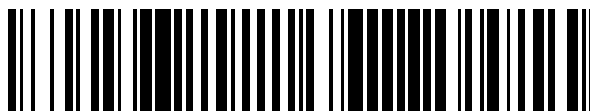


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 707**

51 Int. Cl.:

C10L 3/06 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C10L 3/00 (2006.01)

C09K 8/52 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10721999 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2445984**

54 Título: **Aditivos para la inhibición de la formación de hidratos de gases**

30 Prioridad:

25.06.2009 DE 102009030339

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

08.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEINWEBER, DIRK;
RÖSCH, ALEXANDER y
SCHAEFFER, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 402 707 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

Aditivos para la inhibición de la formación de hidratos de gases

5 El presente invento se refiere a la utilización de un aditivo y a un procedimiento para la inhibición de la formación de núcleos, el crecimiento y/o la aglomeración de hidratos de gases, mediante el recurso de que a una mezcla de múltiples fases, que se compone de agua, un gas y eventualmente un material condensado, y que tiende a la formación de hidratos, o a un líquido para el barrido de pozos de perforación, que tiende a la formación de hidratos de gases, se le añade una cantidad eficaz de un agente inhibidor, que contiene unos polímeros de derivados
10 alcoxilados de ácido (met)acrílico.

Los hidratos de gases son unos compuestos cristalinos de inclusión de moléculas de gases en agua, que se forman en determinadas condiciones de temperatura y presión (a una baja temperatura y una alta presión). En este caso, las moléculas de agua forman unas estructuras de jaula en torno a las correspondientes moléculas de gases. El
15 armazón reticular formado a partir de las moléculas de agua es termodinámicamente inestable y es estabilizado tan sólo mediante la incorporación y fijación de moléculas huéspedes. Estos compuestos similares al hielo, en dependencia de la presión y de la composición de los gases, pueden existir también por encima del punto de congelación del agua (hasta por encima de 25 °C).

20 En las industrias del petróleo y del gas natural tienen una gran importancia, en particular, los hidratos de gases, que se forman a partir de agua y de los componentes de los gases naturales metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. En particular, en el actual transporte del gas natural, la existencia de estos hidratos de gases constituye un gran problema, en especial cuando un gas húmedo o unas mezclas de múltiples fases a base de agua, un gas y mezclas de alcanos, se somete(n) a unas bajas temperaturas
25 bajo una presión alta. Aquí, la formación de los hidratos de gases, a causa de su insolubilidad y su estructura cristalina, conduce al bloqueo de las más diferentes instalaciones de transporte, tales como conducciones tubulares (óleo- y gaseoductos), válvulas o instalaciones de producción, en las cuales a lo largo de unos tramos prolongados se transporta(n) a bajas temperaturas un gas húmedo o unas mezclas de múltiples fases, tal como ocurre en especial en las regiones más frías de la tierra o sobre el fondo marino.

30 Además, la formación de hidratos de gases, también en el caso del proceso de perforación para el descubrimiento de nuevos yacimientos de gas o de petróleo, puede conducir a problemas en el caso de unas correspondientes condiciones de presión y temperatura, al formarse hidratos de gases en los líquidos para el barrido de pozos de perforación.

35 Con el fin de evitar tales problemas, la formación de hidratos de gases en gaseoductos, en el caso del transporte de mezclas de múltiples fases o en líquidos para el barrido de pozos de perforación, se puede reprimir mediante el empleo de elevadas cantidades (más de 10 % en peso, en relación con el peso de la fase de agua) de unos alcoholes inferiores, tales como metanol, glicol o di(etilenglicol). La adición de estos aditivos da lugar a que el límite termodinámico de la formación de hidratos de gases se desplace en dirección hacia más bajas temperaturas y más altas presiones (inhibición termodinámica). Mediante la adición de estos agentes inhibidores termodinámicos se provocan, no obstante, grandes problemas de seguridad (relacionados con el punto de inflamación y con la toxicidad de los alcoholes), problemas logísticos (grandes depósitos de almacenamiento y reciclamiento de estos disolventes) y unos costos correspondientemente altos, en especial en el caso del transporte en alta mar (en inglés offshore).

45 Hoy en día se está intentando, por lo tanto, reemplazar a los agentes inhibidores termodinámicos, añadiendo, en el caso de unos intervalos de temperatura y presión, en los cuales se pueden formar hidratos de gases, ciertos aditivos en unas proporciones < 2 %, los cuales o bien retrasan en el tiempo la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) o mantienen de pequeño tamaño y por consiguiente bombeables a los aglomerados de hidratos de gases, de manera tal que éstos puedan ser transportados a través del óleo- o gaseoducto (los denominados agentes inhibidores de aglomerados o antiaglomerantes). Los agentes inhibidores empleados en tales casos impiden en este contexto o bien la formación de núcleos y/o el crecimiento de las partículas de hidratos de gases, o modifican el crecimiento de los hidratos, de tal manera que resultan partículas de hidratos de menor tamaño.

