



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 694 353

51 Int. CI.:

C02F 5/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.03.2003 E 03005404 (3)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.08.2018 EP 1346957

(54) Título: Inhibidor de incrustación de fosfato de calcio y carbonato de calcio multifuncional

(30) Prioridad:

18.03.2002 US 100761

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.12.2018

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (100.0%) Velperweg 76 6824 BM Arnhem, NL

(72) Inventor/es:

AUSTIN, ANNE-MARIE B. y WARD, ERIC C.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Inhibidor de incrustación de fosfato de calcio y carbonato de calcio multifuncional

Campo de la invención

5

10

15

20

35

40

45

50

La presente invención se refiere a un polímero capaz de inhibir la incrustación tanto de fosfato de calcio como de carbonato de calcio. El polímero también inhibe la incrustación de sulfato de calcio y proporciona estabilización de hierro. El polímero es especialmente eficaz en los sistemas con elevada tensión que contienen elevadas concentraciones de electrolito y tienen un número elevado de ciclos de concentración.

Antecedentes de la invención

Un problema del tratamiento de aguas industriales es la prevención de incrustaciones de calcio provocadas por la precipitación de sales de calcio, tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio y fosfato de calcio. Estas sales son inversamente solubles, lo que significa que su solubilidad disminuve a medida que aumenta la temperatura. Para aplicaciones industriales, en las cuales están presentes concentraciones elevadas y temperaturas elevadas, esto normalmente se traduce en precipitación que tiene lugar en las superficies de transferencia térmica. Las sales que precipitan se pueden depositar posteriormente sobre la superficie, dando como resultado una capa de incrustación de calcio. La incrustación de calcio puede conducir a la pérdida de transferencia de calor en el sistema y provocar el sobrecalentamiento de los procesos de producción. Además, la incrustación puede provocar corrosión localizada. El fosfato de calcio, a diferencia del carbonato de calcio, generalmente no es problema que sucede de forma natural. No obstante, comúnmente se añaden orto-fosfatos a los sistemas industriales (y en ocasiones a los sistemas de aguas municipales) como inhibidor de corrosión para metales ferrosos, normalmente a niveles entre 2,0-20,0 mg/l. Por tanto, la precipitación de fosfato de calcio no solo puede tener como resultado problemas de incrustaciones previamente comentados, sino que también puede tener como resultado problemas graves de corrosión, a medida que se retira el orto-fosfato de la disolución. Como resultado de ello, los sistemas industriales de refrigeración requieren un mantenimiento periódico en el que el sistema debe apagarse, limpiarse y el agua debe ser sustituida. El distanciamiento de tiempo entre apagados ahorra costes y resulta deseable.

Una forma de alargar el tiempo entre mantenimientos es a través del uso de polímeros que puedan funcionar por medio de inhibición de la formación de sales de calcio, o mediante la modificación de la proliferación de cristales, de forma que la sal se disperse cuando precipita en lugar de depositarse sobre las superficies de transferencia de calor. Se piensa que la dispersión de cristales de sal precipitados es el resultado de la adsorción del inhibidor sobre los cristales precipitados. La adsorción del inhibidor también se puede utilizar para estabilizar el sistema facilitando la dispersión y posterior retirada de las partículas suspendidas, tales como barro, limo y arcilla, y metales tales como hierro y cinc y sus sales insolubles, a partir de los sistemas acuosos. El inhibidor puede también interferir con, y distorsionar, la estructura del cristal de la incrustación, haciendo que la incrustación sea menos adherente a la superficie u otros cristales en formación o partículas existentes.

Los polímeros actualmente existentes se usan para controlar los diferentes tipos de incrustaciones. Los polímeros basados en metales, junto con fosfonatos se usan para controlar las incrustaciones de carbonato de calcio. Los polímeros basados en sulfonato, tales como los divulgados en la Patente de Estados Unidos N.º 4.711.725 se usan para controlar el fosfato de calcio, hierro y otras partículas. La patente de Estados Unidos 5.277.823 describe un método para controlar la formación de incrustaciones de sílice usando un terpolímero de ácido (met)acrilico o ácido maleico, un ácido (met)acrilamido metilpropano sulfónico o ácido estiren sulfónico, (met)acrilamida y otros monómeros vinílicos. La divulgación falla a la hora de reconocer la importancia de ácido tanto mono- como dicarboxílico, y no divulga un polímero para inhibir las incrustaciones de fosfato de calcio y carbonato de calcio.

