

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 830**

51 Int. Cl.:

**C02F 5/10** (2006.01)

**C09K 8/528** (2006.01)

**C11D 3/00** (2006.01)

**C23F 14/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06847765 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 1976805**

54 Título: **Biodegradabilidad mejorada de formulaciones antiincrustantes**

30 Prioridad:

**22.12.2005 US 753901 P**

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

**21.11.2013**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)  
PORKKALANKATU 3  
00180 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:

**MORTIMER, DAVID A.;  
JACKSON, ROBERT J. y  
HUANG, SUN-YI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 430 830 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**

Biodegradabilidad mejorada de formulaciones antiincrustantes

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a antiincrustantes que tienen biodegradabilidad mejorada. Tales antiincrustantes son útiles en una diversidad de aplicaciones, que incluyen la prevención de incrustaciones en agua hirviente y agua de refrigeración, desalinización, control de estruvita y aplicaciones en campos de petróleo.

Descripción de la Técnica Afín

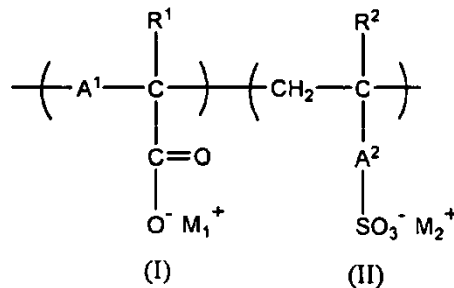
10 La biodegradabilidad de los agentes antiincrustantes utilizados en la industria del petróleo y el gas es de particular importancia. Véase, v.g., S. Lewis y M. Szymanski, "Environmentally Acceptable Fluid-Loss Alternatives for Use in North Sea", otoño 2004, SPE ATCE y (Resumen). Por ejemplo, Noruega favorece claramente el uso de productos antiincrustantes para las aplicaciones en los pozos de petróleo del Mar del Norte que tienen una biodegradabilidad relativamente alta en el agua marina. Se conocen diversos protocolos de test para determinación de la biodegradabilidad, con inclusión del método de test conocido como "Marine BODIS." De acuerdo con las "OSPAR Guidelines for Completing the Harmonised Offshore Chemical Notification Format (HOCNF) (Reference number: 2005-13), las sustancias para las cuales no se dispone de datos en cuanto a biodegradación deben testarse de acuerdo con los métodos de test estándar para biodegradabilidad: OECD Guidelines for Testing of Chemicals, 1992, 306, o cualquiera de los cuatro protocolos publicados en el informe: "Biodegradability of chemicals in sea water. Resultados de un test de anillo realizado por OSPARCOM, fueron publicados por Elf Akvamiljö, septiembre de 20 1996." De acuerdo con las Directrices del Reino Unido concernientes a las Directrices de OSPAR, el método Marine BODIS es uno de los métodos de test estándar. La biodegradabilidad es también un problema en una diversidad de aplicaciones industriales aparte de la industria del petróleo y el gas.

25 Se conocen cierto número de agentes antiincrustantes polímeros. Por ejemplo, las Patentes U.S. núms. 3.706.717; 3.879.288 y 4.518.511 dan a conocer polímeros aniónicos y métodos de utilización de los mismos como antiincrustantes. Sin embargo, los polímeros aniónicos dados a conocer tienen una biodegradabilidad relativamente pobre. Véanse también las Patentes U.S. núms. 5.064.563; 5.298.570; y 5.962.401. Los polímeros aniónicos llevan una carga negativa que es neutralizada por contraiones cargados positivamente. El polímero aniónico está considerado generalmente como el ingrediente activo primario en el agente antiincrustante polímero, en tanto que el contraión se considera a menudo como una especie neutra o inactiva. Por esta razón, con anterioridad a la 30 invención descrita a continuación, los contraiones de peso molecular relativamente bajo tales como sodio y potasio se consideraban generalmente deseables a fin de maximizar el contenido de sólidos activos del agente antiincrustante y/o para minimizar costes. Los contraiones orgánicos tales como especies de alquilamonio se consideraban generalmente indeseables debido a que sus pesos moleculares relativamente altos reducían el contenido de sólidos activos del agente antiincrustante, y debido a sus costes relativamente altos en comparación 35 con los contraiones tales como sodio y potasio.

Existe necesidad de agentes antiincrustantes que tengan biodegradabilidad mejorada, así como métodos de mejora de la biodegradabilidad de los agentes antiincrustantes existentes.

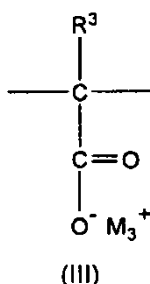
**SUMARIO DE LA INVENCION**

40 Se ha descubierto ahora que la biodegradabilidad de los polímeros aniónicos puede mejorarse reemplazando el contraión metálico con un contraión orgánico. Así, la presente invención proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II):



en donde:

45 A<sup>1</sup> es -CH<sub>2</sub>- o un grupo de la fórmula (III):



A<sup>2</sup> es -CH<sub>2</sub>-, -C(=O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o un enlace;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno individualmente -CH<sub>3</sub> o -H; y

5 al menos uno de M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> son cada uno individualmente un catión orgánico, estando presentes los cationes orgánicos representados por M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> juntos en una cantidad de al menos 5% molar, basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II);

10 en donde los cationes orgánicos representados por M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> se seleccionan cada uno individualmente del grupo constituido por <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>R<sup>4</sup>, <sup>4</sup>NH<sub>2</sub>(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>), <sup>+</sup>NH(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>) y <sup>+</sup>N(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), en donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno individualmente -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>R<sup>8</sup>, donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 10 y R<sup>8</sup> es -H u -OH .

Otra realización proporciona un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a un sistema acuoso que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el sistema acuoso.

15 Otra realización proporciona un método de aumento de la biodegradabilidad de un polímero aniónico, que comprende: seleccionar un polímero aniónico que comprende al menos una unidad recurrente aniónica y al menos un contraión inorgánico, teniendo el polímero aniónico un primer grado de biodegradabilidad; y preparar una versión modificada del polímero aniónico en la cual al menos una porción del contraión inorgánico está reemplazada por un contraión orgánico, teniendo la versión modificada un segundo grado de biodegradabilidad que es mayor que el primer grado de biodegradabilidad.

20 Estas y otras realizaciones se describen con mayor detalle a continuación.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

##### Definiciones

25 Como se utilizan en esta memoria, los términos "polímero", "polímeros", "polimérico" y términos similares se emplean en su sentido ordinario como es entendido por un experto en la técnica, y por tanto pueden utilizarse en esta memoria para hacer referencia a o describir una molécula grande (o grupo o mezcla de tales moléculas) que contiene unidades recurrentes. Los polímeros pueden formarse de diversas maneras, que incluyen la polimerización de monómeros y/o la modificación química de una o más unidades recurrentes de un polímero precursor. Un polímero puede ser un "homopolímero" que comprende unidades recurrentes sustancialmente idénticas formadas por, v.g., polimerización de un monómero particular. Un polímero puede ser también un "copolímero" que comprende 30 dos o más unidades recurrentes diferentes formadas por, v.g., copolimerización de dos o más monómeros diferentes, y/o por modificación química de una o más unidades recurrentes de un polímero precursor. El término "terpolímero" puede utilizarse en esta memoria para hacer referencia a polímeros que contienen tres o más unidades recurrentes diferentes. Un polímero tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 500 o mayor, y por consiguiente puede ser un oligómero.

