

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 498**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/26** (2006.01)

**C09K 8/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011** **E 11717194 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 2576644**

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

30 Prioridad:

**04.06.2010 DE 102010022759**

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

**23.12.2014**

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;**  
**SCHAEFER, CARSTEN y**  
**WÖRNDLE, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 525 498 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, del crecimiento y/o de 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 alcoxilados de ácido (met)acrílico.
- 10 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 en forma de jaula en torno a las correspondientes moléculas del gas. El armazón reticular formado a partir de las moléculas de agua es termodinámicamente inestable y es estabilizado tan sólo mediante la integración de moléculas anfitrionas. Estos compuestos similares al hielo, en dependencia de la presión y de la composición del gas, pueden existir también por encima del punto de congelación del agua (hasta 15 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 del gas natural 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 unas mezclas de alcanos, se somete(n) a unas bajas temperaturas bajo una presión alta. Aquí, la formación de los hidratos de gases, a causa de su insolubilidad y de su estructura cristalina, conduce al bloqueo de las más diferentes instalaciones de transporte, tales como conducciones 25 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 se presenta esto 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 el de 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 el metanol, un glicol o el 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 unas más bajas 40 temperaturas y unas 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 la toxicidad de los alcoholes), problemas logísticos (grandes depósitos de almacenamiento y el 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 cronológicamente la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) o mantienen con un pequeño tamaño y por consiguiente bombeables a los 50 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 o bien impiden en este contexto 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 unas 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 o antiaglomerantes cinéticos. Tienen una importancia especial en este contexto unos polímeros con una cadena principal (en inglés backbone) de carbonos, que en los grupos 60 laterales contienen unas estructuras de amidas tanto cíclicas (radicales de pirrolidona o caprolactama) como también acíclicas.

5 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) que tienen un peso molecular del polímero de  $M_w > 40.000$  D, y en el documento de solicitud de patente internacional WO-93/025798 se describe un procedimiento de este tipo mediante utilización de unos polímeros y/o copolímeros de la vinilpirrolidona con un peso del polímero de  $M_w > 5.000$  hasta  $40.000$  D.

El documento EP-A-0 896 123 divulga unos agentes inhibidores de hidratos de gases que pueden contener unos copolímeros que están constituidos a base de un ácido (met)acrílico alcoxilado [macrómeros] y unos compuestos N-vinílicos cíclicos. En el caso de los macrómeros utilizados se trata de unos puros monoésteres de poli(etilenglicoles) o respectivamente poli(propilenglicoles) de los ácidos (met)acrílicos.

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

15 El documento EP-A-1 339 947 describe la utilización como agentes inhibidores de hidratos de gases de unos polímeros que se basan en unos ésteres de compuestos poli(alcoxilados) que están cerrados en los extremos. Los monómeros conformes al invento que se utilizan no tienen por consiguiente grupos hidroxilo libres situados en los extremos.

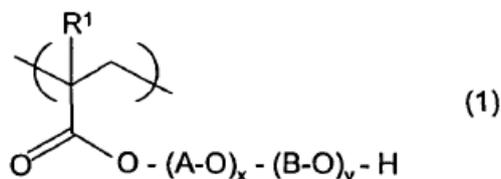
Los aditivos descritos poseen una actividad solamente restringida como agentes inhibidores de hidratos de gases cinéticos y/o como antiaglomerantes, o no son obtenibles en una cantidad suficiente o solamente lo son a altos precios.

20 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 hacia 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.