Los inhibidores de incrustaciones multi-funcionales se han centrado en terpolímeros polimerizados a partir de un monómero de ácido fuerte, un monómero de ácido débil y un monómero no iónico. Los ejemplos de estos polímeros incluyen los polimerizados a partir de a) ácido (met)acrílico, b) ácido sulfónico o ácido acrilamidopropanosulfónico, y c) acrilamida, estireno sulfonado, ácido fosfinocarboxílico o (met)acrilatos. Estos inhibidores de incrustaciones tienden a tener una inhibición moderada de carbonato de calcio.

La industria de tratamiento de agua de refrigeración se está moviendo hacia un grado mayor de reutilización de agua, y ciclos de operación más elevados para ahorrar energía y agua. Para lograr este objetivo, se colocan demandas mayores en los programas de tratamiento de agua de refrigeración. Estos sistemas con tensión contribuyen a una mayor tendencia para formar una diversidad de incrustaciones y depósitos en el sistema. Las condiciones de tensión y sus potenciales efectos negativos incluyen:

Condición de tensión completa	Depósitos/incrustaciones potenciales					
pH elevado	CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Fe ₂ O ₃					
Dureza elevada Alcalinidad elevada	CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaCO ₃ , ZnCO ₃					
Elevado contenido en fosfato	Ca ₃ (PO ₄) ₂					
Elevado contenido en sulfato	CaCO ₃ , FeSO ₄ ,					
Elevado contenido en cloruro	FeCl₃					
Elevado contenido en hierro	Fe(OH) ₃					
Elevado contenido en sílice	SiO ₂ , MgSiO ₃					
Elevado contenido en sólidos suspendidos	Partículas					
Elevado contenido en orgánicos	Incrustación microbiológica					
Elevada temperatura	CaCO ₃ , Ca(PO ₄) ₂ , Fe ₂ O ₃					
Elevada conductividad	Fe ₂ O ₃					
Biocidas oxidantes	Fe ₂ O ₃					
Bajo flujo	Partículas, Fe₂O _{3.}					

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un polímero individual, multifuncional capaz de inhibir las incrustaciones tanto de carbonato de calcio como de fosfato de calcio. También es un objetivo de la presente invención que el polímero inhibidor de incrustaciones multi-funcional individual sea capaz de presentar desempeño a un nivel de tratamiento igual o por debajo del nivel de tratamiento combinado de dos o más polímeros que actualmente se requieren para el mismo rendimiento, y que generalmente no supera 15,0-20,0 ppm de producto activo. Es un objetivo adicional proporcionar un polímero multifuncional individual que sea eficaz en condiciones de tensión.

Sorprendentemente, se ha encontrado que un polímero multifuncional que contiene un ácido dicarboxílico, un ácido mono-carboxílico, un monómero no iónico y un monómero sulfonado o sulfatado, en las relaciones apropiadas, proporciona excelente control de depósitos e incrustaciones. Esto resulta especialmente cierto para sistemas bajo condiciones de tensión. El polímero inhibe la formación de incrustaciones de fosfato de calcio y carbonato de calcio y estabiliza hierro y cinc, incluso a niveles elevados de sólidos disueltos y suspendidos.

Sumario de la invención

20

25

30

La presente invención va destinada a una composición de polímero multifuncional formada a partir de una mezcla monomérica, comprendiendo la composición:

al menos un ácido dicarboxílico; presente en una cantidad de 15 a 40 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que dicho monómero de ácido dicarboxílico está de un 10 a un 95 por ciento neutralizado;

al menos un ácido monocarboxílico presente en una cantidad de un 37 a un 79 por ciento en moles de la composición polimérica;

al menos un monómero no iónico; y presente en una cantidad de un 1 a 8 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que al menos un monómero no iónico está seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres alquílicos C1-C6 de ácido (met)acrílico y sales de amonio o metal alcalino o alcalino térreo de los mismos, acrilamida y acrilamida con sustitución de alquilo C1-C6, acrilamidas con sustitución de N-alquilo y acrilamidas con sustitución de N-alcanol o combinaciones de los mismos; y

al menos un monómero sulfonato o sulfatado presente en una cantidad de un 5 a un 15 por ciento en moles de la composición polimérica, presentando dicha composición polimérica un peso molecular medio expresado en peso de 2500 a 6000.

En una segunda realización, la presente invención va destinada a un proceso para inhibir una incrustación de carbonato de calcio y fosfato de calcio en un sistema acuoso que comprende añadir un polímero multifuncional formado a partir de al menos un ácido dicarboxílico presente en una cantidad de un 15 a un 40 por ciento en moles de la composición polimérica formada, en el que dicho ácido dicarboxílico está de un 10 a un 95 por ciento neutralizado; al menos un ácido monocarboxílico presente en una cantidad de un 37 a un 79 por ciento en moles de la composición polimérica; al menos un monómero no iónico presente en una cantidad de un 1 a un 8 por ciento en moles de la

composición polimérica; y al menos un monómero sulfatado o sulfonado presente en una cantidad de un 5 a un 15 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que dicha composición polimérica tiene un peso molecular medio expresado en peso de 2500 a 6000 para el sistema acuoso, en el que se inhibe la formación de incrustaciones de carbonato de calcio y fosfato de calcio. El polímero multifuncional es especialmente efectivo en la prevención de incrustaciones en los sistemas que se encuentran sometidos a tensión.