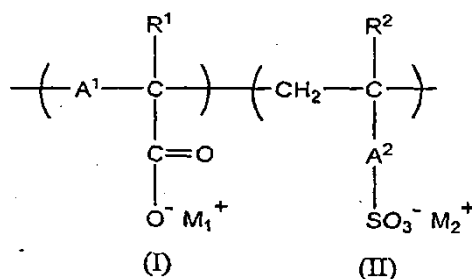
35 Los polímeros "aniónicos" son polímeros que contienen grupos aniónicos o cargados negativamente que están unidos al polímero. Ejemplos de grupos aniónicos incluyen, sin limitación, carboxilato, sulfonato y fosfonato. Los grupos aniónicos están asociados típicamente con cationes o contraiones cargados positivamente. Ejemplos de cationes incluyen H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, y K<sup>+</sup>. En soluciones acuosas, la asociación entre el grupo aniónico y el catión es típicamente una función del pH, de 8na manera comprendida por los expertos en la técnica.

40 Como se utilizan en esta memoria, los términos "antiincrustante", "antiincrustantes", "agente antiincrustaciones", "inhibidor de las incrustaciones" y términos similares se utilizan en su sentido ordinario tal como es entendido por un experto en la técnica, y por consiguiente pueden utilizarse en esta memoria para hacer referencia a o describir compuestos químicos o composiciones que contienen tales compuestos, donde los compuestos, cuando se añaden a un sistema acuoso, reducen la cantidad de incrustación y/o la tasa de formación de incrustaciones en el sistema 45 acuoso, en comparación con un sistema que no contiene el compuesto o composición química añadido. En este contexto, el término "incrustación" se refiere a sustancias insolubles tales como sales insolubles, que incluyen, sin limitación, sales sulfato, carbonato y fosfato tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio,

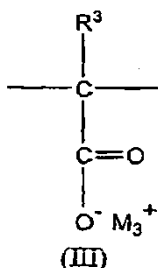
sulfato de bario, sulfato de estroncio, vivianita, y estruvita, que tienen tendencia a formarse en sistemas acuosos tales como agua de calderas, agua de refrigeración, agua marina (v.g., en aplicaciones de plataformas de petróleo), agua salobre, agua de campos de petróleo, agua de plantas de tratamiento urbanas, y agua de plantas de tratamiento industriales.

5 Agentes Antiincrustantes

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II):



En la fórmula (I), A<sup>1</sup> es -CH<sub>2</sub>- o un grupo de la fórmula (III):



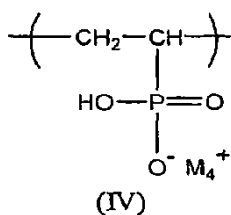
10

En la fórmula (II), A<sup>2</sup> es -CH<sub>2</sub>-, -C(=O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o un enlace. En las fórmulas (I) y (II), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno individualmente -CH<sub>3</sub> o -H, y al menos uno de M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> es un catión orgánico. Las unidades recurrentes de la fórmula (I) y las unidades recurrentes de la fórmula (II) están presentes preferiblemente en una ratio molar comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, más preferiblemente en

15

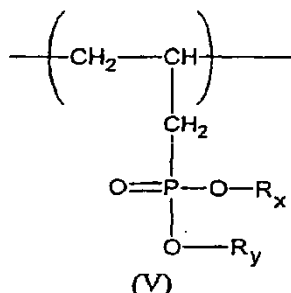
el intervalo que va desde aproximadamente 9:1 a 1:9. En una realización, las unidades recurrentes de la fórmula (I) y las unidades recurrentes de la fórmula (II) están presentes en una ratio molar de aproximadamente 1:1.

Además de las unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), el polímero aniónico puede comprender adicionalmente unidades recurrentes de la fórmula (IV):



20

en donde M<sub>4</sub><sup>+</sup> es H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, o un catión orgánico, o unidades recurrentes de fosfonato de dialquil-alilo de la fórmula (V):



en donde Rx y Ry son C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Un ejemplo de fosfonato de dialquil-alilo es fosfonato de dietil-alilo.

En la fórmula (IV), la ratio molar de las unidades recurrentes de la fórmula (IV) a la suma de las unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II) está comprendida preferiblemente en el intervalo que va desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 1:3. El polímero aniónico tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 500 o mayor, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 50.000. Por ejemplo, los polímeros descritos en los ejemplos que siguen tienen un peso molecular medio ponderal comprendido en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000. El polímero aniónico puede ser lineal, ramificado, o reticulado, y soluble en agua o insoluble en agua. En una realización preferida, el polímero aniónico es soluble en agua.

Ejemplos de cationes orgánicos adecuados incluyen, sin limitación,  ${}^+NB_3R^4$ ,  ${}^+NH_2(R^4)(R^5)$ ,  ${}^+NHM(R^4)(R^6)$  y  ${}^+(R^4)(R^5)(R^6)(R^7)$ , donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son cada uno individualmente  $-C_nH_{2n}R^8$ , donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 10 y en donde  $R^8$  es  $-H$  u  $-OH$ . En algunas realizaciones, uno o más de  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  es un catión orgánico tal como  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , y/o un ion metálico (tal como  $N^+$  o  $K^+$ ) con tal que al menos uno de  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  sea un catión orgánico. En una realización, al menos uno de  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  es un contraión orgánico seleccionado del grupo constituido por  ${}^+NH_3(CH_3)$ ,  ${}^+NH_2(CH_3)_2$ ,  ${}^+NH(CH_3)_3$ ,  ${}^+NH_3(CH_2CH_3)$ ,  ${}^+NH_2(CH_2CH_3)_2$ ,  ${}^+NH(CH_2CH_3)_3$ ,  ${}^+NH_3(CH_2CH_2OH)$ ,  ${}^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ ,  ${}^+NH(CH_2CH_2OH)_3$  y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, en una realización,  $A^2$  es  $-CH_2-$ , o un enlace. En otra realización,  $A'$  es el grupo de la fórmula (III). En otra realización,  $A^1$  es  $-CH_2-$ . En otra realización,  $A^2$  es un enlace. En otra realización, al menos uno de  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es H. En otra realización, el polímero aniónico es una sal orgánica de un copolímero hidrolizado de anhídrido maleico y al menos un comonomero seleccionado del grupo constituido por ácido alil-sulfónico y ácido vinil-sulfónico. En otra realización, el polímero aniónico es una sal orgánica de un copolímero de ácido acrílico y al menos un comonomero seleccionado del grupo constituido por ácido alil-sulfónico y ácido vinil-sulfónico. En otra realización, el polímero aniónico es una sal orgánica de un copolímero hidrolizado de anhídrido maleico, ácido vinil-sulfónico y ácido acrílico. En otra realización, el polímero aniónico es una sal orgánica de un copolímero de ácido itacónico y al menos un comonomero seleccionado del grupo constituido por ácido alil-sulfónico y ácido vinil-sulfónico. Diversas realizaciones específicas se describen en los ejemplos que siguen.