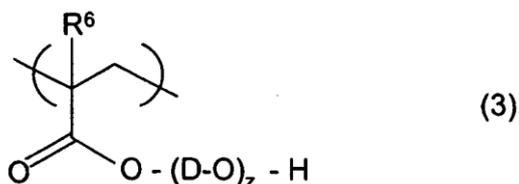
25 Una misión del presente invento fue, por lo tanto, encontrar unos aditivos mejorados que tanto ralenticen la formación de hidratos de gases (agentes inhibidores cinéticos) como también mantengan pequeños y bombeables a los aglomerados de hidratos de gases (agentes antiaglomerantes) con el fin de garantizar de esta manera un amplio espectro de usos con un alto potencial de actividad. Además de esto, los aditivos se deben poder producir de una manera deliberada, con el fin de poder ajustar a medida de los deseos su solubilidad en agua o respectivamente en un aceite en relación con el uso como un agente inhibidor cinético de hidratos de gases o como un agente antiaglomerante. Por lo demás, deberían poder ser reemplazados los agentes inhibidores termodinámicos que se utilizan en el momento actual (metanol y glicoles), que provocan considerables problemas de seguridad y problemas logísticos.

35 Tal como se encontró por fin de manera sorprendente, que unos polímeros, que se basan en derivados de ácidos (met)acrílicos alcoxilados de modo mixto en derivados de ácidos (met)acrílicos alcoxilados de modo uniforme, son adecuados 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 copolímeros, que contienen de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



45 en la que  
 $R^1$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ ,  
 A significa unos grupos alquileo de  $C_2-C_4$  y  
 B significa unos grupos alquileo de  $C_2-C_4$ , 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, así como de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3)

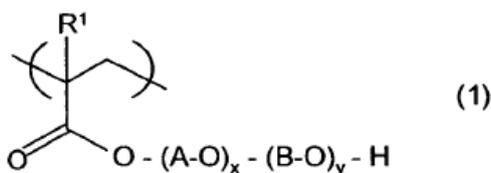


en la que

R<sup>6</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 D significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y

5 z significa un número entero de 1 - 50,  
 en unas proporciones de 0,01 a 2 % en peso, referidas a la fase de agua, como agentes inhibidores de hidratos de gases.

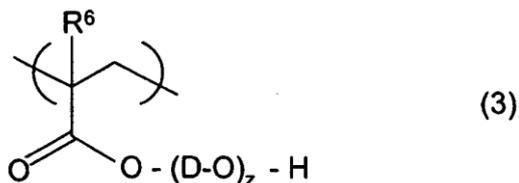
Otro objeto del invento es un procedimiento para la inhibición de la formación de núcleos, el crecimiento y/o la aglomeración de hidratos de gases, mediante el recurso de que a una mezcla de múltiples fases, a base de agua, un gas y eventualmente un material condensado, que tiende a la formación de hidratos, 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 copolímeros, que contienen de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



en la que

R<sup>1</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 A significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 B significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, con la condición de que A ha de ser diferente de B, y

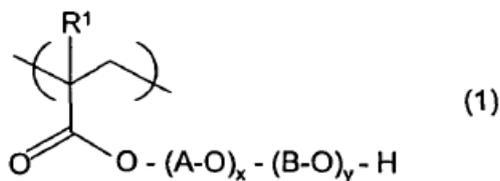
20 x, y significan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 - 100, así como  
 de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3)



en la que

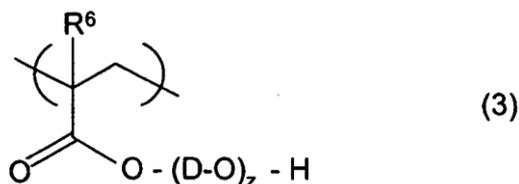
R<sup>6</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 D significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 z significa un número entero de 1 - 50,

25 Otro objeto del invento son unos copolímeros, que contienen de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



en la que

- R<sup>1</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 A significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 B significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, 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, así como  
 5 de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3)



- en la que  
 R<sup>6</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 D significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 10 z significa un número entero de 1 - 50.

Las formas de realización del invento que se describen en lo sucesivo se refieren de igual manera tanto a la utilización como también al procedimiento.

- 15 R<sup>1</sup> representa, en una forma de realización preferida del invento, hidrógeno o metilo.