Descripción detallada de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La presente invención va destinada a un polímero multifuncional para su uso en la inhibición de incrustaciones de carbonato de calcio y fosfato de calcio en los sistemas acuosos. Por polímero, tal como se usa en la presente memoria, se hace referencia a una macromolécula formada por medio de polimerización de radicales libres. El polímero multifuncional contiene al menos una unidad monomérica procedente de cada uno de cuatro grupos; ácidos dicarboxílicos, ácidos mono-carboxílicos, monómeros no iónicos y monómeros sulfonados o sulfatados.

Un sistema tensionado, tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un sistema que tiene un Índice de Saturación de Langelier de al menos 2,5. El Índice de Saturación de Langelier o LSI es un método común usado para predecir el potencial de precipitación de carbonato de calcio en agua. El índice se basa en la diferencia entre el pH real del agua en cuestión y el pH de saturación de carbonato de calcio, y las condiciones reales del agua (pH de saturación pH real = factor LSI). Como resultado de ello, un factor de LSI de cero indica que el agua se encuentra en equilibrio. Los factores de LSI mayores de cero indican que el agua se encuentra sobresaturada y precipita carbonato de calcio sin cierto tipo de tratamiento. Cuanto mayor sea LSI, mayor es la fuerza responsable de la precipitación y la formación de incrustaciones. Muchos factores pueden contribuir a aumentar LSI. Los valores crecientes de pH tienen un efecto directo sobre el aumento de LSI. Las concentraciones crecientes de calcio y alcalinidad, las temperaturas crecientes y la conductividad creciente, todos ellos, aumentan indirectamente los factores de LSI por medio de la disminución del pH de saturación del agua en cuestión. Los factores de LSI mayores de 2,0 generalmente se consideran condiciones de tensión en el campo, considerándose los factores de 2,5 a 3,0 de tensión extremadamente elevada.

El monómero dicarboxílico es uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contiene dos grupos de ácido carboxílico, e incluye ácidos dicarboxílico cíclicos o ramificados y alifáticos, sales de metal alcalino o alcalino térreo o amonio y anhídridos de los mismos. Los ejemplos de monómeros de ácido dicarboxílico incluyen, pero sin limitación, ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, y tricarboxi etileno o mezclas de los mismos. Los monómeros preferidos de ácido dicarboxílico son ácido maleico y anhídrido maleico. El ácido dicarboxílico está presente en el polímero a un 15 a un 40 por ciento en moles, y lo más preferentemente a un 25 a un 30 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que el ácido dicarboxílico está al menos parcialmente neutralizado, hasta un contenido de un 10 a un 95 por ciento en moles, para aumentar la reactividad del ácido dicarboxílico durante el proceso de polimerización. El ácido dicarboxílico puede neutralizarse con cualquier base conocida. Las bases preferidas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio. El monómero de ácido mono-carboxílico de la invención consiste en uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen una funcionalidad de ácido carboxílico individual e incluye ácidos mono-carboxílicos cíclicos o ramificados, alifáticos y sales de amonio, de metal alcalino o alcalino térreo de los mismos. Los ejemplos de monómeros de ácido mono-carboxílico incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloro-acrílico, ácido alfa-ciano acrílico, acrilico acrilico, ácido alfa-ciano acrilico beta-metil-acrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenil acrílico, ácido beta-acriloxi propiónico, ácido sórbico, ácido alfa-cloro sórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-cloro cinámico, ácido beta-estiril acrílico (1-carboxi-4-fenil-butadieno-1,3) y mezclas de los mismos. Los ácidos mono-acrílicos preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y mezclas de los mismos. El(los) ácido(s) mono-carboxílico(s) está(n) presente(s) en el polímero multifuncional en una cantidad de un 37 a un 79 por ciento en moles de la composición polimérica.