55 Como agentes inhibidores de hidratos de gases se describieron en la bibliografía de patentes, junto a los conocidos agentes inhibidores termodinámicos, un gran número de clases de sustancias tanto monoméricas como también poliméricas, que constituyen unos agentes inhibidores cinéticos o antiaglomerantes. Tienen una importancia especial en este contexto unos polímeros con una cadena principal (en inglés backbone) de carbonos, que en los grupos laterales contienen estructuras de amidas tanto cíclicas (radicales de pirrolidona o caprolactama) como también acíclicas.

60 Así, en el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 668 958 se describe un procedimiento para la inhibición cinética de la formación de hidratos de gases mediante la utilización de unas poli(vinil-lactamas) con un peso molecular medio ponderado de $M_w > 40.000$ D (Dalton), y en el documento de solicitud de patente
65

internacional WO-A-9 325 798 se divulga un procedimiento de este tipo mediante utilización de polímeros y/o copolímeros de la vinil-pirrolidona con un peso del polímero de Mw > 5.000 hasta 40.000 D.

5 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0 896 123 divulga unos agentes inhibidores de hidratos de gases, que pueden contener ciertos copolímeros a base de un ácido (met)acrílico alcoxilado [unos macrómeros] y de de compuestos N-vinílicos cíclicos. En el caso de los macrómeros utilizados se trata de unos monoésteres puros de poli(etilenglicol) o respectivamente poli(propilenglicol) del ácido (met)acrílico.

10 En el documento EP-A-1 206 510 se describe la utilización de unos copolímeros injertados con un poli(alquilenglicol) a base de acetato de vinilo y vinil-lactamas. La cadena lateral de poli(alquilenglicol) es introducida en el polímero mediante un injerto por radicales.

15 El documento EP-A-1 339 947 describe la utilización de unos polímeros, que se basan en unos poli(ésteres de compuestos alcoxilados) rematados en los extremos como agentes inhibidores de hidratos de gases. Los monómeros conformes al invento utilizados no tienen, por consiguiente, ningún grupo hidroxilo libre situado en un extremo.

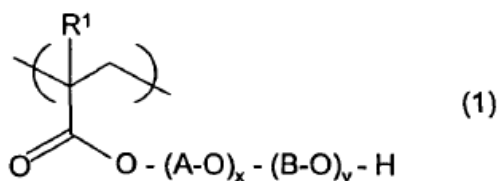
20 Los aditivos descritos poseen una actividad solamente restringida como agentes inhibidores cinéticos de los hidratos de gases y/o como agentes antiaglomerantes, o no son obtenibles en una cantidad suficiente o lo son solamente con altos precios.

25 Con el fin de poder emplear agentes inhibidores de hidratos de gases incluso en el caso de un subenfriamiento (en inglés subcooling) más fuerte que lo que es posible en el momento actual, es decir, más dentro de la región de los hidratos, se necesita un aumento adicional del efecto, en comparación con el de los agentes inhibidores de hidratos del estado de la técnica.

30 Fue misión del presente invento, por lo tanto, encontrar unos aditivos mejorados, que tanto deceleren la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) como también mantengan pequeños y bombeables a los aglomerados de hidratos de gases (agentes antiaglomerantes), con el fin de garantizar de esta manera un amplio espectro de usos con un alto potencial de actividad. Además, los aditivos deberían poder ser preparados deliberadamente, con el fin de poder establecer a medida de los deseos su solubilidad en agua o respectivamente en un aceite en lo que se refiere al uso como agente inhibidor cinético de hidratos de gases o antiaglomerante. Por lo demás los agentes inhibidores termodinámicos utilizados en el momento actual (metanol y glicoles), que causan considerables problemas de seguridad y problemas logísticos, deberían poder ser remplazados.

35 Tal como se encontró por fin de manera sorprendente, unos polímeros, que se basan en derivados alcoxilados mixtos de ácido (met)acrílico, se adecuan como agentes inhibidores de hidratos de gases. Los productos, según sea su estructura, pueden tanto retardar la formación de núcleos y el crecimiento de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos de hidratos de gases) como también reprimir la aglomeración de hidratos de gases (agentes antiaglomerantes).

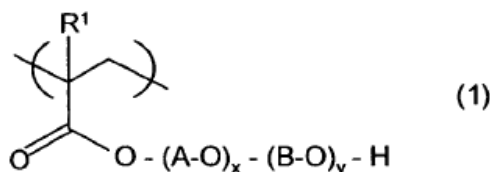
40 Por lo tanto, es un objeto del presente invento la utilización de unos polímeros, que contienen entre 1 y 100 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



45 en la que
R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆,
A significa unos grupos alquilo de C₂-C₄ y
50 **B** significa unos grupos alquilo de C₂-C₄, con la condición de que **A** ha de ser diferente de **B**, y
x, y significan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 - 100,
en unas proporciones de 0,01 a 2 % en peso, referidas a la fase acuosa, como agentes inhibidores de hidratos de gases, en una mezcla, que tiende a la formación de hidratos, constituida a base de un gas, agua y eventualmente un material condensado.