- A y B representan unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con la condición de que A ha de ser diferente de B. Esto significa que las unidades estructurales de la fórmula (1) pueden estar alcoxiladas con hasta 200 unidades de alcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, pudiéndose tratar o bien de una alcoxilación por bloques con por lo menos dos compuestos seleccionados entre óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, o de una alcoxilación mixta (aleatoria) con por lo  
 20 menos dos compuestos seleccionados entre óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

- 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  
 25 válido que x es = de 1 hasta 5 e y es = de 3 hasta 40.

- En el caso de una alcoxilación mixta aleatoria con OE (acrónimo de óxido de etileno) y OP (acrónimo de óxido de propileno), la relación de los grupos etileno a los grupos 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 R<sup>6</sup> representa, en una forma preferida de realización del invento, hidrógeno o metilo.

El monómero de la fórmula (3) está alcoxilado uniformemente. De manera preferida, en el caso de D se trata de un grupo etileno o propileno. De manera especialmente preferida, en el caso de D se trata de un grupo propileno, siendo válido que z es = de 1 a 50, en particular que z es = de 3-30, especialmente que z es = de 5-10.

- 35 Los copolímeros que se han de utilizar conforme al invento contienen de manera preferida de 5 a 95, en particular de 20 a 80 y especialmente de 40 a 60 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1).

Los copolímeros que se han de utilizar conforme al invento contienen de manera preferida de 5 a 95, en particular de 10 a 80 y de manera especial de 15 a 75 % moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3).

En una forma preferida de realización, las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3) se complementan para dar 100 % en moles.

- 40 Los copolímeros que están basados en unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3) son accesibles mediante la copolimerización de unos derivados alcoxilados de ácido acrílico o metacrílico (en lo sucesivo el concepto de ácido acrílico designa también al ácido metacrílico). Éstos son obtenibles mediante una alcoxilación de un ácido acrílico o de un ácido 2-alquil-acrílico o respectivamente de unos monoésteres de un ácido acrílico de etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (un 2-hidroxi-etil-acrilato, un 2-hidroxi-propil-acrilato o un 2-hidroxi-butil-acrilato) o de unos  
 45 monoésteres de un ácido 2-alquil-acrílico de etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (un 2-hidroxi-etil-2-alquil-acrilato, un 2-hidroxi-propil-2-alquil-acrilato o un 2-hidroxi-butil-2-alquil-acrilato).

De manera especialmente preferida, los derivados alcoxilados de ácido acrílico se preparan mediante una alcoxilación catalizada con DMC del acrilato de 2-hidroxipropilo o del 2-alquil-acrilato de 2-hidroxipropilo, especialmente mediante una alcoxilación catalizada con DMC del 2-metacrilato de 2-hidroxipropilo. La catálisis con DMC permite, al contrario que la tradicional alcoxilación catalizada en condiciones alcalinas, una síntesis muy deliberada de unos monómeros que tienen unas propiedades exactamente definidas, al mismo tiempo que una evitación de productos secundarios indeseados. En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-102006049804 y en el documento de patente de los EE.UU. US-6034208 se enseñan las ventajas de la catálisis con DMC.

En dependencia de las estructuras de las unidades estructurales según las fórmulas (1) y (3), 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.

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 hidratos de gases y actúan como agentes inhibidores cinéticos, o respectivamente pueden reforzar como unos componentes sinérgicos al efecto de otros agentes inhibidores cinéticos.

En el caso de un alto grado de propoxilación o butoxilación, se obtienen unos polímeros más hidrófobos o más 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 de material condensado de la mezcla de múltiples fases.

Junto a las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3), los polímeros conformes al invento, si es que ellos no se componen en 100 % en moles a base de las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3), contienen otras unidades estructurales que son diferentes de las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3). En el caso de estas otras unidades estructurales se trata de aquellas que se derivan de unos monómeros olefinicamente insaturados que contienen O, N, S ó P. De manera preferida, los polímeros contienen unos comonómeros oxigenados, sulfurados o nitrogenados, en particular oxigenados o nitrogenados.