El monómero no iónico está seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres de alquilo C1-C6 de ácido (met)acrílico y las sales de amonio o metal alcalino o alcalino térreo de los mismos, acrilamida y las acrilamidas con sustitución de alquilo C1-C6, las acrilamidas con sustitución de N-alquilo y las acrilamidas con sustitución de N-alcanol. También son útiles los ésteres de alguilo C1-C6 y los semi-ésteres de alguilo C1-C6 de ácidos vinílicos insaturados, tales como ácido maleico y ácido itacónico, y los ésteres de alquilo C1-C6 de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido valérico. Se prefiere de forma particular metacrilato de metilo. Los polímeros solubles en agua de la presente invención pueden contener de 1 a 8 por ciento en moles de monómero no iónico, y más preferentemente de un 1 a un 5 por ciento en moles. También se pueden emplear en la presente memoria cantidades menores de monómeros de reticulación tales como maleato de dialilo, bisacrilamida de alquileno y cianurato de trialilo. El monómero sulfonado o sulfatado consiste en uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen funcionalidad de sulfonato. Los monómeros sulfatados o sulfonados incluyen, pero sin limitación, ácido (met)acrilamido metil propano sulfónico, ácido estiren sulfónico, ácido crilamido alquilo o aril sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido metalil sulfónico y sales de los mismos. Preferentemente, el monómero sulfonado es sal de sodio de ácido (met)acrilamido metil propano sulfónico (AMPS). El(los) monómero(s) sulfonado(s) o sulfatado(s) está(n) presente(s) en el polímero multifuncional en una cantidad de un 5 a un 15 por ciento en moles, y lo más preferentemente de un 5 a un 10 por ciento en moles.

60 Una realización preferida de la invención es un terpolímero de ácido maleico/ácido acrílico/metacrilato de metilo/estireno/monómero sulfonado a 25-30/48-63/3-6/6-10 por ciento en moles.

Los monómeros se polimerizan por cualquier medio convencional conocido en la técnica, incluyendo polimerización en emulsión, emulsión inversa, suspensión, precipitación y disolución. Preferentemente, la polimerización es una polimerización en disolución por radicales libres. La reacción puede tener lugar en un proceso por lotes, semi-continuo o continuo. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 65 a 85 °C, para aprovechar las tasas de reactividad relativas. Generalmente, el ácido dicarboxílico está completamente cargado en el primer reactor, y parcialmente neutralizado para mejorar la reactividad. Los otros monómeros e iniciador se alimentan de forma retardada. Generalmente, la polimerización tiene lugar de 3 a 5 horas. La polimerización con disolvente puede, ventajosamente, llevarse a cabo usando únicamente aqua como disolvente, o en un sistema de disolvente mixto tal como iso-propanol/agua. Los iniciadores útiles en la polimerización son iniciadores solubles en agua capaces de liberar radicales libres en las condiciones de reacción empleadas. Los iniciadores apropiados incluyen peróxidos tales como peróxido de benzoílo, compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo y sales de perácidos (por ejemplo, persulfato de sodio o potasio). Los sistemas redox que emplean, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo también se pueden utilizar. Los iniciadores preferidos son persulfatos, peróxidos o mezclas de los mismos. Se usan metales de transición con los peróxidos para crear un sistema redox. El polímero multi-funcional de la invención generalmente es un polímero aleatorio, aunque la temperatura de polimerización determina la cantidad de formación de bloques presente en el mismo. El polímero también puede ser un polímero con forma de estrella, u otras estructuras conocidas. El peso molecular medio expresado en peso del polímero multifuncional es de 2500 a 6000, y lo más preferentemente de 3500 a 4000. Típicamente, el porcentaje de sólidos está dentro del intervalo de 35-55 por ciento. El polímero multifuncional está típicamente neutralizado después de la polimerización hasta un pH de 4 a 5.