55 Otro objeto adicional del invento es un procedimiento para la inhibición de la formación de núcleos, el crecimiento y/o la aglomeración de hidratos de gases, mediante el recurso de que a una mezcla de múltiples fases, a base de agua, un gas y eventualmente un material condensado, que tiende a la formación de hidratos, o a un líquido para el barrido de pozos de perforación, que tiende a la formación de hidratos de gases, se le añade una cantidad eficaz, de

manera preferida de 0,01 a 2 % en peso, referida a la fase acuosa, de un agente inhibidor, que contiene unos polímeros, que contienen entre 1 y 100 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



5 en la que

R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆,
A significa unos grupos alquileo de C₂-C₄ y
B significa unos grupos alquileo de C₂-C₄, con la condición de que **A** ha de ser diferente de **B**, y
x, y significan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 - 100.

10 Las formas de realización descritas en lo sucesivo se refieren de igual manera a la utilización como al procedimiento.

R¹ representa, en una forma de realización preferida del invento, hidrógeno o metilo.

15 **A** y **B** representan unos grupos alquileo de C₂-C₄ con la condición de que **A** no ha de ser igual que **B**. Esto significa que las unidades estructurales de la fórmula (1) pueden estar alcoxiladas con hasta 200 unidades de alcoxi de C₂-C₄, pudiéndose tratar o bien de una alcoxilación por bloques con por lo menos dos bloques de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o de una alcoxilación mixta (aleatoria) con por lo menos dos bloques de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

20 De manera preferida, en los casos de **A** y **B** se trata de un grupo etileno o propileno. De manera especialmente preferida, en el caso de **A** se trata de un grupo propileno y en el caso de **B** se trata de un grupo etileno. Especialmente, en el caso de **A** se trata de un grupo propileno y en el caso de **B** se trata de un grupo etileno, siendo válido que **x** es = de 1 hasta 5 e **y** es = de 3 hasta 40.

25 En el caso de una alcoxilación mixta aleatoria con OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno), la relación entre los grupos etileno y propileno se sitúa de manera preferida en 5:95 hasta 95:5, de manera especialmente preferida en 20:80 hasta 80:20 y especialmente en 40:60 hasta 60:40.

30 Los polímeros utilizados conforme al invento contienen, por ejemplo, 2 hasta 99, de manera preferida 5 hasta 95, en particular 20 hasta 80 y especialmente 40 hasta 60 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1).

35 Los polímeros que se basan en unas unidades estructurales de la fórmula (1) son obtenibles mediante la polimerización de derivados alcoxilados del ácido acrílico o metacrílico (en lo sucesivo, el concepto de "ácido acrílico" designa también al ácido metacrílico). Éstos son obtenibles mediante alcoxilación de ácido acrílico o de un ácido 2-alquil-acrílico o respectivamente de unos monoésteres con ácido acrílico del etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo o acrilato de 2-hidroxi-butilo) o de unos monoésteres con un ácido 2-alquil-acrílico del etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (2-alquil-acrilato de 2-hidroxi-etilo, 2-alquil-acrilato de 2-hidroxi-propilo o 2-alquil-acrilato de 2-hidroxi-butilo).

40 De manera especialmente preferida, los derivados alcoxilados de ácido acrílico se preparan mediante una alcoxilación de acrilato de 2-hidroxi-propilo o de un 2-alquil-acrilato de 2-hidroxi-propilo, especialmente mediante una alcoxilación catalizada por DMC de 2-metacrilato de 2-hidroxi-propilo. La catálisis con DMC permite, en contraposición a la tradicional alcoxilación catalizada en condiciones alcalinas, una síntesis muy deliberada de unos monómeros con unas propiedades exactamente definidas con evitación de unos productos indeseados. En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-1020006049804 y en el documento de patente de los EE.UU. US-6034208 se enseñan las ventajas de la catálisis con DMC.

45 En dependencia de la estructura de la unidad estructural de acuerdo con la fórmula (1), las propiedades de los polímeros se pueden modificar de tal manera que ellos puedan inhibir deliberadamente como unos aditivos específicos a la formación de hidratos de gases, de un modo correspondiente a las condiciones establecidas.

50 En el caso de un alto contenido de óxido de etileno, se obtienen unos productos solubles en agua, que reprimen la formación de núcleos de los hidratos de gases y actúan como agentes inhibidores cinéticos, o respectivamente pueden reforzar como unos componentes sinérgicos el efecto de otros agentes inhibidores cinéticos.