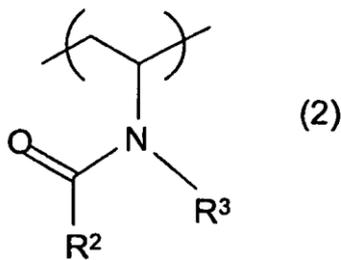
Otras unidades estructurales adecuadas son de manera preferida aquellas, que se derivan del ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS<sup>®</sup>), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (y su anhídrido) así como de las sales de los ácidos precedentemente mencionados con unos iones antagonistas mono- o divalentes. 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 C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>, que pueden estar ocupados con 0 hasta 3 grupos hidroxialquilo, cuya longitud de la cadena de alquilo puede variar dentro de un intervalo de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>. Adicionalmente, pueden encontrar uso también unos compuestos de amonio etoxilados de una a tres veces, con diverso grado de etoxilación. 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 que están 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 unos alcoholes alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos que tienen un número de carbonos de C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Otros monómeros adecuados son la 2- y la 4-vinil-piridina, el acetato de vinilo, el éster glicídílico de ácido metacrílico, el acrilonitrilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el tetrafluoroetileno y un cloruro de dialquildimetilamonio (DADMAC).

La proporción de tales otras unidades estructurales es por ejemplo de 1 a 98, de manera preferida de 10 a 80, en particular de 20 a 60 y en especial de 40 a 60 % en moles.

En una forma preferida de realización las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3) y las otras unidades estructurales se complementan para dar 100 % en moles.

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

- A) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),
- B) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2)



en la que  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ , o mediando inclusión del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo forman un anillo de 5, 6 ó 7 átomos de anillo y de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3).

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

Las proporciones preferidas de unas unidades estructurales de la fórmula (2) están situadas en 2 hasta 97, de manera preferida en 5 hasta 95, en particular en 10 hasta 80 y en especial en 15 hasta 60 % en moles.

En una forma de realización las unidades estructurales de las fórmulas (1) y (3) y las unidades estructurales de fórmula (2) se complementan para dar 100 % en moles.

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

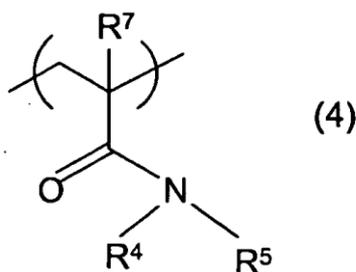
- A) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),
- B) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2),
- C) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3), y
- 20 D) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales, que se derivan de uno o varios de los otros monómeros ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido allilfosfónico, ácido metalilsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o su anhídrido, así como de las sales de los ácidos que se han mencionado en lo que antecede con iones de signo contrario mono- y divalentes, así como de 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, éster glicidílico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoretileno y  
25 DADMAC.

En una forma de realización, los copolímeros contienen de 20 a 59 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1), de 20 a 59 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2), de 20 a 59 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3) y de 1 a 40 % en moles de las mencionadas unidades estructurales que se derivan de los otros monómeros D).

30 En una forma de realización las unidades estructurales de las fórmulas (1), (2), y (3) y de los otros monómeros D) mencionados se complementan para dar 100 % en moles.

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

- A) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),
- B) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2),
- 35 C) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3), y
- D) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (4)



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

- 5 Las proporciones de las unidades estructurales de la fórmula (4) están situadas entre 2 y 96, 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 las fórmulas (1), (2), (3) y (4) se complementan para dar 100 % en moles.

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

Las unidades estructurales de la fórmula (4) se derivan de manera preferida de un ácido (met)acrílico, una (met)acrilamida, unas N-alquil(met)acrilamidas, unas N,N-dialquil(met)acrilamidas, un 2-dimetilamino-metacrilato, N-acriloílpiperidina, N-acriloílmorfolina y N-acriloílpiperidina.