En una realización, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  están presentes juntos en una cantidad que es eficaz para aumentar la biodegradabilidad del polímero aniónico con relación a un polímero aniónico comparable en el cual  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  son cationes inorgánicos. Un aumento en la biodegradabilidad puede medirse de acuerdo con cualquiera de los métodos de test estándar para biodegradabilidad: OECD Guidelines for Testing of Chemicals, 1992, 306, o cualquiera de los cuatro protocolos (conocidos por los expertos en la técnica como "Marine BODIS Test," "OECD Guideline 306 Closed Bottle Test," "Marine CO<sub>2</sub> Headspace Biodegradation Test," y "Marine CO<sub>2</sub> Evolution Test) descritos en el informe "Biodegradability of chemicals in sea water. Resultados de un test de anillo realizado por OSPARCOM, fueron publicados por Elf Akvamiljö, September 1996." Se ha determinado que cada uno de estos métodos de test da resultados comparables. En el supuesto de que se encuentre que los métodos de test dan resultados significativamente diferentes, debe utilizarse el test Marine BODIS para determinar la biodegradabilidad de los agentes antiincrustantes descritos en esta memoria. En una realización, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  están presentes juntos en una cantidad que es eficaz para aumentar la biodegradabilidad del polímero aniónico (con relación a un polímero aniónico comparable en el cual  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  son cationes inorgánicos) en al menos aproximadamente 10%, con preferencia al menos aproximadamente 20%, con más preferencia al menos aproximadamente 30%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 50%, como se determina por Marine BODIS.

En otra realización, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  están presentes juntos en una cantidad que es eficaz para proporcionar al agente antiincrustante un pH de al menos aproximadamente 3, preferiblemente un pH en el intervalo de al menos aproximadamente 3 a aproximadamente 10, y de modo más preferible un pH en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 7.

En diversas realizaciones, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  están presentes juntos en una cantidad de al menos aproximadamente 5% molar, al menos aproximadamente 10% molar, al menos aproximadamente 20% molar, al menos aproximadamente 30% molar, al menos aproximadamente 40% molar, o al menos aproximadamente 50% molar, basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I), (II), y (IV). En una realización, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$  y  $M_3^+$  están presentes juntos en una cantidad de al menos aproximadamente 5% molar, al menos aproximadamente 10% molar, al menos aproximadamente 20% molar, al menos aproximadamente 30% molar, al menos aproximadamente 40% molar, o al menos aproximadamente 50% molar, basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II). La cantidad de cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y/o  $M_4^+$  y el número de moles de unidades recurrentes de las fórmulas (I), (II), (IV) y/o (V) puede determinarse por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) de una manera conocida generalmente por los expertos en la técnica, y/o por conocimiento de las sustancias reaccionantes y las condiciones de reacción utilizadas para fabricar el polímero.

Además de las unidades recurrentes de la fórmula (I) y las unidades recurrentes de la fórmula (II), el polímero aniónico puede comprender opcionalmente además otras unidades recurrentes. Las unidades recurrentes opcionales pueden incluir unidades recurrentes no iónicas tales como acrilamida, metacrilamida, las resultantes de la hidrólisis incompleta de unidades recurrentes de anhídrido maleico, y/o metacrilato de hidroxietilo (HEMA), y/o

unidades recurrentes cargadas tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alil-sulfónico, acrilato de sodio, metacrilato de sodio, alil-sulfonato de sodio, acrilato de potasio, metacrilato de potasio, alil-sulfato de potasio, acrilato de amonio, metacrilato de amonio, y/o alil-sulfonato de amonio. Así pues, el polímero aniónico (y el agente antiincrustante en el cual está incorporado el mismo) puede comprender adicionalmente al menos un catión inorgánico y/o un catión orgánico, tal como amonio, sodio y/o potasio, preferiblemente, los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  y el al menos un catión metálico están presentes en una ratio molar de cationes orgánicos:catión metálico comprendida en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), en donde  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III);  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_3C_2H_4OH$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ;  $M_3^+$  comprende desde aproximadamente 40% molar a aproximadamente 60% molar de  $^+NH_3C_2H_4OH$  y desde aproximadamente 60% molar a aproximadamente 40% molar de  $H^+$ ; y el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, el polímero aniónico está constituido esencialmente por tales unidades de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_3C_2H_4OH$  y aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ . Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero aniónico está comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), en donde  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III);  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  comprende desde aproximadamente 90% molar a aproximadamente 10% molar de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y desde aproximadamente 10% molar a aproximadamente 90% molar de  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ;  $M_3^+$  comprende desde aproximadamente 40% molar a aproximadamente 60% molar de una mezcla de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ , y desde aproximadamente 60% molar a aproximadamente 40% molar de  $H^+$ ; y el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). Preferiblemente, la mezcla de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  comprende desde aproximadamente 90% molar a aproximadamente 10% molar de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y desde aproximadamente 10% a aproximadamente 90% molar de  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ . En una realización preferida, el polímero aniónico está constituido esencialmente por tales unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, la mezcla de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  comprende aproximadamente 80% molar de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y aproximadamente 15% molar de  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ . En una realización preferida, aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  comprende una mezcla de este tipo de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  y aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ . Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero aniónico está comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), en donde  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III);  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ;  $M_3^+$  comprende desde aproximadamente 40% molar a aproximadamente 60% molar de  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  y desde aproximadamente 60% molar a aproximadamente 40% molar de  $H^+$ ; y el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, el polímero aniónico está constituido esencialmente por tales unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  y aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ . Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero aniónico está comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), en donde  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III);  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_3CH_3$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ;  $M_3^+$  comprende desde aproximadamente 40% molar a aproximadamente 60% molar de  $^+NH_3CH_3$  y desde aproximadamente 60% molar a aproximadamente 40% molar de  $H^+$ ; y el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, el polímero aniónico está constituido esencialmente por tales unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, aproximadamente 50% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_3CH_3$  y aproximadamente 50% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ . Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero aniónico está comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Una realización proporciona un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II), en donde  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III);  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_2(CH_3)_2$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ;  $M_3^+$  comprende desde aproximadamente 40% molar a aproximadamente 60% molar de  $^+NH_3CH_3$  y desde aproximadamente 60% molar a aproximadamente 40% molar de  $H^+$ ; y el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es

aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, el polímero aniónico está constituido esencialmente por tales unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II). En una realización preferida, aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_2(CH_3)_2$  y aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ . Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero aniónico está comprendido en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Además del polímero aniónico que comprende unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II) como se ha descrito arriba, el agente antiincrustante puede comprender adicionalmente ingredientes opcionales tales como agua, sales, aceites, agentes tensioactivos, agentes de ajuste del pH (tales como ácidos, bases y tampones), colorantes, modificadores de flujo, etc. El agente antiincrustante puede estar constituido esencialmente por el polímero aniónico, v.g., en forma seca. En una realización, el agente antiincrustante es un agente antiincrustante acuoso, que comprende agua, en cuyo caso el polímero puede combinarse con el agua de diversas maneras, v.g. disuelto, suspendido, dispersado o emulsionado en el agua. La cantidad de agua en los agentes antiincrustantes acuosos puede variar dentro de un amplio intervalo, v.g., un agente antiincrustante acuoso puede comprender desde aproximadamente 20% en peso de polímero aniónico a aproximadamente 80% en peso de polímero aniónico, basado en el peso total del agente antiincrustante acuoso. Los agentes antiincrustantes acuosos pueden prepararse de diversas maneras, v.g., por preparación del polímero aniónico en una solución acuosa.