10

15

50

55

60

- Se pueden añadir los polímeros puros a los sistemas acuosos o se pueden formular para dar lugar a diversas 20 composiciones de tratamiento que pueden posteriormente añadirse a los sistemas acuosos. Una vez preparados, los polímeros multifuncionales solubles se incorporan preferentemente a una composición de tratamiento de agua que comprende el polímero soluble en agua y otras sustancias químicas de tratamiento de agua. Dichas otras sustancias químicas incluyen inhibidores de corrosión tales como ortofosfatos, compuestos de cinc y toliltriazol. Una ventaja del 25 polímero multifuncional es que puede proporcionar estabilización sin ácido fosfonobutano tricarboxílico (PBTC) u otro fosfonato, aunque PBTC en combinación con el polímero multi-funcional funciona incluso mejor para la inhibición del valor umbral. El nivel de tratamiento deseado para el sistema acuoso particular objeto de tratamiento determina el nivel de polímero de la invención utilizado en las composiciones de tratamiento de agua. En determinados sistemas acuosos en los que se tratan de forma continua grandes volúmenes de agua para mantener niveles bajos de materia 30 depositada, los polímeros se pueden usar en cantidades tan bajas como 0,5 mg/l. El límite superior del nivel de polímero usado depende del sistema acuoso particular objeto de tratamiento. Por ejemplo, cuando se usa para dispersar materia en forma de partículas, el polímero se puede usar en cantidades que varían de 0,5 a 2.000 mg/l. Cuando se usa para inhibir la formación o deposición de las incrustaciones minerales, el polímero se puede usar en niveles que varían de 0,5 a 100 mg/l, preferentemente de 3 a 20 mg/l, más preferentemente de 5 a 10 mg/l.
- El polímero multifuncional se puede usar en cualquier sistema acuoso en el que la estabilización de sales minerales resulte importante, tal como en los dispositivos de transferencia de calor, calderas, pozos de recuperación de petróleo secundarios, lavavajillas automáticos y sustratos que se lavan con agua dura. El polímero multifuncional es especialmente efectivo en condiciones de tensión en las cuales otros inhibidores de incrustaciones fallan, tales como a un valor de LSI de hasta 2,5 e incluso mayore de que un LSI de 3.
- Además de ser un inhibidor de incrustaciones para carbonato de calcio y fosfato de calcio, el polímero multi-funcional de la invención también puede inhibir otras incrustaciones que incluyen sulfato de calcio, oxalato de calcio, fluoruro de calcio, sulfato de bario y sulfato de estroncio. Adicionalmente, el polímero multi-funcional puede inhibir incrustaciones de sílice, tales como silicato de magnesio, serpentina e incrustaciones de poli(ácido silícico).
- El polímero multi-funcional estabiliza muchos minerales que se encuentran en el agua, incluyendo, pero sin limitación, hierro, cinc, fosfonato y manganeso. El polímero también dispersa las partículas que se encuentran en los sistemas acuosos.
 - El polímero multifuncional de la invención se puede usar para inhibir incrustaciones, estabilizar minerales y dispersar partículas en muchos tipos de procesos. Los ejemplos de dichos procesos incluyen, pero sin limitarse a, anti-incrustantes milimétricos de azúcar; acondicionadores de suelo; tratamiento de agua para uso en procesos industriales tales como minería, campos petrolíferos, producción de pasta papelera y papel y otros procesos similares; tratamiento de aguas residuales; recuperación de aguas subterráneas; purificación de aguas por medio de procesos tales como ósmosis inversa y desalación; sistemas de lavado con aire; inhibición de la corrosión; tratamiento de aguas de caldera; como biodispersante; y limpieza química de incrustaciones y depósitos de corrosión. El experto en la materia puede concebir muchas aplicaciones similares diferentes para las cuales el polímero multifuncional podría resultar útil.

La presente invención se aclara de forma adicional por medio del uso de los siguientes ejemplos que no se pretende que restrinjan el alcance de la invención.

Ejemplo 1 Proceso de Síntesis de Polímero Multifuncional, Proceso Acuoso: Se añade una carga inicial que consiste en 34,3 gramos de anhídrido maleico, 150 gramos de agua DI, se añaden 22 gramos de hidróxido de sodio, para neutralizar parcialmente la carga de ácido maleico. Se eleva la temperatura hasta una temperatura de reacción de

80-85 °C.

A esta carga inicial de reactor, se añade sulfato de amonio, hexahidratado, a 20 ppm en forma de Fe⁺², basado en la carga total monomérica.

Los co-monómeros se añaden lentamente durante un período de 3 a 5 horas. Se mezclan de forma conjunta ácido acrílico y metacrilato de metilo para constituir una alimentación (65 gramos AA y 6,3 gramos de MMA). Se añade una disolución de AMPS (44,7 gramos en forma de disolución al 50 %) como corriente de alimentación por separado. El sistema de iniciador consiste en persulfato de sodio y agua oxigenada a un 5 % en peso cada uno, basado en el monómero (7 gramos y 15,8 gramos, respectivamente). Ambos iniciadores se mezclan juntos y se diluyen con agua. Se alimenta el iniciador durante 10-20 minutos más que el monómero.

Tras completar la adición lenta, el polímero se somete a post-tratamiento con ácido eritróbico, se diluye con agua DI, a un valor de un 0,3 a un 0,5 %, basado en el peso de monómero. Una pos-cocción de una hora contribuye a reducir la concentración residual de monómero. Se añade hidróxido de sodio adicional para ajustar el pH dentro del intervalo especificado.

Ejemplo 2 Proceso para la Síntesis de Polímero Multifuncional, Proceso IPA

El presente proceso utiliza una carga inicial, que consiste en isopropanol y agua DI. Se añade isopropanol a un valor de un 30-50 % en peso (para la fórmula anterior se añaden 40 gramos), basado en el monómero. Se añade anhídrido maleico a la carga inicial, y se neutraliza parcialmente con hidróxido de sodio.