- 15 La preparación de los copolímeros que se han de utilizar conforme al invento se efectúa mediante una polimerización catalizada por radicales de los monómeros, de los que se derivan las unidades estructurales, mediando utilización de un apropiado agente iniciador por radicales a unas temperaturas comprendidas entre 50 y 150 °C. El peso molecular de estos polímeros puede moverse en el intervalo de 1.000 hasta  $10^6$  g/mol, pero se prefieren sin embargo unos pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 40.000 g/mol.

- 20 Como un disolvente alcohólico se adecúan unos mono- o dialcoholes solubles en agua, tales como p.ej. los propanoles, los butanoles, el etilenglicol, así como unos monoalcoholes oxietilados tales como el butilglicol, el isobutilglicol y el butildiglicol. Después de la polimerización se forman por lo general unas soluciones transparentes.

- 25 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 tiene tendencia a la formación de hidratos se le añadirá tanta cantidad del agente inhibidor de hidratos de gases conforme al invento que en las condiciones establecidas de presión y temperatura se obtenga una suficiente inhibición. 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), de modo correspondiente 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 es de 0,01 a 2 o respectivamente de 0,02 a 1 % en peso
- 30 en la fase acuosa.

Ejemplos:

Prescripción general de síntesis para la preparación de los polímeros:

- 35 En un matraz provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro interno y un sistema para la introducción de nitrógeno, se disponen previamente los monómeros (datos en % en moles) y el agente regulador del peso molecular (dodecanotiol, 2,4 % en moles) en un disolvente mediando introducción de nitrógeno. 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 (AMBN, 5 % en moles). Se sigue agitando a esta temperatura todavía durante 3 horas y luego se enfría a la temperatura ambiente. Los polímeros obtenidos de esta manera contenían los monómeros A, B, C y D en las mismas relaciones ponderales en las que se habían dispuesto previamente los monómeros.

		Ejemplo nº Datos en % en moles										
		1	2	3	4	5	6	7 (V)	8 (V)	9 (V)	10 (V)	
Monómeros	Poliglicol 1	25,7	27,2	49,7	0,0	61,1	64,6	66,0	0,0	0,0	65,0	
	Poliglicol 2	31,1	31,3	0,0	34,6	0,0	0,0	0,0	69,1	0,0	14,5	
	Poliglicol 4	26,0	22,8	0,0	16,8	0,0	0,0	0,0	0,0	53,2	0,0	
	Poliglicol 5	0,0	0,0	26,4	0,0	15,3	15,1	0,0	0,0	0,0	18,8	
	N-vinil-caprolactama	17,3	8,4	24,0	33,4	0,0	0,0	34,0	30,9	0,0	0,0	
	N-vinilpirrolidona	0,0	10,3	0,0	15,2	19,3	20,4	0,0	0,0	28,0	20,5	
	Sal de Na del ácido 2-acrilamido-	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	2-metilpropanosulfónico											
	Isopropanol	314	-	-	-	-	314	314	314	314	-	-
	Monoetilenglicol	-	314	314	314	314	-	-	-	-	314	314

	Ejemplo nº											Datos en % en moles										
	11	12	13	14 (V)	15	16 (V)	17 (V)	18	19	20	21	11	12	13	14 (V)	15	16 (V)	17 (V)	18	19	20	21
Poliglicol 1	0,0	29,2	28,8	0,0	0,0	0,0	0,0	50,6	0,0	0,0	28,0											
Poliglicol 2	67,0	40,4	39,9	82,6	25,6	0,0	0,0	0,0	30,7	25,3	34,6											
Poliglicol 3	16,2	13,3	13,1	0,0	3,0	74,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0											
Poliglicol 6	9,8	0,0	0,0	0,0	12,1	0,0	0,0	25,0	0,0	48,9	0,0											
Poliglicol 7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	55,0	0,0	11,3	0,0	20,6											
N-vinil-pirrolidona	15,2	16,0	15,8	15,3	59,3	19,7	45,0	24,4	58,1	25,8	16,8											
Sal de Na del ácido vinilfosfónico	0,0	0,0	1,4	2,1	0,0	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0											
Sal de Na del ácido 2-acrilamido-2- metilpropanosulfónico	1,6	1,1	1,1	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0											
Isopropanol	314	-	-	-	-	314	314	314	-	-	-											
Monoetilenglicol	-	314	314	314	314	-	-	-	314	314	314											