Un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico puede prepararse de diversas maneras. En una realización, el polímero aniónico se prepara por copolimerización de los comonómeros correspondientes a las unidades recurrentes de la fórmula (I) y (II) (y cualesquiera otros comonómeros opcionales), comprendiendo los comonómeros los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$ . Por ejemplo, el polímero aniónico puede prepararse por copolimerización de vinil-sulfonato de sodio y la sal de dietanolamina de ácido acrílico. En otra realización, un polímero aniónico se prepara en una primera etapa o serie inicial de etapas, después de lo cual se hace reaccionar en una serie segunda o posterior de etapas para formar un polímero aniónico que comprende unidades recurrentes de la fórmula (I) y (II) (y cualesquiera otros comonómeros opcionales). La post-reacción puede implicar neutralización de un grupo ácido con una sal de amina orgánica, reemplazamiento de un contraión inorgánico con un contraión orgánico, y/o post-reacción del polímero para formar una unidad recurrente (v.g., hidrólisis de una unidad recurrente anhídrido maleico para formar una unidad recurrente de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III) y en la cual  $R^1$  y  $R^3$  son  $-H$ ). Los ejemplos 4-8 siguientes ilustran la polimerización de anhídrido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio), seguida por hidrólisis para formar un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) y reemplazamiento del contenido de sodio con diversos contraiones orgánicos para formar agentes antiincrustantes que comprenden polímeros aniónicos que contienen unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II).

#### Métodos de Tratamiento de las Incrustaciones

Los agentes antiincrustantes descritos en esta memoria pueden utilizarse para diversos propósitos, que incluyen el tratamiento de las incrustaciones en sistemas acuosos. En este contexto, los expertos en la técnica comprenderán que "tratamiento de las incrustaciones" tiene un significado amplio y habitual que incluye la utilización de los agentes antiincrustantes para reducir la cantidad de incrustaciones y/o reducir la tasa de formación de incrustaciones en diversos sistemas acuosos, en comparación con sistemas acuosos comparables que no contienen el agente antiincrustante. Así, una realización proporciona un método para el tratamiento de las incrustaciones que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a un sistema acuoso que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el sistema acuoso. Métodos para identificación de sistemas acuosos que precisan tratamiento de las incrustaciones son conocidos por los expertos en la técnica.

Una amplia diversidad de sistemas acuosos pueden ser tratados para reducir las incrustaciones utilizando los métodos descritos en esta memoria. Ejemplos no limitantes de tales sistemas acuosos incluyen agua de calderas; agua de refrigeración; agua marina (v.g., en aplicaciones de plataformas de petróleo), agua salobre, agua de campos de petróleo (v.g. en la superficie y/o en el fondo de la perforación), agua de plantas de tratamiento urbanas, y agua de plantas de tratamiento industriales. La cantidad de agente antiincrustante que es eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en un sistema acuoso particular puede ser determinada por experimentación de rutina a la vista de las orientaciones proporcionadas en esta memoria. La cantidad de agente antiincrustante añadida al sistema acuoso puede variar dentro de un amplio intervalo, dependiendo de la naturaleza del sistema acuoso y del tipo de incrustación. Por ejemplo, la cantidad de agente antiincrustante añadida al sistema acuoso puede estar comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 0,1 parte por millón a aproximadamente 50.000 partes por millón en peso, basadas en la capacidad del sistema acuoso. Diversas clases de incrustación pueden tratarse de acuerdo con los métodos descritos en esta memoria, incluyendo, sin limitación, sales sulfato, carbonato y fosfato tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de estroncio, vivianita ( $Fe_3(PO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ), y estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ). Una realización proporciona un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a agua de calderas que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las

incrustaciones en el agua de calderas. En una realización, la incrustación en agua de calderas comprende un fosfato de calcio.

5 Otra realización proporciona un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a agua de refrigeración que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el agua de refrigeración. Por ejemplo, el agente antiincrustante puede añadirse al agua utilizada en una torre de refrigeración. En una realización, la incrustación del agua de refrigeración comprende un carbonato de calcio.

10 Otra realización proporciona un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a al menos una de agua salobre y agua marina que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el agua salobre y/o agua marina. Por ejemplo, el agente antiincrustante puede añadirse al agua de proceso de una planta de desalinización. En una realización, la incrustación del agua salobre y/o agua marina comprende un carbonato de calcio.

15 Otra realización proporciona un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a agua de un campo de petróleo que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el agua del campo de petróleo. Por ejemplo, el agente antiincrustante puede añadirse a agua de proceso en una plataforma petrolífera. El agua del campo de petróleo puede ser agua del fondo de la perforación que se bombea subterráneamente (v.g. para recuperación mejorada del petróleo) y/o puede utilizarse para tratar el agua del campo de petróleo en la superficie.

20 En una realización, la incrustación del agua del campo de petróleo comprende una sal sulfato, v.g., sulfato de bario y/o sulfato de estroncio.

Otra realización proporciona un método para el tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir un agente antiincrustante como se describe en esta memoria a agua de plantas de tratamiento urbanas que precisa tratamiento de las incrustaciones, en una cantidad eficaz para reducir o inhibir las incrustaciones en el agua de la planta de tratamiento urbana. Por ejemplo, el agente antiincrustante puede añadirse al agua de proceso de una planta que trata agua para hacerla adecuada para agua potable urbana, y/o a una planta que trata agua residual urbana. En una realización, la incrustación del agua de la planta de tratamiento urbana comprende un fosfato, v.g., al menos uno de estruvita y vivianita.

#### Métodos para Aumentar la Biodegradabilidad de un Polímero Aniónico

30 Se han desarrollado ahora métodos para mejorar la biodegradabilidad de los polímeros aniónicos que implican el reemplazamiento del contraión inorgánico de un polímero aniónico con un contraión orgánico. Por ejemplo, una realización proporciona un método para aumentar la biodegradabilidad de un polímero aniónico, que comprende: seleccionar un polímero aniónico que comprende al menos una unidad recurrente aniónica y al menos un contraión inorgánico, teniendo el polímero aniónico un primer grado de biodegradabilidad; y preparar una versión modificada del polímero aniónico en la cual al menos una porción del contraión inorgánico está reemplazada por un contraión orgánico, teniendo la versión modificada un segundo grado de biodegradabilidad que es mayor que el primer grado de biodegradabilidad. El segundo grado de biodegradabilidad es con preferencia al menos aproximadamente 10% mayor que el primer grado de biodegradabilidad, de modo más preferible al menos aproximadamente 20% mayor, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 50% mayor. En diversas realizaciones, la versión modificada del polímero aniónico comprende el al menos un contraión orgánico en una cantidad de al menos aproximadamente 5% molar, al menos aproximadamente 10% molar, al menos aproximadamente 20% molar, al menos aproximadamente 30% molar, al menos aproximadamente 40% molar, o al menos aproximadamente 50% molar, basada en moles totales de la al menos una unidad recurrente aniónica. La cantidad del al menos un catión orgánico y el número de moles de la al menos una unidad recurrente aniónica pueden determinarse por espectroscopia NMR de una manera conocida generalmente por los expertos en la técnica, y/o por conocimiento de las sustancias reaccionantes y las condiciones de reacción utilizadas para producir la versión modificada del polímero aniónico.

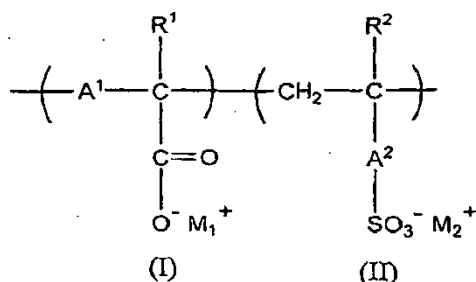
El primer grado de biodegradabilidad y el segundo grado de biodegradabilidad pueden medirse cada uno individualmente de acuerdo con cualquiera de los métodos estándar de test para biodegradabilidad, que incluyen: OECD Guidelines for Testing of Chemicals, 1992, 306, o cualquiera de los cuatro protocolos (conocidos por los expertos en la técnica como "Marine BODIS Test," "OECD Guideline 306 Closed Bottle Test," "Marine CO<sub>2</sub> Headspace Biodegradation Test," y "Marine CO<sub>2</sub> Evolution Test) descritos en el informe "Biodegradability of chemicals in sea water. Resultados de un test de anillo realizado por OSPARCOM, fueron publicados por Elf Akvamiljö, septiembre 1996." Se ha determinado que cada uno de estos métodos de test da resultados comparables. En el supuesto de que se encuentre que los métodos de test dan resultados significativamente diferentes, se utilizará el test Marine BODIS para determinar tanto el primer grado de biodegradabilidad como el segundo grado de biodegradabilidad de los polímeros aniónicos.

