por ejemplo acetato de etilo, acetato de n-butilo o acetato de 1-metoxi-2-propilo, así como alcoholes tales como, p. ej., etanol, isopropanol, n-butanol, 2-etilhexanol o 1-metil-2-propanol, asimismo dioles tales como etilenglicol y propilenglicol. También pueden utilizarse cetonas tales como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metiletilcetona, ésteres alquílicos del ácido acético, propiónico y butírico tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de amilo, éteres tales como tetrahidrofurano, dietiléter y etilenglicol- y polietilenglicol-monoalquiléter y -dialquiléter. Asimismo, pueden emplearse disolventes aromáticos tales como, p. ej., tolueno, xileno o alquilbencenos de mayor punto de ebullición. Asimismo es imaginable el empleo de mezclas de disolventes, orientándose la elección del disolvente o de los disolventes en función de la finalidad de empleo del copolímero de acuerdo con la invención. Un uso preferido lo encuentran agua; alcoholes inferiores; preferiblemente metanol, etanol, propanol, iso-, sec- y t-butanol, 2-etilhexanol, butilglicol y butildiglicol, de manera particularmente preferida iso-propanol, t-butanol, 2-etilhexanol, butilglicol y butildiglicol; hidrocarburos con 5 a 30 átomos de carbono y mezclas y emulsiones de los compuestos antes mencionados.

20 La reacción de polimerización tiene lugar preferiblemente en el intervalo de temperaturas entre 0 y 180°C, de manera particularmente preferida entre 10 y 100°C, tanto a presión normal como también a presión elevada o reducida. Eventualmente, la polimerización puede llevarse a cabo también bajo una atmósfera de gas protector, preferiblemente bajo nitrógeno.

25 Para desencadenar la polimerización pueden utilizarse rayos electromagnéticos ricos en energía, energía mecánica o los iniciadores de la polimerización químicos habituales tales como peróxidos orgánicos, p. ej. peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de cumoilo, peróxido de dilauroilo (DLP) o iniciadores azo tales como, p. ej., azodiisobutironitrilo (AIBN), hidrocloreuro de azobisamidopropilo (ABAH) y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN). Asimismo adecuados son compuestos peroxi inorgánicos tales como, p. ej.,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eventualmente en combinación con agentes reductores (p. ej. hidrógeno-sulfito de sodio, ácido ascórbico, sulfato de hierro(II)) o sistemas redox que en calidad de componente reductor contienen un ácido sulfónico alifático o aromático (p. ej. ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico).

30 Como reguladores del peso molecular pasan a emplearse los compuestos habituales. Reguladores conocidos adecuados son, p. ej., alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol y alcoholes amílicos, aldehídos, cetonas, alquiltioles tales como, p. ej., dodeciltiol y terc-dodeciltiol, ácido tioglicólico, tioglicolato de isoocitilo y algunos compuestos halogenados tales como, p. ej., tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

Un objeto preferido de la presente invención es el uso de los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados en calidad de disociadores para emulsiones de aceite/agua en la explotación del petróleo.

35 Un criterio importante para los disociadores del petróleo es su índice de agua, el cual describe la distribución del disociador en una fase acuosa y en una fase orgánica y, con ello, es una medida directa para el valor HLB del disociador del petróleo. La división en más bien un disociador del petróleo lipófilo o más bien un disociador del petróleo hidrófilo puede tener lugar mediante la determinación del índice de agua. Cuanto mayor sea el índice de agua, tanto más hidrófilo será el compuesto examinado. Para determinar el índice de agua, un gramo del

disociador del petróleo se disuelve en 30 mL de una mezcla a base de dioxano y tolueno en la relación en volumen 97:3. A esta disolución se añade agua hasta que aparezca un enturbiamiento permanente. La cantidad de agua añadida en mL es el índice de agua. Un límite superior para este método de determinación son índices de agua a partir de 22,0 mL.

5 El índice de agua del disociador del petróleo tiene una influencia esencial sobre sus propiedades. Si el índice de agua es mayor, entonces la disociación de la emulsión de petróleo se manifiesta más rápidamente, pero es más bien incompleta, es decir, queda petróleo en el agua separada. Si el índice de agua es menor, entonces la disolución de la emulsión de petróleo se manifiesta más lentamente, pero es más bien completa, es decir sólo  
10 queda muy poco petróleo en el agua separada. En virtud de las distintas características de las emulsiones de petróleo crudo es importante que existan disociadores del petróleo con una gran amplitud de banda de índices de agua. Preferiblemente, el índice de agua es de al menos 5. El índice de agua puede verse afectado por la cantidad de OE (el índice de agua aumenta con un contenido creciente en OE), OP (el índice de agua disminuye con un contenido creciente en OP), el tamaño de los radicales hidrocarbonados (con un número creciente de átomos de carbono disminuye el índice de agua) y mediante el peso molecular del propio polímero (con un peso molecular creciente disminuye el índice de agua).