## Composición de los monómeros individuales:

5	Poliglicol 1	Un 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, preparado mediante una alcoxilación catalizada con DMC
	Poliglicol 2	Un poli(alquilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (1), $x = 4-5$ , $y = 9-10$ ; (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, preparado mediante una alcoxilación catalizada con DMC
10	Poliglicol 3	Un poli(etilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (3), $z = 3-4$ ; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 250 g/mol,
	Poliglicol 4	Un poli(propilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (3), $z = 4-5$ ; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 350 g/mol,
15	Poliglicol 5	Un poli(propilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (3), $z = 10-11$ ; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 700 g/mol,
	Poliglicol 6	Un poli(propilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (3), $z = 25-26$ ; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 1.550 g/mol,
20	Poliglicol 7	Un poli(propilenglicol)-monoéster de ácido metacrílico de la fórmula (3), $z = 50-51$ ; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 3.000 g/mol,
25	AMBN = 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	

## Resultados de los ensayos

30 Para la investigación del efecto inhibitor de los polímeros se usó un autoclave de acero provisto de un sistema de agitación con un sistema de control de la temperatura, unos registradores de la presión y del momento de rotación con un volumen interno de 450 ml. Para unas investigaciones acerca de la inhibición cinética, el autoclave se llenó con agua destilada y con un gas en la relación en volumen de 40:60, para unas investigaciones de la inhibición de aglomerados se añadió adicionalmente una fase de material condensado. La presión inicial del gas natural fue de 40 bares para la evaluación de los agentes inhibidores cinéticos o respectivamente de 65 bares para la evaluación de los agentes antiaglomerantes.

## 35 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 %.

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

50 Como medida del efecto inhibitor del polímero se usa el período de tiempo que transcurre desde el alcance de la temperatura mínima de 4 °C hasta la primera absorción de gas ( $T_{ind}$ ). Unos largos períodos de tiempo de inducción apuntan a un efecto como agente inhibitor cinético. El momento de rotación 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 rotación, que se constituye después de la formación de hidratos de gases, se ha disminuido manifiestamente en comparación con el valor a ciegas. En el caso ideal se forman en la fase de material condensado unos finos cristales de hidratos, a modo de nieve, los cuales no se aglomeran 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.

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

1. Copolímero C del Ejemplo 1 del documento EP0896123 = comparación (V) 1
2. Ejemplo 6 del documento EP1339947 = comparación (V) 2

Tabla 1: inhibición cinética

Ejemplo de polímero	Dosificación ppm	T <sub>ind</sub> (h)
Valor a ciegas	-	0
1	3.000	16,2
2	3.000	14,8
3	3.000	15,2
4	3.000	17,6
5	3.000	13,6
6	3.000	13,8
7 (V)	3.000	10,0
8 (V)	3.000	8,5
9 (V)	3.000	0,7
10 (V)	3.000	10,3
11	3.000	12,5
12	3.000	13,1
13	3.000	13,3
14 (V)	3.000	7,4
15	3.000	15,1
16 (V)	3.000	1,0
Comparación 1	3.000	0,5
Comparación 2	3.000	1,5
Comparación 1	5.000	2,0
Comparación 2	5.000	6,3