El polímero aniónico seleccionado para mejora de la biodegradabilidad comprende al menos un contraión inorgánico, y por tanto puede ser un polímero aniónico, v.g., un polímero aniónico para el cual es deseable mejorar

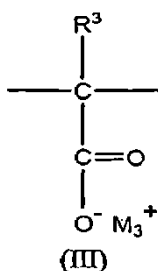


la biodegradabilidad. En una realización, el polímero aniónico seleccionado es un componente de un agente antiincrustante. Por ejemplo, el polímero aniónico seleccionado o la versión del mismo puede ser un componente de un agente antiincrustante disponible comercialmente, tal como un copolímero ácido sulfónico/ácido acrílico que comprende un contraión tal como sodio y/o potasio.

- 5 En una realización, se prepara una versión modificada del polímero aniónico seleccionado en la cual al menos una porción del contraión inorgánico está reemplazada por un contraión orgánico. El contraión orgánico puede seleccionarse del grupo constituido por  $^+NH_3R^4$ ,  $^+NH_2(R^4)(R^5)$ ,  $^+NH(R^4)(R^6)(R^6)$  y  $^+N(R^4)(R^5)(R^6)(R^7)$ , en donde  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son cada uno individualmente  $-C_nH_{2n}R^8$ , y donde  $n$  es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 10 y  $R^8$  es  $-H$  u  $-OH$ . En una realización, la versión modificada del polímero aniónico comprende unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II):



en donde  $A^1$  es  $-CH_2-$  o un grupo de la fórmula (III):



- 15  $A^2$  es  $-CH_2-$ ,  $-C(=O)NHC(CH_3)_2CH_2-$ , o un enlace;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno individualmente  $-CH_3$  o  $-H$ ; y al menos uno de  $M_1^+$ ,  $M_2^+$  y  $M_3^+$  es un catión orgánico. En una realización, la versión modificada del polímero aniónico es cualquiera de los polímeros aniónicos descritos en esta memoria, con inclusión de aquéllos que comprenden una unidad recurrente de la fórmula (IV) o (V). Aparte de las diferencias resultantes del reemplazamiento de los contraiones inorgánicos con contraiones orgánicos, el polímero aniónico seleccionado es típicamente similar a la versión modificada del polímero aniónico. En una realización, la versión modificada del polímero aniónico es sustancialmente idéntica al polímero aniónico seleccionado (aparte de las diferencias resultantes del reemplazamiento de los contraiones inorgánicos con contraiones orgánicos), aunque no precisa ser idéntica. Así pues, las diferencias entre el polímero aniónico seleccionado y la versión modificada del polímero aniónico seleccionado no están limitadas necesariamente a la identidad y el contenido de los contraiones, sino que pueden incluir modificaciones adicionales, particularmente aquéllas que proporcionan eficiencia antiincrustante mejorada.
- 20 La versión modificada del polímero aniónico seleccionado puede prepararse de diversas maneras. En una realización, la versión modificada del polímero aniónico seleccionado se prepara por copolimerización de los comonómeros correspondientes a las unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II) (y cualesquiera otros comonómeros opcionales), comprendiendo los comonómeros los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$ . Por ejemplo, la versión modificada del polímero aniónico seleccionado se puede preparar por copolimerización de vinil-sulfonato de vinilo y la sal de dietanolamina de ácido acrílico. En otra realización, un polímero aniónico (que puede ser similar al polímero aniónico seleccionado) se prepara en una primera etapa o serie inicial de etapas, después de lo cual se somete a post-reacción en una segunda o posterior serie de etapas para formar la versión modificada del polímero aniónico seleccionado, que comprende preferiblemente unidades recurrentes de la fórmula (I) y (II) (y cualesquiera otros comonómeros opcionales). La post-reacción puede implicar neutralización de un grupo ácido con una sal de amina orgánica, reemplazamiento de un contraión inorgánico con un contraión orgánico, y/o post-reacción del polímero para formar una unidad recurrente (v.g., hidrólisis de una unidad recurrente anhídrido maleico para formar una unidad recurrente de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III) y en la cual  $R^1$  y  $R^3$  son  $-H$ ).

- 40 Los ejemplos que siguen ilustran la selección (y preparación) de polímeros aniónicos que comprenden al menos un contraión inorgánico (Ejemplos 2C y 3), y la preparación de versiones modificadas de aquellos polímeros en los cuales al menos una porción de los contraiones inorgánicos están reemplazados por contraiones orgánicos (Ejemplos 4-8). El Ejemplo 9 ilustra el primer grado de biodegradabilidad de los polímeros seleccionados (Ejemplos

2C y 3) y los diversos segundos grados de biodegradabilidad superiores exhibidos por las versiones modificadas (Ejemplos 4-8).

#### EJEMPLOS

5 Los Ejemplos 1-8 describen la preparación de una serie de antiincrustantes que comprenden polímeros aniónicos. El Ejemplo 2C ilustra la preparación de un polímero aniónico de control que comprende un contraión potasio, el Ejemplo 3 ilustra la preparación de un polímero que comprende un contraión amonio, y los Ejemplos 4-8 ilustran la preparación de polímeros que comprenden cationes orgánicos. El Ejemplo 9 muestra la biodegradabilidad de los polímeros aniónicos de los Ejemplos 2-8 con relación a la biodegradabilidad del polímero aniónico de control del Ejemplo 2C como se determina por Marine BODIS, e ilustra la proporción en la cual los contraiones orgánicos mejoran la biodegradabilidad.

#### EJEMPLO 1C (Control)

15 Se prepara un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) como sigue: A un matraz de vidrio adecuado de cuatro bocas provisto de agitador, condensador y termómetro, se añaden 493 gramos (g) de alil-sulfonato de sodio (solución al 25% en agua), 7,3 g de sal tetrasódica del ácido etilendiamina-tetraacético (EDTA) al 40%, y 84 g de anhídrido maleico. La mezcla se calienta y se agita hasta que la temperatura de la solución es 100-105°C y se eliminan por destilación 56 g de agua. Se añaden aproximadamente 20 mililitros (ml) de solución de persulfato de amonio (42%) por medio de una bomba peristáltica a una tasa constante a lo largo de un periodo de 3 horas, mientras se mantiene la temperatura del matraz al 100-105°C. Los contenidos del matraz se mantienen a 100-105°C en condiciones de reflujo durante dos horas más. Se deja enfriar la solución final. La solución resultante

20 contiene aproximadamente 39,5% en peso de un copolímero aproximadamente 1:1 (molar) de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio), un polímero de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  y  $M_3^+$  son cada uno  $H^+$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II).