55 En el caso de un alto grado de propoxilación o butoxilación, se obtienen unos polímeros más hidrófobos/lipófilos, solubles en aceites de un modo condicionado, con un carácter tensioactivo, que mojan con un aceite a la superficie de las partículas de hidratos de gases, y que por consiguiente obstaculizan la conglomeración de los hidratos. Ellos

actúan, por consiguiente, como unos agentes antiaglomerantes, que son en general por lo menos parcialmente solubles en la fase del material condensado de la mezcla de múltiples fases.

Junto a las unidades estructurales de la fórmula (1), los polímeros conformes al invento, siempre y cuando que ellos no se compongan en un 100 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1), pueden contener otras unidades estructurales que son diferentes de las unidades estructurales de la fórmula (1). En el caso de estas otras unidades estructurales se trata de aquellas que se derivan de unos monómeros insaturados olefínicamente, que contienen O, N, S o P. De manera preferida, los polímeros contienen unos comonómeros oxigenados, sulfurados o nitrogenados, en particular unos comonómeros oxigenados o nitrogenados.

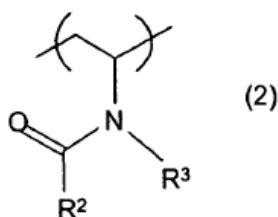
Otras unidades estructurales adecuadas son de manera preferida aquellas, que se derivan de ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS[®]), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (y su anhídrido) así como de las sales de los ácidos precedentemente mencionados, con iones antagonistas mono- o bivalentes. De manera preferida, como iones antagonistas se usan los de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, amonio, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio o tetraalquilamonio, en donde los sustituyentes alquilo de las aminas, independientemente unos de otros, representan unos radicales alquilo de C₁ a C₂₂, que pueden estar ocupados con 0 hasta 3 grupos hidroxialquilo, cuya longitud de la cadena de alquilo puede variar dentro de un intervalo de C₂ a C₁₀. Adicionalmente, pueden encontrar uso también unos compuestos de amonio etoxilados de una a tres veces, con diverso grado de etoxilación. Otros iones antagonistas preferidos son iones de pirrolidinio, iones de piperidinio e iones de hexametiliminio. Como iones antagonistas se prefieren especialmente los de sodio y amonio. El grado de neutralización de la fracción molar de los ácidos descritos precedentemente puede desviarse también de un 100 %. Son apropiados todos los grados de neutralización comprendidos entre 0 y 100 %, y es especialmente preferido el intervalo comprendido entre 70 y 100 %. Por lo demás, como monómeros adecuados entran en cuestión los ésteres del ácido acrílico o respectivamente metacrílico con alcoholes alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos con un número de carbonos de C₁ a C₂₂. Otros monómeros adecuados son 2- y 4-vinil-piridina, acetato de vinilo, éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y DADMAC.

La proporción de tales otras unidades estructurales es, por ejemplo, de 1 a 99, de manera preferida de 10 a 80, en particular de 20 a 70 y especialmente de 40 a 60 % en moles.

En una forma de realización, las unidades estructurales de la fórmula (1) y las otras unidades estructurales se complementan hasta llegar a 100 % en moles.

En otra forma de realización preferida del invento, se utilizan unos copolímeros, que contienen

- A) de 1 a 99 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1) y
- B) de 1 a 99 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2)



en la que R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, o, mediando inclusión del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo, forman un anillo de 5, 6 o 7 átomos en el anillo.

Como ejemplos se han de mencionar en este caso, entre otros compuestos, N-vinilformamida (NVF), N-vinilmetilformamida, N-vinilmetilacetamida (VIMA), N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona (NVP), 5-metil-N-vinilpirrolidina, N-vinilvalerolactama, y N-vinilcaprolactama. En una forma de realización preferida del invento, las unidades estructurales de la fórmula (2) se derivan de N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida, vinilpirrolidona y vinilcaprolactama.

Las cantidades preferidas de las unidades estructurales de la fórmula (2) se sitúan entre 2 y 99, de manera preferida entre 5 y 95, en particular entre 20 y 80 y especialmente entre 40 y 60 % en moles.

En una forma de realización, las unidades estructurales de la fórmula (1) y las unidades estructurales de la fórmula (2) se complementan hasta llegar a 100 % en moles.

En otra forma preferida de realización del invento, se utilizan unos copolímeros, que se derivan

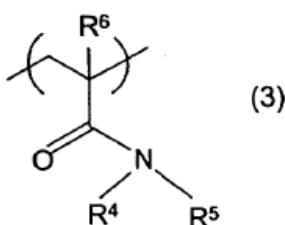
- 5 A) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1),
 B) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2), y
 C) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales, que proceden de uno o varios de los otros monómeros ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o de su anhídrido, así como de las sales de los ácidos mencionados con iones antagonistas mono- y bivalentes, así como de 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y DADMAC.

10 En una forma de realización, los copolímeros contienen de 20 a 79 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1), de 20 a 79 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2) y de 1 a 40 % en moles de los otros monómeros mencionados.