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

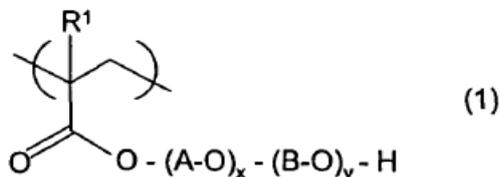
5 Tabla 2: Efecto como antiaglomerantes

Ejemplo de polímero	Dosificación ppm	T <sub>ind</sub> (h)	M <sub>max</sub> (Ncm)
Valor a ciegas	-	0,1	15,6
17 (V)	3.000	1,7	5,5
18	3.000	7,5	2,1
19	3.000	8,1	1,8
20	3.000	6,8	2,5
21	3.000	6,1	2,6
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

10 Tal como se puede observar a partir de estos ejemplos, los momentos de rotación medidos se habían reducido fuertemente en comparación con el valor a ciegas, a pesar de la formación de los hidratos. Esto responde de un manifiesto efecto inhibitor de los aglomerados de los productos conformes al invento. De modo sorprendente, los productos tenían, en las condiciones de los ensayos, adicionalmente también un manifiesto efecto como agentes inhibidores cinéticos.

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de unos copolímeros, que contienen  
 A) de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)

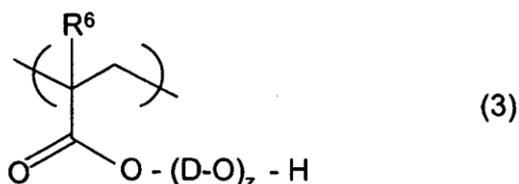


5

en la que

- R<sup>1</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 A significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 B significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, 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, así como  
 B) de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3)

10



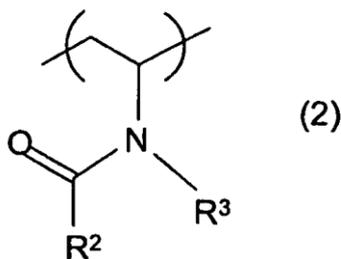
en la que

- R<sup>6</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 D significa unos grupos alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y  
 z significa un número entero de 1 - 50,  
 en unas proporciones de 0,01 a 2 % en peso, referidas a la fase de agua, como agentes inhibidores de hidratos de gases.

15

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los copolímeros contienen  
 A) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)  
 B) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2)

20



25

- en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o mediando inclusión del átomo de nitrógeno y del grupo carbonilo forman un anillo de 5, 6 ó 7 átomos de anillo y  
 C) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3).

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, en donde 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 donde los copolímeros contienen  
 A) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),  
 B) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2),  
 C) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3), y

30

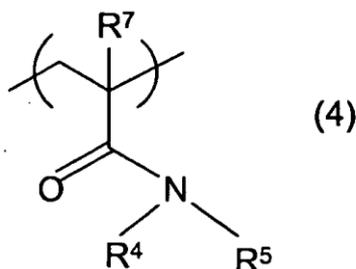
- D) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales, que se derivan de uno o varios de los otros monómeros ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o su anhídrido, así como que proceden de las sales de los ácidos mencionados en lo que antecede con iones de signo contrario mono- y divalentes, así como que se derivan de 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, el éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoretileno y DADMAC.

5

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 2 y/o 3, en donde los copolímeros contienen

- A) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),  
 B) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (2),  
 C) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3), y  
 D) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (4)

10



15

en la que  $R^4$  y  $R^5$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_6$  o cicloalquilo de  $C_1-C_6$ , y  $R^7$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ , o mediando inclusión del átomo de nitrógeno forman un anillo con 5, 6 ó 7 átomos de anillo.

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en donde las proporciones de las unidades estructurales A), B), eventualmente C) o eventualmente D) están situadas en 10 hasta 80 % en moles.

20

7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 2 hasta 6, en donde  $R^2/R^3$  en común contienen por lo menos 2 átomos de carbono.