Para uso como disociadores del petróleo, los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados se añaden al agua en emulsiones en aceite, lo cual sucede preferiblemente en disolución. En calidad de disolventes para los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados se prefieren disolventes alcohólicos. Los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados se utilizan en cantidades de 0,0001 a 5, preferiblemente 0,0005 a 2, en particular de 0,0008 a 1 y, en especial, de 0,001 a 0,1% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar.

#### Ejemplos

25 Prescripción general de polimerización 1 (copolímero a base de monómeros A y B)

En un matraz con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro interno y tubería de nitrógeno se dispuso el monómero A, el monómero B y, eventualmente, el regulador del peso molecular en disolventes bajo introducción de nitrógeno. Después, la temperatura se elevó con agitación hasta 80°C y, en el espacio de una hora, se aportó dosificadamente una disolución del iniciador. A continuación, se continuó agitando todavía durante 5 horas a esta temperatura. La masa molar del copolímero se analizó a través de GPC (referencia: polietilenglicol)

35 Prescripción general de polimerización 2 (copolímero a base de monómeros A, B y C)

En un matraz con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro interno y tubería de nitrógeno se dispuso el monómero A, el monómero B y el monómero C y, eventualmente, el regulador del peso molecular en disolventes bajo introducción de nitrógeno. Después, la temperatura se elevó con agitación hasta 80°C y, en el espacio de una hora, se aportó dosificadamente una disolución del iniciador. A continuación, se continuó agitando todavía durante  
40 5 horas a esta temperatura y luego el disolvente se separó en vacío. La masa molar del copolímero se analizó a través de GPC (referencia: polietilenglicol)

Las siguientes Tablas contienen Ejemplos de Síntesis en las que el polímero se preparó según la prescripción 1 ó 2 de síntesis.

45

Ejemplo	Equivalentes monómero A (PM medio)	Índice PO	Índice EO	Equivalentes monómero B	Equivalentes monómero C	Regulador si(+)/no(-)	Índice de agua	PM
1	1,5 (350)	2	3	1 (LMA)	1 (BMA)	+	8,6	5800
2	1 (350)	2	3	1 (LMA)	-	-	8,4	10600
3	1 (350)	2	3	1 (LMA)	-	+	8,4	6100
4	2 (350)	2	3	1 (EHMA)	1 (estireno)	+	8,8	6200
5	2 (350)	2	3	1 (SA)	-	-	7,9	9900
6	2 (350)	2	3	1 (SA)	1 (estireno)	-	8,8	9300
7	1 (500)	2	7	1 (LMA)	-	+	11,8	6100
8	2 (500)	2	7	1 (LMA)	1 (estireno)	+	12,2	6200
9	1 (500)	2	7	1 (EHMA)	-	+	11,6	6800
10	1 (600)	2	9	1 (LMA)	-	+	14,4	6500
11	1 (600)	2	9	1 (EHMA)	-	+	14,6	6600
12	1 (750)	2	13	1 (SA)	-	-	20,0	12000
13	1 (750)	2	13	1 (SA)	1 (estireno)	-	> 22,0	14000

Ejemplo	Equivalentes monómero A (PM medio)	Índice PO	Índice EO	Equivalentes monómero B	Equivalentes monómero C	Regulador si(+)/no(-)	Índice de agua	PM
14	1 (750)	2	13	2 (LMA)	2 (estireno)	-	16,8	7900
15	1 (750)	2	13	1 (MMA)	-	-	> 22,0	8200
16	1 (750)	2	13	2 (MMA)	2 (estireno)	-	18,7	8500
17	1 (750)	2	13	1 (CMA)	1 (BMA)	+	17,9	6600
18	1 (750)	2	13	1 (CMA)	1 (estireno)	+	18,2	6900
19	1 (850)	2	15	1 (EHMA)	-	+	> 22	6900
20	1 (850)	2	15	2 (LMA)	2 (estireno)	-	18,1	11400
21	1 (750)	5	7	1 (LMA)	1 (BMA)	+	17,1	6800
22	1 (750)	5	7	2 (LMA)	2 (estireno)	-	14,4	9400
23	1 (750)	5	7	1 (EHMA)	-	+	18,2	5900
24	2 (750)	5	7	1 (EHMA)	2 (estireno)	+	18,4	6200
25	2 (750)	5	7	1 (CMA)	-	-	19,2	9800
26	1 (750)	5	7	1 (SA)	1 (estireno)	-	18,3	11000
27	1 (1000)	5	13	1 (LMA)	-	+	> 22,0	7200