- 15 En una forma de realización, las unidades estructurales de las fórmulas (1), (2) y los mencionados monómeros adicionales se complementan hasta llegar a 100 % en moles.

En otra forma de realización preferida del invento, se utilizan unos copolímeros, que se derivan

- 20 A) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1),
 B) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2), y
 C) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (3)



- 25 en la que R^4 y R^5 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo de C_1-C_6 o cicloalquilo de C_1-C_6 , o mediando inclusión del átomo de nitrógeno forman un anillo con 5, 6 o 7 átomos en el anillo, y R^6 significa hidrógeno o alquilo de C_1-C_6 , y en la que las unidades estructurales A), B) y C) se complementan hasta llegar a 100 % en moles.

- 30 Las cantidades preferidas de las unidades estructurales de la fórmula (3) se sitúan entre 2 y 99, de manera preferida entre 5 y 95, en particular entre 20 y 80 y especialmente entre 40 y 60 % en moles.

- 35 En una forma de realización, las unidades estructurales de las fórmulas (1), (2) y (3) se complementan hasta llegar a 100 % en moles.

R^2/R^3 y R^4/R^5 contienen de manera preferida en cada caso conjuntamente por lo menos 1, en particular por lo menos 2 átomos de carbono.

- 40 Las unidades estructurales de la fórmula (3) se derivan de manera preferida de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamidas, N,N-dialquil(met)acrilamidas, 2-dimetilamino-metacrilato, N-acriloilpirrolidina, N-acriloilmorfolina y N-acriloilpiperidina.

- 45 La preparación de los polímeros, que se deben de utilizar conforme al invento, se efectúa mediante una polimerización por radicales de los monómeros mediando utilización de un adecuado agente iniciador de radicales, a unas temperaturas comprendidas entre 50 y 150 °C. El peso molecular de estos polímeros puede moverse dentro del intervalo comprendido entre 1.000 y 10⁶ g/mol, pero se prefieren unos pesos moleculares situados entre 1.000 y 40.000 g/mol.

- 50 Como disolvente alcohólico se adecuan mono- o dialcoholes solubles en agua, tales como p.ej. propanoles, butanoles, etilenglicol, así como monoalcoholes oxetilados, tales como butilglicol, isobutilglicol y butildiglicol. Después de la polimerización se forman en general unas soluciones transparentes.

- 55 Los polímeros se pueden emplear a solas o en combinación con otros conocidos agentes inhibidores de hidratos de gases. Por lo general, al sistema que tiende a la formación de hidratos se le añadirá una cantidad tal del agente inhibidor de hidratos de gases conforme al invento que se obtenga una inhibición suficiente en las condiciones establecidas de presión y temperatura. Los agentes inhibidores de hidratos de gases conformes al invento se utilizan por lo general en unas proporciones comprendidas entre 0,01 y 2 % en peso (referidas al peso de la fase acuosa),

que corresponden a 100 - 20.000 ppm, de manera preferida de 0,02 a 1 % en peso. Si los agentes inhibidores de hidratos de gases conformes al invento se utilizan en mezcla con otros agentes inhibidores de hidratos de gases, entonces la concentración de la mezcla en la fase acuosa es de 0,01 a 2 o respectivamente de 0,02 a 1 % en peso.

5 **Ejemplos:**

Prescripción general de síntesis para la preparación de los polímeros:

10 En un matraz provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro interno y un sistema para la introducción de nitrógeno, los monómeros y el agente regulador del peso molecular se disponen previamente en el seno de disolventes mediando introducción de nitrógeno, en las partes en peso indicadas en la siguiente Tabla. Luego, la temperatura se lleva a 80 °C mediando agitación, y en el transcurso de una hora se añade dosificadamente una solución del agente iniciador. Se sigue agitando todavía durante 3 horas a esta temperatura y luego se enfría a la temperatura ambiente. Los polímeros así obtenidos contenían los monómeros A, B y C en las mismas relaciones ponderales, en las que los monómeros habían sido dispuestos previamente.

| | | N° del Ejemplo | | | | | | | | | |
|------------------|--|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Monómero A | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Poliglicol 1 | - | - | - | 140 | - | - | - | 166 | - | - |
| | Poliglicol 2 | - | 171 | - | - | - | 183 | - | - | 154 | - |
| | Poliglicol 3 | 197 | - | - | - | 177 | - | - | - | - | 187 |
| | Poliglicol 4 | - | - | 180 | - | - | - | 168 | - | - | - |
| Monómero B | N-Vinilcaprolactama | 9,11 | 31,7 | 25,1 | 57,7 | 37,9 | 17,0 | 35,2 | 33,0 | 42,9 | 19,5 |
| | Sal de Na del ácido vinilsulfónico | - | - | - | - | 2,30 | 3,18 | - | - | - | - |
| Monómero C | Sal de Na del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico | - | - | - | - | - | - | 1,40 | - | 4,70 | - |
| Agente iniciador | AMBN | 2,52 | 4,40 | 2,60 | 7,68 | 3,56 | 3,76 | 2,50 | 6,83 | 5,13 | 2,24 |
| Agente regulador | Dodecanotiol | 1,26 | 2,19 | 1,30 | 3,84 | 1,79 | 1,88 | 1,25 | 3,42 | 2,56 | 1,12 |
| | Isopropanol | 314 | - | - | - | - | 314 | 314 | 314 | - | - |
| Disolvente | Monoetilenglicol | - | 314 | 314 | 314 | 314 | - | - | - | 314 | 314 |
| | M _w del polímero obtenido | 41.000 | 17.100 | 13.500 | 21.000 | 20.500 | 16.900 | 18.900 | 17.700 | 11.300 | 19.000 |