Los co-monómeros se añaden lentamente durante un período de 3 a 5 horas. Se mezclan de forma conjunta ácido acrílico y metacrilato de metilo para constituir una alimentación (64 gramos de AA y 6,3 gramos de MMA). Se añade la disolución AMPS (44,5 gramos en forma de disolución al 50 %) como corriente de alimentación por separado. El sistema de iniciador consiste en persulfato de sodio y agua oxigenada a un 5 % en peso cada uno, basado en el monómero (7 gramos y 15, gramos, respectivamente). Ambos iniciadores se mezclan juntos y se diluyen con agua. Se alimenta el iniciador durante 10-20 minutos más que el monómero.

Tras completar la adición lenta, el polímero se somete a post-tratamiento con ácido eritróbico, se diluye con agua DI, a un valor de un 0,3 a un 0,5 %, basado en el peso de monómero.

Tras completar el post-tratamiento, se retira el isopropanol/agua por medio de destilación hasta que el isopropanol residual alcanza < 2000 ppm.

Ejemplo 3.

20

Se forma un polímero como ejemplo 2 que tiene una relación monomérica de ácido maleico:ácido acrilico:metacrilato de metilo:estireno:monómero sulfonado de 30:52:5:5:8 por ciento en moles. El anhídrido maleico se introduce en el recipiente de reacción, se diluye con agua y se neutraliza de forma parcial con hidróxido de sodio hasta maleato de sodio. La carga inicial se calienta hasta 85°C, a continuación, se añaden isopropanol y ion ferroso. Se añaden lentamente una mezcla monomérica, que consiste en ácido acrílico, metacrilato de metilo y estireno, el monómero sulfonato en una corriente por separado, y el iniciador durante un período de 4 horas. Se añade el iniciador durante 10 minutos adicionales, para neutralizar el monómero que no ha reaccionado.

Tras la destilación, para retirar el azeótropo IPA, se lleva a cabo una pos-neutralización adicional a un pH de 3,5-4.

Ejemplo 4:

45

Se preparó un polímero como en el Ejemplo 1 con la siguiente relación monomérica ácido maleico/ácido acrílico/MMA/AMPS a 10/75/5/10 por ciento en moles (10,7/58,9/5,5/24,9 % en peso).

40 Ejemplo comparativo 1:

Se preparó un polímero como en el Ejemplo 1 con la siguiente relación monomérica ácido maleico/MMA/AMPS a 40/5/55 por ciento en moles (23/3/74 % en peso).

Ejemplo comparativo 2:

Se llevó a cabo una polimerización como en el Ejemplo 1 con la siguiente relación monomérica ácido maleico/estireno sulfonado a 60/40 por ciento en moles. Se formó un precipitado y la polimerización no tuvo lugar.

Eiemplo 5 Ensavo de Rendimiento Estático

Se midió la eficiencia multifuncional en un ensayo estático para evaluar las propiedades de inhibición de incrustaciones/depósitos simultáneamente para carbonato de calcio, fosfato de calcio e hidróxido de hierro, bajo condiciones agresivas de agua como se muestra a continuación:

ES 2 694 353 T3

Dureza de Calcio	400- 444 ppm como CaCO ₃
Dureza de Magnesio	197 - 218 ppm como CaCO ₃
Alcalinidad Total	579 - 643 ppm como CaCO ₃
Temperatura	50 °C
pH	8,8- 9,0
LSI	2,93-3,17
PO ₄ -3	5,0- 5,55 ppm
Fe ⁺⁺	1.0-1.11 ppm

Se usó un agitador de incubador con temperatura controlada para someter a ensayo las muestras, teniendo en cuenta que cada muestra contenía el agua de ensayo anterior con 20 ppm de polímero en un matraz erlenmeyer de 125 ml sin tapón. Se sometieron todas las muestras a agitación constante (250 ppm) sobre la plataforma del matraz durante 17 horas y posteriormente se retiraron y se permitió el enfriamiento durante una hora antes de la filtración de membrana (0,2 micrómetros) y análisis de calcio, hierro y fosfato. Se introdujo el ion de litio (1,6 ppm) en el agua de ensayo para proporcionar una concentración de línea base. Se calcularon todos los % de inhibición/estabilización en base a las concentraciones medidas compensadas para la evaporación de agua (~1,11 ciclos).

Ejemplo 6

5

20

25

30

35

Se sometieron a ensayo los siguientes polímeros en el ensayo estático del Ejemplo 5: el polímero del Ejemplo 1, BELCLENE 200 (poli(ácido maleico), PMA) de BioLab, ACUMER 3100 (ácido acrílico (AA)/ácido acrilamido metil propano sulfónico (AMPS)/acrilamida (ACM)) de Rohm and Haas Company, GOODRITE K-798 (AA/AMPS/estireno sulfonado (SS) de Noveon, Inc. Los resultados se muestran en la Figura 1. Bajo condiciones de tensión severas, el polímero de la invención mostró una eficiencia superior en todos los criterios de ensayo de inhibición de carbonato de calcio, inhibición de fosfato de calcio y estabilización de hierro, demostrando las propiedades multifuncionales del polímero.