Ejemplo	Equivalentes monómero A (PM medio)	Índice PO	Índice EO	Equivalentes monómero B	Equivalentes monómero C	Regulador si(+)/no(-)	Índice de agua	PM
28	1 (1000)	5	13	2 (EHMA)	2 (estireno)	+	19,7	7400
29	1 (1000)	10	6	1 (MMA)	-	+	16,4	8000
30	1 (1000)	10	6	1 (MMA)	1 (estireno)	-	15,9	15000
31	1 (2000)	10	29	2 (SA)	2 (BMA)	+	> 22,0	8200
32	1 (2000)	10	29	2 (SA)	2 (estireno)	+	> 22,0	8400

PM medio	=	Peso molecular medio
PO	=	Óxido de propileno
EO	=	Óxido de etileno
PM	=	Media ponderal del polímero
LMA	=	Metacrilato de laurilo
EHMA	=	Metacrilato de 2-etilhexilo
SA	=	Acrilato de estearilo
MMA	=	Metacrilato de metilo
CMA	=	Metacrilato de ciclohexilo
BMA	=	Metacrilato de bencilo
Regulador	=	dodecanotiol

Determinación de la eficacia de disociación de desemulsionantes del petróleo

Para determinar la eficacia de un desemulsionante se determinó la separación de agua a partir de una emulsión de petróleo crudo por unidad de tiempo, así como la deshidratación del aceite. Para ello, en recipientes de vidrio de disociación (frascos de vidrio graduados, que confluyen cónicamente y atornillables) se introdujeron en cada caso 100 ml de la emulsión de petróleo crudo, en cada caso se aportó dosificadamente una cantidad definida del desemulsionante con una micropipeta un poco por debajo de la superficie de la emulsión en aceite y el disociador se incorporó por mezclado a la emulsión mediante intensa agitación. Después, los recipientes de vidrio disociadores se colocaron en un baño regulado en temperatura (50°C) y se vigiló la separación de agua.

Después de finalizada la disociación de la emulsión, se tomaron muestras del petróleo de la parte superior del recipiente de vidrio disociador (el denominado aceite de la parte superior) y su contenido en agua se determinó según Karl Fischer. De este modo, pudieron valorarse los nuevos disociadores después de la separación de agua así como de la deshidratación del aceite.

Efecto disociador de los disociadores descritos

Origen de la emulsión de petróleo crudo: Hebertshausen, Alemania

Contenido en agua de la emulsión: 48%

Temperatura del desemulsionante: 50°C.

La actividad de los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados en calidad de desemulsionantes en comparación con Dissolvan® 3567-1c (una resina de alquifenol alcoxilada) a una tasa de dosificación de 175 ppm se representa en la siguiente tabla.

Ejemplo	Copolímero según	Separación de agua en ml Por unidad de tiempo en min							Agua en el aceite de la parte superior [%]
		5	10	20	30	60	90	120	
33	Producto 1	15	28	34	34	36	36	38	1,0
34	Producto 2	0	0	4	8	32	34	37	1,2
35	Producto 7	0	0	5	15	34	42	45	0,5
36	Producto 10	0	0	0	0	4	11	26	0,3
37	Producto 14	0	4	26	34	44	44	45	0,9
38	Producto 19	0	0	0	0,5	4	22	32	1,5
39 (C)	Dissolvan 3567-1c	0	0	0,5	0,5	2	10	12	1,5

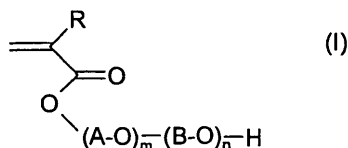
La biodegradabilidad de los copolímeros de (met)acrilato alcoxilados (ensayo de botella cerrada según OECD 306) en comparación con productos convencionales se indica en la siguiente Tabla.