| | N° del Ejemplo | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Monómero A | Poliglicol 1 | - | - | - | 150 | - | - | - | 172 | - | - |
| | Poliglicol 5 | - | 104 | - | - | 110 | - | - | - | 89 | - |
| | Poliglicol 6 | 199 | - | - | - | 182 | - | - | - | - | 199 |
| | Poliglicol 7 | - | - | 198 | - | - | - | 192 | - | - | - |
| Monómero B | N-Vinilpirrolidona | 7,36 | 22,7 | 10,2 | 47,6 | 20,2 | 12,0 | 14,9 | 27,3 | 38,8 | 7,4 |
| | Sal de Na del ácido vinilfosfónico | - | - | - | - | 2,36 | 21,0 | - | - | - | - |
| Monómero C | Sal de Na del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico | - | - | - | - | - | - | 1,02 | - | 8,00 | - |
| | AMBN | 2,54 | 3,91 | 1,32 | 8,23 | 3,66 | 3,25 | 1,75 | 7,08 | 5,36 | 2,54 |
| Agente iniciador | Dodecanotiol | 1,27 | 1,96 | 0,66 | 4,11 | 1,83 | 1,62 | 0,88 | 3,54 | 2,68 | 1,27 |
| Disolvente | Isopropanol | 314 | - | - | - | - | 314 | 314 | 314 | - | - |
| | Mono(etilenglicol) | - | 314 | 314 | 314 | 314 | - | - | - | 314 | 314 |
| | M _w del polímero obtenido | 40.400 | 17.500 | 31.100 | 23.500 | 25.000 | 20.600 | 21.500 | 18.900 | 15.900 | 22.800 |

ES 2 402 707 T3

Composición del monómero A:

| | | |
|----|--------------|--|
| 5 | Poliglicol 1 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 2$, $y = 3-4$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 350 g/mol |
| 10 | Poliglicol 2 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 2$, $y = 12-13$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 750 g/mol |
| 15 | Poliglicol 3 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 2$, $y = 17-19$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 1.000 g/mol |
| 20 | Poliglicol 4 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 2$, $y = 40-42$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 2.000 g/mol |
| 25 | Poliglicol 5 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 5$, $y = 3$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 510 g/mol |
| 30 | Poliglicol 6 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x + y = 20$; (A-O) y (B-O) corresponden a una mezcla aleatoria 80:20 de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) : [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, masa molecular aproximadamente 1.000 g/mol |
| 30 | Poliglicol 7 | Poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 20$, $y = 70$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aproximadamente 4.300 g/mol |

AMBN = 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

Resultados de los ensayos

Para la investigación del efecto inhibitor de los polímeros se utilizó un autoclave de acero con sistema de agitación con un sistema de regulación de la temperatura, registradores de la presión y del momento de torsión con un volumen interno de 450 ml. Para las investigaciones acerca de la inhibición cinética se rellenó el autoclave con agua destilada y con un gas en la relación de volúmenes de 40:60, para las investigaciones de la inhibición de la aglomeración se añadió adicionalmente una fase de un material condensado. La presión inicial del gas natural fue, para la evaluación de los agentes inhibidores cinéticos, de 40 bares (4 MPa) o respectivamente para la evaluación del agente anti-aglomerante de 65 bares (6,5 MPa) .

10 Composición del gas natural utilizado:
metano 77,1 %, etano 13,6 %, propano 3,7 %, butano 1,0 %, pentano 0,3 %, dióxido de carbono 2,6 %, nitrógeno 1,7%.

15 Partiendo de una temperatura inicial de 20°C, en el transcurso de 3 h se enfrió a 4 °C. En tal caso se observó en primer lugar una disminución de la presión, dependiendo de la compresión térmica del gas, hasta de aproximadamente 36 bares (3,6 MPa) (agentes inhibidores cinéticos) o respectivamente 60 bares (6 MPa) (agentes antiaglomerantes), lo que corresponde a un subenfriamiento de 9 °C o respectivamente de 14,5 °C. Si durante el período de tiempo de subenfriamiento aparece la formación de núcleos de hidratos de gases, entonces se disminuye la presión medida, pudiéndose observar un aumento del momento de torsión medido y un ligero aumento de la temperatura. Un crecimiento ulterior y una aglomeración creciente de los núcleos de hidratos conducen, sin ningún agente inhibitor, rápidamente a otro aumento del momento de torsión.