#### 25 EJEMPLO 2C (Control)

Se prepara una muestra de control de un antiincrustante por reacción de 74,1 gramos (g) del copolímero del Ejemplo 1C con 25,9 g de solución de hidróxido de potasio al 36%. La reacción se lleva a cabo en un vaso de precipitados agitado y la tasa de adición de la solución de hidróxido de potasio se controla para asegurar que la temperatura no excede de aproximadamente 30°C. La solución resultante contiene aproximadamente 35,8% en peso de un polímero de fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  y  $M_3^+$  son cada uno  $K^+$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II).

30

#### EJEMPLO 3 (Control)

35 Se prepara un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) como se describe en el Ejemplo 1C. Se hacen reaccionar aproximadamente 200 g de este copolímero con 32,5 g de amoníaco (densidad relativa 0,91) en un vaso de precipitados agitado en un baño agua/hielo para formar una sal de amonio del copolímero. El amoníaco se añade a una tasa controlada a fin de que la temperatura de la reacción no exceda de aproximadamente 30°C. La solución resultante contiene aproximadamente 37,5% en peso de un polímero de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $NH_4^+$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_4$  y aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). La cantidad de amonio ( $^+NH_4$ ) en el polímero es aproximadamente 9,3% en peso basada en el peso total del polímero.

40

#### EJEMPLO 4

45 Se prepara un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) como se describe en el Ejemplo 1C. Aproximadamente 200 g de este copolímero se hacen reaccionar con 32,2 g de monoetanolamina (90%) en un vaso de precipitados agitado en un baño agua/hielo para formar una sal orgánica de monoetanolamina del copolímero. La monoetanolamina se añade a una tasa controlada de tal modo que la temperatura de la reacción no exceda de aproximadamente 30°C. La solución resultante contiene aproximadamente 46,5% en peso de un polímero de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_3C_2H_4OH$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_3C_2H_4OH$  y aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). La cantidad de  $^+NH_3C_2H_4OH$  (catión orgánico) en el polímero es aproximadamente 26,9% en peso basada en el peso total del polímero, y aproximadamente 80% molar

50

55 basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II).

## EJEMPLO 5

Se prepara un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) como se describe en el Ejemplo 1C. Aproximadamente 200 g de este copolímero se diluyen con aproximadamente 163 g de agua en un vaso de precipitados agitado en un baño agua/hielo. Aproximadamente 65,7 g de trietanolamina (grado comercial que contiene aproximadamente 85% de trietanolamina y aproximadamente 15% de dietanolamina) a una tasa controlada de tal modo que la temperatura de la reacción no exceda aproximadamente de 30°C, para formar una sal orgánica de trietanolamina del copolímero. La solución resultante contiene aproximadamente 33,8% en peso de un polímero de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es una mixtura aproximadamente 85:15 (molar) de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es una mixtura aproximadamente 85:15 (molar) de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  y aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). La cantidad total de  $^+NH(C_2H_4OH)_3$  y  $^+NH_2(C_2H_4OH)_2$  (cationes orgánicos) en el polímero es aproximadamente 45,2% en peso basada en el peso total del polímero, y aproximadamente 70% molar basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II).

## EJEMPLO 8

Se prepara un copolímero de ácido maleico y ácido alil-sulfónico (sal de sodio) como se describe en el Ejemplo 1C. Se hace reaccionar aproximadamente 200 g de este copolímero con 32,4 g de dimetilamina (60%) en un vaso de precipitados agitado en un baño agua/hielo para formar una sal orgánica de dimetilamina del copolímero. Se añade la dimetilamina a una tasa controlada de tal modo que la temperatura de la reacción no exceda de aproximadamente 30°C. La solución resultante contiene aproximadamente 42,4% en peso de un polímero de la fórmula (I) en la cual  $A^1$  es un grupo de la fórmula (III),  $A^2$  es  $-CH_2-$ ;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-H$ ;  $M_1^+$  es  $^+NH_2(CH_3)_2$ ;  $M_2^+$  es  $Na^+$ ; aproximadamente 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+NH_2(CH_3)_2$  y aproximadamente 40% molar de  $M_3^+$  es  $H^+$ ; y en el cual el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es aproximadamente igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II). La cantidad de  $^+NH_2(CH_3)_2$  (catión orgánico) en el polímero es aproximadamente 19,7% en peso basada en el peso total del polímero, y aproximadamente 80% molar basado en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II).

## EJEMPLO 9

La biodegradabilidad de los antiincrustantes de los Ejemplos 2C-8 se determina por el test de biodegradación Marine BODIS utilizando los valores de demanda teórica de oxígeno (ThOD) como se muestran en la Tabla 1. Los test de biodegradación Marine BODIS son realizados por un laboratorio de tests comercial (Opus Plus Limited, Reino Unido) de acuerdo con el protocolo de test descrito en el informe: "Biodegradability of chemicals in sea water. Resultados de un test de anillo realizado por OSPARCOM, fueron publicados por Elf Akvamiljö, septiembre de 1996", al que se hace referencia en las "OSPAR Guidelines for Completing the Harmonised Offshore Chemical Notification Format (HOCNF) (Reference number: 2005-13). El test Marine BODIS implica exponer la sustancia de test a una muestra oxigenada y enriquecida en nutrientes de muestra de agua marina natural y monitorizar la degradación de la sustancia de test por medida del cambio en oxígeno disuelto en la muestra a lo largo del transcurso de 28 días en condiciones controladas. La proporción de biodegradación se calcula dividiendo los valores netos de agotamiento de oxígeno por los valores predichos para 100% de biodegradación (es decir, el producto de la ThOD y la concentración de la sustancia de test).

## EJEMPLO 10

Síntesis de Terpolímero de Sal Vinilsulfonato de Sodio, Anhídrido Maleico y Ácido Acrílico. Una vasija adecuada equipada con agitador mecánico, condensador de reflujo y Bomba de Jeringa Harvard se cargó con 325,7 partes de una solución acuosa al 35% de sal vinilsulfonato de sodio y 1,64 partes de una solución acuosa al 0,1% de hipofosfito de sodio hidratado. La mixtura se calentó a alrededor de 55°C. Se añadieron 29 partes de anhídrido maleico y se mezcló el todo. Una vez completada la disolución, la mixtura se calentó a alrededor de 70°C. La polimerización se inició por adición de 60 partes de solución de persulfato de amonio al 35% con una tasa de flujo de 0,222 ml/min y adición simultánea de 21,3 partes de ácido acrílico con una tasa de flujo de 0,178 ml/min. Una vez completada la adición de ácido acrílico en el transcurso de dos horas, se elevó la temperatura de la mixtura a 100°C por adición continua de solución de persulfato de amonio. Una vez terminada la solución del persulfato de amonio dentro de aproximadamente 4 horas y 30 minutos, y prolongación durante 30 min a esta temperatura, la mixtura se enfrió a la temperatura ambiente. La proporción de sólidos del polímero era 39,2%. Se obtuvo una solución amarillenta uniforme. La conversión era mayor que 99%. La  $C^{13}NMR$  no muestra monómero residual alguno, y se obtuvo la composición química esperada de VSA/MAC/AA (60/20/20 M%). La solución de polímero se diluyó hasta 15% de sólidos en NaCl 1N para dar una viscosidad Brookfield (adaptador UL, 60 rpm a 25°C) para dar 2,61 cps. La fórmula empírica es  $C_{5,2}H_{6,8}S_{1,2}Na_{1,2}$  y el peso molecular es 231,2 g/mol.

Se neutralizó una solución de 185 partes de polímero con 24,5 partes de etanolamina al 90% hasta pH de 6. Se obtuvo un polímero con 41,5% de sólidos. La fórmula empírica es  $C_{7,5}H_{14,9}O_{7,2}N_{1,2}S_{1,2}Na_{1,2}$  y el peso molecular es 301,2 g/mol. La demanda teórica de oxígeno (ThOD) es 0,72.