Ejemplo	Copolímero según	Biodegradabilidad en % después de	
		14 días	28 días
40	Producto 1	17	18
41	Producto 2	21	24
42	Producto 7	17	30
43	Producto 10	20	31
44	Producto 19	13	30
45 (C)	Dissolvan 3567-1c (comparación)	6	6
46 (C)	Referencia (benzoato sódico)	74	84

REIVINDICACIONES

1.- Uso de copolímeros que se pueden obtener mediante polimerización de los monómeros (A) y (B), en donde

5 (A) es un monómero de la fórmula (I)



en donde

10 A representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,  
 B representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> distinto de A,  
 R representa hidrógeno o metilo,  
 m representa un número de 1 a 500,  
 n representa un número de 1 a 500, y

15 (B) es un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidrocarbonado alifático, para la disociación de emulsiones de aceite/agua, en cantidades de 0,0001 a 5% en peso, referido al contenido en aceite de la emulsión a disociar.

20 2.- Uso según la reivindicación 1, en donde los copolímeros se pueden obtener mediante polimerización de los monómeros (A), (B) y (C), siendo (C) un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo aromático.

3.- Uso según la reivindicación 1, en donde la proporción molar de monómero (A) asciende a 0,1 hasta 99,9% y de monómero (B) a 0,1 hasta 99,9% en el copolímero.

25 4.- Uso según la reivindicación 2, en donde la proporción molar de monómero (A) asciende a 1 hasta 80%, de monómero (B) a 0,1 hasta 80% y de monómero (C) a 0,1 hasta 80% en el copolímero.

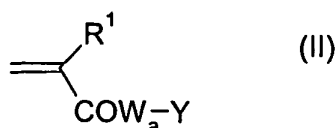
30 5.- Uso según una de las reivindicaciones 2 ó 4, en donde la proporción molar de monómero (A) asciende a 10 hasta 70%, de monómero (B) a 10 hasta 60% y de monómero (C) a 1 hasta 60% en el copolímero.

6.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las unidades de óxido de alquileo (A-O)<sub>m</sub> y (B-O)<sub>n</sub> están dispuestas a modo de bloques.

35 7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde (A-O)<sub>m</sub> representa un bloque de unidades de óxido de propileno y (B-O)<sub>n</sub> representa un bloque de unidades de óxido de etileno, o (A-O)<sub>m</sub> representa un bloque de unidades de óxido de etileno y (B-O)<sub>n</sub> representa un bloque de unidades de óxido de propileno, y en donde la proporción molar de las unidades de óxido de etileno, referido a la suma de las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno, asciende a 50 hasta 98%.

40 8.- Uso según la reivindicación 7, en donde la proporción molar de las unidades de óxido de etileno en el copolímero asciende a 55 hasta 95%, referido a la suma de las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno.

45 9.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el monómero (B) es un compuesto de la fórmula (II):

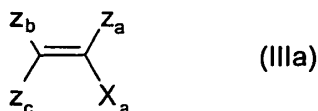


en donde

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo,  
 Y representa un radical hidrocarbonado alifático, lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 30 átomos de C,

preferiblemente 4 a 28, en particular 6 a 24 átomos de C, que puede estar saturado o insaturado y que puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,  
 $W_a$  representa oxígeno o el grupo -NH-.

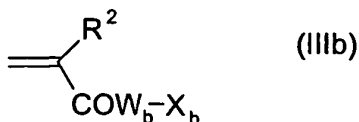
- 5 10.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 2 y 4 a 9, en donde el monómero (C) es un compuesto de las fórmulas (IIIa) o (IIIb):



en donde

- 10  $X_a$  representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,  
 $Z_a$  representa H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ,  
 $Z_b$  representa H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , y  
 $Z_c$  representa H o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ;

15



en donde

- 20  $R^2$  representa hidrógeno o metilo,  
 $X_b$  representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente puede contener heteroátomos elegidos de O, N y S,  
 $W_b$  representa oxígeno o el grupo -NH-.

- 25 11.- Uso de copolímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el monómero (B) es un éster alquílico o alquilamida del ácido acrílico o metacrílico, y en donde alquilo tiene el significado de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, 2-etoxietilo, miristilo, laurilo y estearilo.

- 12.- Uso de copolímeros según una o varias de las reivindicaciones 2 y 4 a 11, en donde el monómero (C) es estireno, 1-vinilimidazol, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo o (met)acrilato de fenetilo.

- 30 13.- Uso de copolímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en donde m representa un número de 2 a 50.

- 14.- Uso de copolímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en donde n representa un número de 2 a 50.

- 35 15.- Uso de copolímeros según la reivindicación 10, en donde  $X_a$  o  $X_b$  representan radicales aromáticos o aralifáticos con 6 a 24 átomos de C.

- 40 16.- Uso de copolímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en donde (n + m) asciende a 5 hasta 80.