25 Como medida para el efecto inhibitor del polímero se usa el período de tiempo que transcurre desde la consecución de la temperatura mínima de 4 °C hasta la primera absorción de gas (T_{ind}) o respectivamente el período de tiempo que transcurre hasta llegar al aumento del momento de torsión (T_{ag}). Unos largos períodos de tiempo de inducción apuntan a la existencia de un efecto como agente inhibitor cinético. El momento de torsión medido en el autoclave sirve por el contrario como una magnitud para la aglomeración de los cristales de hidratos. En el caso de un agente antiaglomerante bien eficaz, el momento de torsión, que se constituye después de la formación de hidratos de gases, disminuye manifiestamente en comparación con el valor a ciegas. En el caso ideal se forman en la fase del material condensado unos finos cristales de hidratos a modo de nieve, los cuales no se conglomeran y por consiguiente no conducen a la obstrucción de las instalaciones que sirven para el transporte de los gases y para el acarreo de los gases.

Como sustancias comparativas del estado de la técnica se aprovecharon los siguientes productos:

- 35 1. Copolímero C del Ejemplo 1 del documento EP0896123 = Comparación 1
- 2. Ejemplo 6 del documento EP1339947 = Comparación 2

Tabla 1: Inhibición cinética

| Ejemplo de polímero | Dosificación (ppm) | T_{ind} (h) |
|---------------------|--------------------|---------------|
| Valor a ciegas | - | 0 |
| 1 | 3.000 | 5,9 |
| 2 | 3.000 | 12,2 |
| 3 | 3.000 | 16,7 |
| 4 | 3.000 | 10,2 |
| 5 | 3.000 | 10,3 |
| 6 | 3.000 | 14,5 |
| 7 | 3.000 | 8,5 |
| 8 | 3.000 | 10,0 |
| 9 | 3.000 | 11,2 |
| 10 | 3.000 | 10,9 |
| 11 | 3.000 | 5,7 |
| 13 | 3.000 | 15,3 |
| 14 | 3.000 | 9,5 |
| 15 | 3.000 | 5,6 |
| 17 | 3.000 | 7,2 |
| 18 | 3.000 | 7,6 |
| 20 | 3.000 | 5,4 |
| 21 | 3.000 | 6,4 |
| Comparación 1 | 3.000 | 0,5 |
| Comparación 2 | 3.000 | 1,5 |
| Comparación 3 | 5.000 | 2,0 |
| Comparación 4 | 5.000 | 6,3 |

40 Tal como se puede reconocer a partir de los anteriores resultados de los ensayos, los productos conformes al invento actúan como agentes inhibidores cinéticos de hidratos de gases, y muestran un manifiesto mejoramiento en comparación con el estado de la técnica.

Tabla 2: Efecto como agente antiaglomerante

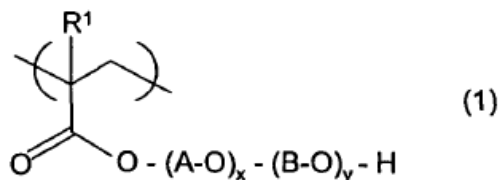
| Ejemplo de polímero | Dosificación (ppm) | T _{ind} (h) | M _{max} (Ncm) |
|---------------------|--------------------|----------------------|------------------------|
| Valor a ciegas | - | 0,1 | 15,6 |
| 12 | 3.000 | 6,8 | 2,1 |
| 16 | 3.000 | 7,8 | 1,9 |
| 19 | 3.000 | 9,1 | 1,7 |
| Comparación 1 | 3.000 | 0,2 | 10,5 |
| Comparación 2 | 3.000 | 0,3 | 6,7 |
| Comparación 1 | 5.000 | 0,3 | 10,3 |
| Comparación 2 | 5.000 | 2,5 | 5,9 |

- 5 Tal como puede observarse a partir de estos Ejemplos, los momentos de torsión medidos se habían reducido grandemente en comparación con el valor a ciegas, a pesar de la formación de hidratos de gases. Esto habla a favor de un manifiesto efecto inhibitor de los aglomerados, que presentan los productos conformes al invento. Sorprendentemente, los productos tenían en las condiciones de los ensayos adicionalmente también un manifiesto efecto como agentes inhibidores cinéticos.