## EJEMPLO 11

- Síntesis de Copolímero de Sal Vinil-Sulfonato de Sodio y Ácido Acrílico. Una vasija adecuada equipada con agitador mecánico, condensador de reflujo y Bomba de Jeringa Harvard se cargó con 302,1 partes de una solución acuosa al 35% de sal vinilsulfonato de sodio y 7 partes de hipofosfito de sodio hidratado. Una vez completada la disolución, la
- 5 la mixtura se calentó a alrededor de 70°C. Se inició la polimerización por adición de 60 partes de solución de persulfato de amonio al 35% con una tasa de flujo de 0,222 ml/min y adición simultánea de 58,6 partes de ácido acrílico con una tasa de flujo de 0,488 ml/min. Una vez terminada la adición de ácido acrílico en el transcurso de dos horas, la mixtura se calentó a 100°C por adición continua de solución de persulfato de amonio. Una vez completada la
- 10 solución de persulfato de amonio en el transcurso de aproximadamente 4 horas y 30 minutos, y de 30 min adicionales a esta temperatura, la mixtura se enfrió a la temperatura ambiente. Los sólidos del polímero eran 37,97%. Se obtuvo una solución amarillenta uniforme. La conversión era mayor que 99%. La  $C^{13}$ NMR no muestra monómero residual alguno, y se obtuvo la composición química esperada de VSA/AA (50,8/49,2 M%). La solución de polímero se diluyó hasta 15% de sólidos en NaCl 1N para dar una viscosidad Brookfield (adaptador UL, 60 rpm a 25°C) de 2,86 cps. La fórmula empírica es  $C_5H_7O_5S_1Na_1$  y el peso molecular es 200,2 g/mol.
- 15 Se neutralizaron 206,3 partes de solución de polímero con 30,26 partes de etanolamina de 90% a pH 6. Se obtuvo un contenido de sólidos del polímero de 44,6%. La fórmula empírica es  $C_{7,3}H_{15,1}O_{6,2}N_{1,2}S_1Na_1$  y el peso molecular es 330,2 g/mol. La demanda teórica de oxígeno (ThOD) es 0,69.

## EJEMPLO 12

- Síntesis de Copolímero de Sal Alil-Sulfonato de Sodio y Ácido Acrílico. Una vasija adecuada equipada con agitador mecánico, condensador de reflujo y Bomba de Jeringa Harvard se cargó con 390 partes de una solución acuosa al 30% de sal alil-sulfonato de sodio. La solución acuosa se calentó a aproximadamente 70°C. La polimerización se
- 20 inició por adición de 60 partes de solución de persulfato de amonio al 35% con una tasa de flujo de 0,222 ml/min y adición simultánea de 58,6 partes de ácido acrílico con una tasa de flujo de 0,488 ml/min. Una vez completada la adición del ácido acrílico en el transcurso de dos horas, la mixtura se calentó a 100°C por adición continua de
- 25 solución de persulfato de amonio. Una vez terminada la solución de persulfato de amonio en el transcurso de aproximadamente 4 horas y 30 minutos, y después de 30 min adicionales a esta temperatura, se enfrió la mixtura a la temperatura ambiente. El contenido de sólidos del polímero eran 34,8%. Se obtuvo una solución uniforme de color ambarino. La conversión era mayor que 99%. La  $C^{13}$ NMR no muestra contenido residual alguno de monómero, y se obtuvo la composición química esperada de SAS/AA (50/50 M%). La solución de polímero se diluyó hasta 15% de
- 30 sólidos en NaCl 1N para dar una viscosidad Brookfield (adaptador UL, 60 rpm a 25°C) de 2,27 cps. La fórmula empírica es  $C_6H_9O_5S_1Na_1$  y el peso molecular es 216 g/mol.
- Se neutralizaron 180 partes de solución de polímero con 20,2 partes de etanolamina de 90% a pH 6. Se obtuvo un contenido de sólidos del polímero de 40,4%. La fórmula empírica es  $C_{8,0}H_{16,2}O_{6,0}N_{1,2}S_1Na_1$ , y el peso molecular es 278,65 g/mol. La demanda teórica de oxígeno (ThOD) es 0,96.

## EJEMPLO 13

- Síntesis de Terpolímero de Sal Alil-Sulfonato de Sodio; Anhídrido Maleico y Dietil-Éster del Ácido Aliilfosfónico. Una vasija adecuada equipada con agitador mecánico, condensador de reflujo y Bomba de Jeringa Harvard se cargó con 452,3 partes de una solución acuosa al 25% de sal alil-sulfonato de sodio. La solución se calentó a alrededor de
- 40 55°C. Se añadieron 77 partes de anhídrido maleico y se mezcló el todo. Una vez completada la disolución, la mixtura se calentó aproximadamente a reflujo para desprender y recoger 33,2 g de condensado. La mixtura se enfrió luego a alrededor de 80°C. Se cargaron en el reactor 31 partes de éster dietílico del ácido aliilfosfónico. La mixtura se calentó a 100°C y después de ello se inició la polimerización por adición de 76 partes de solución de persulfato de amonio al 20% con una tasa de flujo de 0,253 ml/min. Una vez completada la adición de la solución de persulfato de amonio en el transcurso de aproximadamente 5 horas, y 30 minutos más a esta temperatura, la mixtura se enfrió a la
- 45 temperatura ambiente. Los sólidos del polímero eran 39,0%. Se obtuvo una solución amarillenta clara y cristalina. La conversión era mayor que 99%. La  $C^{13}$ NMR no muestra monómero residual alguno y se obtuvo la composición química esperada de SAS/MAC/DEAP (44,1/45,6/10,2 M%). La solución de polímero se diluyó hasta 15% de sólidos en NaCl 1N para dar una viscosidad Brookfield (adaptador UL, 60 rpm a 25°C) de 1,97 cps. La fórmula empírica es  $C_{7,7}H_{11,1}O_{6,9}S_{0,9}Na_{0,9}P_{0,2}$ , y el peso molecular es 269,6 g/mol.
- 50 Se neutralizaron 200 partes de solución de polímero con 34,6 partes de etanolamina de 90% a pH 6. Se obtuvo un polímero con 46,5% de sólidos. La fórmula empírica es  $C_{11,2}H_{23,5}O_{8,7}N_{1,8}S_{0,9}Na_{0,9}P_{0,2}$  y el peso molecular es 377,2 g/mol. La demanda teórica de oxígeno (ThOD) es 0,97.

- El aumento porcentual en la biodegradabilidad de los antiincrustantes de los Ejemplos 3-8 y 10-13, con relación a la biodegradabilidad del antiincrustante de control del Ejemplo 2C, se muestra en la Tabla 1. La Tabla 1 ilustra las
- 55 mejoras en la biodegradabilidad de los antiincrustantes obtenidos por reemplazamiento de contraiones metálicos (Ejemplo 2C) con contraiones orgánicos (Ejemplos 4-8).