Ejemplo 7 Ensavo de Rendimiento Dinámico

Se llevaron a cabo los ensayos de rendimiento dinámico en un aparato de ensayo dinámico no evaporativo, como se muestra en el esquema que se ilustra en la Figura 2. El diseño del sistema permite aumentar los ciclos de concentración por medio de adición continua del concentrado de aqua de formación y la alimentación controlada del polímero con un sobre-flujo para mantener un volumen de sistema constante y una concentración de polímero constante durante todo el ensayo. El volumen de agua del sistema es aproximadamente de 26 litros. El agua está presente en una cubeta de 25 litros y se bombea a través del sistema y posteriormente de nuevo al interior de la cubeta. Tras abandonar la cubeta, el agua pasa a través de una hilera de intercambio de calor, que incluye tres cilindros de intercambio de calor que operan a aproximadamente 750 vatios, rodeados por un tubo de vidrio para el flujo de agua a través del mismo. El área caliente de cada cilindro es de 11,75 pulgadas (29,8 cm). Esto tiene como resultado una tasa de transferencia de calor de aproximadamente 16.000 BTU/h/pie² (90.847.1 W/m²). Posteriormente, el agua pasa a través de una hilera de corrosión formada por una tubería de CPVC de 1 pulgada (2,54 cm), un condensador y vuelve de nuevo a la cubeta. La temperatura del agua de la cubeta se controla por medio del uso de un enfriador, que pasa aqua enfriada a través del condensador. El pH también se controla a través del uso de un controlador de pH y una alimentación de ácido sulfúrico. Se monta también un medidor de flujo en el sistema para controlar el caudal de aqua a través del sistema. Se controlan los ciclos de concentración y se aumentan a través de la alimentación constante de disoluciones concentradas de dureza y alcalinidad. También se añade de forma constante una corriente de alimentación concentrada, con el fin de mantener los niveles de dosificación deseados de tratamiento dentro del sistema.

El agua de formación simulada en un ciclo de concentración, para el vaso de precipitados y el ensayo dinámico, consistió en las siguientes concentraciones:

- 100,0 mg/l de Ca como CaCO₃ (40,0 mg/l como Ca)
- 49,2 mg/l de Mg como CaCO₃ (12,0 como Mg)
- Alcalinidad 162 M (141,5 mg/l como HCO₃)
- Alcalinidad 23 P (27,6 mg/l como CO₃)
- Conductividad Específica = -750 micro-ohmnios

Se mantuvo la tasa de transferencia de calor en un valor constante de aproximadamente $16.000 \, \text{BTU/h/pie}^2$ ($90.847,1 \, \text{W/m}^2$). El flujo a través de los intercambiadores de calor también se mantuvo constante en $3,25 \, \text{pies/s}$ ($1 \, \text{m/s}$).

Las tres variables del ensayo fueron: presencia o ausencia de hierro ferroso en el agua de formación, pH de operación

40

45

y temperatura de agua de volumen. No obstante, los siguientes intervalos fueron los puntos de referencia usados para la gran mayoría del ensayo, incluyendo el ensayo "normalizado" para la detección de las muestras en cuanto a propiedades de adhesión de la incrustación.

- Hierro Ferroso = 0,2 0,4 mg/l de Fe²⁺ (en el agua de formación)
- Temperatura = 103-105 °F (39,4-40,5 °C)
- intervalo de pH= 8,70- 8,85

Estas condiciones particulares fueron capaces de alcanzar de 4,0 a 5,0 ciclos de concentración, en tres días, antes de que tuviera lugar la inhibición del valor umbral de carbonato de calcio. No hubo diferencia apreciable en el ciclo obtenido si el hierro ferroso se encontraba ausente en el sistema. Como cabría esperar, cuando aumenta el pH o la temperatura, entonces disminuye el ciclo que se puede obtener y viceversa. La Figura 3 indica los factores de Índice de Saturación de Langelier (LSI) de esta agua a medida que aumentaron los ciclos de concentración y el pH y la temperatura del agua en volumen se mantuvieron constantes en 8,80 y 104 °F (40 °C). Como se puede apreciar, los valores de LSI se aproximan a 3,0 a medida que los ciclos se aproximan a cuatro. Uno puede encontrar que, mientras los ajustes de pH y temperatura modifican el ciclo de concentración que se puede obtener, los valores de LSI siempre permanecen aproximadamente iguales: entre 2,8 y 3,2.