10

REIVINDICACIONES

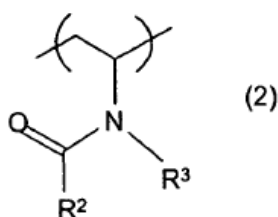
1. Utilización de unos polímeros, que contienen entre 1 y 100 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1)



5 en la que
R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆,
A significa unos grupos alquileo de C₂-C₄ y
 10 **B** significa unos grupos alquileo de C₂-C₄, con la condición de que **A** ha de ser diferente de **B**, y
x, y significan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 - 100,
 en unas proporciones de 0,01 a 2 % en peso, referidas a la fase acuosa, como agentes inhibidores de hidratos de gases, en una mezcla, que tiende a la formación de hidratos, a base de un gas, agua y eventualmente un material condensado.

15 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los polímeros contienen

- A) de 1 a 99 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1) y
 B) de 1 a 99 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2)

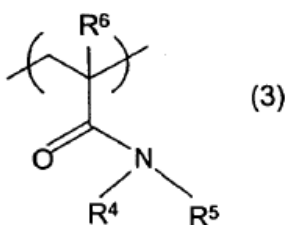


20 en la que **R²** y **R³** significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, o mediando inclusión del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo forman un anillo de 5, 6 o 7 átomos en el anillo.

25 3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, en la que las unidades estructurales de la fórmula (2) se derivan de N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2 y/o 3, en la que los polímeros contienen

- 30 A) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1),
 B) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2), y
 C) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (3)

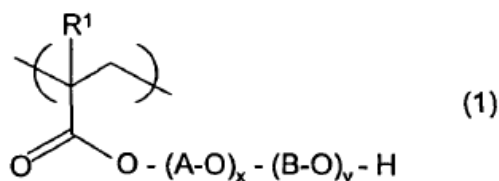


35 en la que **R⁴** y **R⁵** significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo de C₁-C₆ o cicloalquilo de C₁-C₆, y **R⁶** significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, o, mediando inclusión del átomo de nitrógeno, forman un anillo con 5, 6 o 7 átomos en el anillo.

40 5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en la que las proporciones de las unidades estructurales A), B) o C) se sitúan entre 10 y 80 % en moles.

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 2 hasta 5, en la que **R²/R³** contienen en común por lo menos 2 átomos de carbono.

7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 hasta 6, en la que R^4/R^5 contienen en común por lo menos 2 átomos de carbono.
- 5 8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 hasta 7, en la que las unidades estructurales de la fórmula (3) se derivan de (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamidas, N,N-dialquil(met)acrilamidas, 2-dimetilamino-metacrilato, N-acriloilpirrolidina, N-acriloilmorfolina y N-acriloilpiperidina.
- 10 9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en la que el peso molecular M_w de los polímeros se sitúa en el intervalo comprendido entre 1.000 y 10^6 g/mol.
10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, habiéndose preparado la unidad estructural de la fórmula (1) mediante catálisis con DMC.
- 15 11. Utilización de acuerdo con las reivindicaciones 1, 9 y/o 10, en la que los polímeros contienen
 A) de 1 a 99 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1) y
 B) de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales, que se derivan de uno o varios de los monómeros, escogidos entre el conjunto formado por ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o su anhídrido, así como por las sales de los ácidos precedentemente mencionados con iones antagonistas mono- o bivalentes, así como por 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y DADMAC.
- 20 12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, 3, 9 y/o 10 en la que los polímeros contienen
 A) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1),
 B) de 1 a 98 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (2), y
 C) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales, que se derivan de uno o varios de los monómeros, escogidos entre el conjunto formado por ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o su anhídrido, así como por las sales de los ácidos precedentemente mencionados con iones antagonistas mono- o bivalentes, así como por 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y DADMAC.
- 25 13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, en la que en el polímero están contenidos de 20 a 80 % en moles de las unidades estructurales A) y de 20 a 80 % en moles de las unidades estructurales B).
- 30 14. Utilización de acuerdo con la reivindicación 12, en la que en el polímero están contenidos de 20 a 80 % en moles de las unidades estructurales de A) y de 20 a 80 % en moles de las unidades estructurales B) y de 5 a 90 % en moles de las unidades estructurales C).
- 40 15. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en la que **A** es un grupo propileno, **B** es un grupo etileno, **x** es un número de 1 a 5 e **y** es un número de 3 a 40.
- 45 16. Procedimiento para la inhibición de la formación de núcleos, del crecimiento y/o la aglomeración de hidratos de gases, mediante el recurso de que a una mezcla de múltiples fases, que tiende a la formación de hidratos, y que se compone de agua, un gas y eventualmente un material condensado, o a un líquido para el barrido de pozos de perforación, que tiende a la formación de hidratos de gases, se le añade de 0,01 a 2 % en peso, referido a la fase acuosa, de un agente inhibidor, que contiene unos polímeros, que contienen entre 1 y 100 % en moles de las unidades estructurales de la fórmula (1),
- 50



- 55 en la que
R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆,
A significa unos grupos alquilenos de C₂-C₄ y
B significa unos grupos alquilenos de C₂-C₄, con la condición de que **A** ha de ser diferente de **B**, y
x, y significan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 - 100.