8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 7, en donde  $R^4/R^5$  en común contienen por lo menos 2 átomos de carbono.

25

9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 hasta 8, en donde las unidades estructurales de la fórmula (4) se derivan de una (met)acrilamida, unas N-alquil(met)acrilamidas, unas N,N-dialquil(met)acrilamidas, un 2-dimetilaminometacrilato, N-acrilóilpirrolidina, N-acrilóilmorfolina y N-acrilóilpiperidina.

10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en donde el peso molecular de los copolímeros está situado en el intervalo de 1.000 a  $10^6$  g/mol.

11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en donde la unidad estructural de la fórmula (1), la unidad estructural de la fórmula (3), o ambas unidades, se preparan mediante una catálisis con DMC.

30

12. Utilización de acuerdo con las reivindicaciones 1, 10 y/o 11, en donde los copolímeros contienen

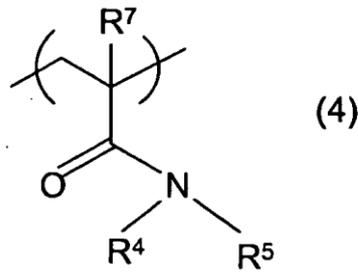
- A) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1),  
 B) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales, que se derivan de uno o varios monómeros seleccionados entre el conjunto que se compone de ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o su anhídrido, así como de las sales de los ácidos que se han mencionado en lo que antecede con iones de signo contrario mono- y divalentes, así como de 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, el éster glicídico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoretileno y DADMAC,  
 C) de 1 a 98 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3).

35

40

13. Utilización de acuerdo con las reivindicaciones 1, 6, 8, 9, 10 y/o 11 en donde los copolímeros contienen

- A) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)  
 B) de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (4)

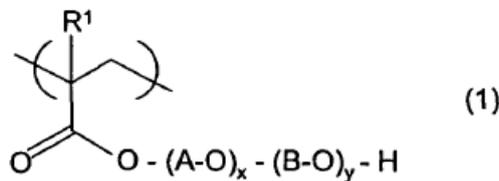


5 C) en la que  $R^4$  y  $R^5$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_6$  o cicloalquilo de  $C_1-C_6$ , y  $R^7$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ , o mediando inclusión del átomo de nitrógeno forman un anillo con 5, 6 ó 7 átomos de anillo, y de 1 a 97 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3).

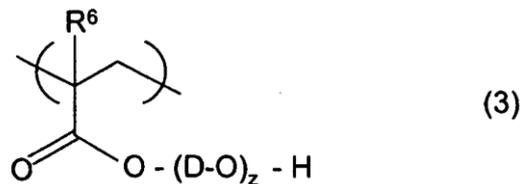
14. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el copolímero están contenidos de 15 a 80 % en moles de unas unidades estructurales A) y de 15 a 80 % en moles de unas unidades estructurales B).

10 15. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, 12 ó 13 en donde en el copolímero están contenidos de 5 a 90 % en moles de unas unidades estructurales A), de 5 a 90 % en moles de unas unidades estructurales B) y de 5 a 90 % en moles de unas unidades estructurales C).

15 16. Procedimiento para la inhibición de la formación de núcleos, del crecimiento y de la aglomeración de hidratos de gases, en el que a una mezcla de múltiples fases que contiene 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 tiene tendencia a la formación de hidratos de gases, se le añade una proporción eficaz de un agente inhibidor, que contiene unos copolímeros, que contienen  
A) de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (1)



20 en la que  
 $R^1$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ ,  
 A significa unos grupos alquilenos de  $C_2-C_4$  y  
 B significa unos grupos alquilenos de  $C_2-C_4$ , 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, así como  
 25 B) de 1 a 99 % en moles de unas unidades estructurales de la fórmula (3)



30 en la que  
 $R^6$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_6$ ,  
 D significa unos grupos alquilenos de  $C_2-C_4$  y  
 z significa un número entero de 1 - 50.