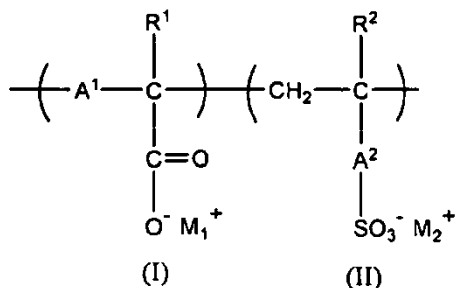
TABLA 1

Ejemplo Núm.	ThOD (mg O <sub>2</sub> /mg)	Aumento Relativo en Biodegradabilidad (Marine BODIS 28 días)
2C	0,56	0
3	0,64	111%
4	0,85	533%
5	1,12	56%
6	0,83	211%
7	1,01	428%
8	1,01	656%
10	0,72	844%
11	0,69	800%
12	0,96	411%
13	0,97	467%

5 Será apreciado por los expertos en la técnica que pueden hacerse diversas omisiones, adiciones y modificaciones de las composiciones y procesos arriba descritos sin desviarse del alcance la invención, y que la totalidad de dichos modificaciones y cambios deben considerarse incluidos dentro del alcance de la invención.

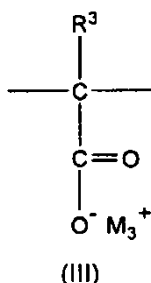
**REIVINDICACIONES**

1. Un agente antiincrustante que comprende un polímero aniónico, comprendiendo el polímero aniónico unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II):



5 en donde:

A<sup>1</sup> es -CH<sub>2</sub>- o un grupo de la fórmula (III):



A<sup>2</sup> es -CH<sub>2</sub>-, -C(=O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o un enlace;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno individualmente -CH<sub>3</sub> o -H; y

10 al menos uno de M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> son cada uno individualmente un catión orgánico, estando presentes los cationes orgánicos representados por M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> juntos en una cantidad de al menos 5% molar, basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II);

15 en donde los cationes orgánicos representados por M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> se seleccionan cada uno individualmente del grupo constituido por <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>R<sup>4</sup>, <sup>4</sup>NH<sub>2</sub>(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>), <sup>+</sup>NH(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>) y <sup>+</sup>N(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), en donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno individualmente -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>R<sup>8</sup>, donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 10 y R<sup>8</sup> es -H u -OH .

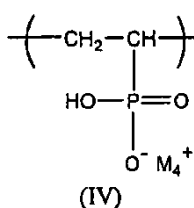
2. El agente antiincrustante de la reivindicación 1, en donde A<sup>1</sup> es el grupo de la fórmula (III).

3. El agente antiincrustante de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que es una sal orgánica de un copolímero hidrolizado de anhídrido maleico y al menos un comonomero seleccionado del grupo constituido por ácido alil-sulfónico y ácido vinil-sulfónico.

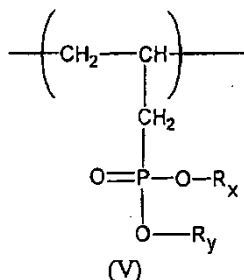
4. El agente antiincrustante de la reivindicación 3, en donde el comonomero es ácido alil-sulfónico.

5. El agente antiincrustante de la reivindicación 1, en donde el polímero aniónico es una sal orgánica de un copolímero de ácido acrílico y al menos un comonomero seleccionado del grupo constituido por ácido alil-sulfónico y ácido vinil-sulfónico.

25 6. El agente antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende adicionalmente unidades recurrentes de la fórmula (IV):



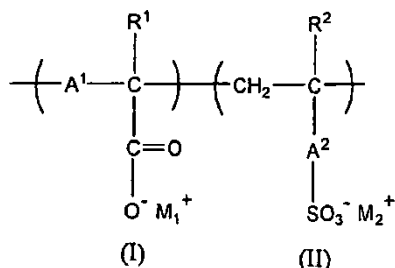
en donde  $M_4^+$  es  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , o un catión orgánico, estando presentes juntos los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  en una cantidad de al menos 5% molar, basada en moles totales de unidades recurrentes de las fórmulas (I), (II), y (IV), o unidades recurrentes de la fórmula (V):



- 5 en donde  $R_x$  y  $R_y$  son C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
7. El agente antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde  $A^2$  es  $-\text{CH}_2-$ .
8. El agente antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  están presentes juntos en una cantidad que es eficaz para proporcionar al agente antiincrustante un pH comprendido en el intervalo de 3 a 10.
- 10 9. El agente antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde los cationes orgánicos representados por  $M_1^+$ ,  $M_2^+$ ,  $M_3^+$  y  $M_4^+$  se seleccionan cada uno individualmente del grupo constituido por  $^+\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$  y  $^+\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .
10. El agente antiincrustante de la reivindicación 1, en donde:
- $A^1$  es un grupo de la fórmula (III):
- 15  $A^2$  es  $-\text{CH}_2-$ ;
- $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $-\text{H}$ ;
- $M_1^+$  es  $^+\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ;
- $M_2^+$  es  $\text{Na}^+$ ;
- 60% molar de  $M_3^+$  es  $^+\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ;
- 20 40% molar  $M_3^+$  es  $\text{H}^+$ ; y
- el número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) es igual al número de moles de unidades recurrentes de la fórmula (II).
11. Un método para tratamiento de las incrustaciones, que comprende añadir al agente antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a un sistema acuoso que precisa tratamiento de las incrustaciones.
- 25 12. El método de la reivindicación 11, que comprende añadir el agente antiincrustante al sistema acuoso en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,1 partes por millón a 50.000 partes por millón, en peso basado en la capacidad del sistema acuoso.
13. El método de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde el sistema acuoso se selecciona del grupo constituido por agua de calderas, agua de refrigeración, agua marina, agua salobre, agua de campos de petróleo, agua de plantas de tratamiento urbanas, y agua de plantas de tratamiento industriales.
- 30 14. El método de la reivindicación 13, en donde el sistema acuoso comprende agua de campos de petróleo.
15. El método de la reivindicación 14, en donde el sistema acuoso comprende uno o más de carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de estroncio, vivianita, y estruvita.
16. Un método para aumentar la biodegradabilidad de un polímero aniónico, que comprende:
- 35 seleccionar un polímero aniónico que comprende al menos una unidad recurrente aniónica y al menos un contraión inorgánico, teniendo el polímero aniónico un primer grado de biodegradabilidad como se determina por el test Marine BODIS; y

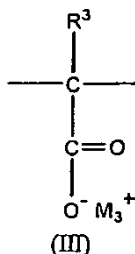
preparar una versión modificada del polímero aniónico en la cual al menos una porción del contraión inorgánico está reemplazada por un contraión orgánico, teniendo la versión modificada un segundo grado de biodegradabilidad que es mayor que el primer grado de biodegradabilidad;

5 en donde la versión modificada del polímero aniónico comprende unidades recurrentes de la fórmula (I) y unidades recurrentes de la fórmula (II):



en donde:

A<sup>1</sup> es -CH<sub>2</sub>- o un grupo de la fórmula (III):



10 A<sup>2</sup> es -CH<sub>2</sub>-, -C(=O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o un enlace;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno individualmente -CH<sub>3</sub> o -H; y

al menos uno de M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> es un catión orgánico;

en donde la versión modificada del polímero aniónico comprende el al menos un contraión orgánico en una cantidad de al menos 5% molar, basada en los moles totales de la al menos una unidad recurrente aniónica; y

15 en donde los cationes orgánicos representados por M<sub>1</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup> y M<sub>3</sub><sup>+</sup> se seleccionan cada uno individualmente del grupo constituido por <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>R<sup>4</sup>, <sup>+</sup>NH<sub>2</sub>(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>), <sup>+</sup>NH(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>) y <sup>+</sup>N(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), en donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno individualmente -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>R<sup>8</sup>, en donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 10 y R<sup>8</sup> es -H u -OH.