Eiemplo 8

5

10

15

20

25

35

Se llevó a cabo el ensayo dinámico usando el método del Ejemplo 7 a 132 °F (55,5 °C) para someter el sistema a tensión y aumentar la tendencia a la formación de incrustaciones. Los resultados se muestran en la Figura 4, "nuevo polímero" es del Ejemplo 1, PMA es BELCLENE 200 de BioLab. El AA/AMPS es ACUMER 2000 de Rohm and Haas. Se puede apreciar que el nuevo polímero fue capaz de mantener más calcio en disolución, hasta un ciclo de concentración más elevado, antes de que tuviera lugar la precipitación.

Ejemplo 9

Se llevó a cabo el ensayo dinámico usando el método del Ejemplo 7 a 104 °F (40 °C) para demostrar el rendimiento de los tratamientos de combinación de polímero-fosfonato. El nuevo polímero (Ejemplo 1) se comparó con el homopolímero BELCLENE 200 PMA, con y sin fosfonato. Los resultados se muestran en la Figura 5. Los resultados muestran que se pueden lograr factores de LSI bien por encima de 3,0 con adición de fosfonato al tratamiento polimérico. Este logro no se puede conseguir únicamente con el uso de fosfonato o polímero. La combinación produce un efecto sinérgico para la inhibición de carbonato de calcio. Este efecto es más pronunciado con el nuevo polímero que con el PMA.

30 Ejemplo 10

Se llevó a cabo el ensayo dinámico usando el método del Ejemplo 7 a 104 °F (40 °C) para demostrar la capacidad del nuevo polímero para estabilizar hierro ferroso con el sistema. El polímero multifuncional del Ejemplo 1 ("nuevo polímero") se comparó con el homopolímero BELCLENE 200 PMA, el copolímero ACUMER 2000 AA/AMPS y fosfonato. Los resultados se muestran en la Figura 6. Se puede apreciar que el fosfonato y PMA no fueron estables para estabilizar cualquier hierro ferroso durante el ensayo. El copolímero de AA/AMPS fue capaz de estabilizar el hierro ferroso hasta aproximadamente 2,4 ciclos de concentración, donde se produjo el fallo debido a la precipitación de carbonato de calcio. El nuevo polímero se comportó mucho mejor, manteniendo las concentraciones de hierro ferroso en casi 4,0 ciclos de concentración.

Ejemplo 11

Se llevó a cabo el ensayo dinámico usando el método del Ejemplo 7 a 110 °F (43,3 °C) para demostrar la capacidad del nuevo polímero para estabilizar orto-fosfato dentro del sistema. El polímero del Ejemplo 1 ("nuevo polímero") se comparó con el homopolímero BELCLENE 200 PMA y el copolímero ACUMER 2000 AA/AMPS. Los resultados se muestran en la Figura 7. Los tres sistemas tuvieron una alimentación de 3,0 mg/l de orto-fosfato introducido al mismo tiempo el día 14 de diciembre. Apréciese como el polímero del Ejemplo 1 y los tratamientos de AA/AMPS fueron capaces de lograr y mantener el valor de 3,0 mg/l de PO₄ en la disolución durante todo el ensayo, mientras que PMA no mostró esa capacidad. PMA fue únicamente capaz de lograr un 1,75 mg/l de orto-fosfato, que gradualmente disminuyó hasta 1,25 mg/l al final del ensayo. El orto-fosfato restante precipitó en forma de fosfato de calcio. Un gran porcentaje de este fosfato de calcio precipitado se depositó como incrustación en los intercambiadores de calor, lo cual se muestra en el siguiente ejemplo.

50 Ejemplo 12

Se llevó a cabo el ensayo dinámico usando el método del Ejemplo 7 a 110 °F (43,3 °C) para demostrar la capacidad del nuevo polímero para mantener la limpieza de los cilindros. El polímero del Ejemplo 1 se comparó con el homopolímero BELCLENE 200 PMA y el copolímero ACUMER 2000 AA/AMPS.

Tras completar el ensayo descrito en el ejemplo anterior, se retiró el conjunto inferior de cilindros de cada sistema y se permitió el secado. Se tomaron fotografías de los tres cilindros, lado a lado, con una fotografía con un aumento más grande que el otro (Figura 8). Como sucede con las muestras de ensayo, los cilindros se marcaron únicamente con puntos coloreados. El color del punto indica el tratamiento usado: un punto azul (el cilindro del centro) indica el polímero del Ejemplo 1, un punto rojo (el cilindro de la parte inferior) indica PMA y un punto verde (el cilindro de la parte superior del dibujo) indica AA/AMPS.

Como se puede apreciar, existe una drástica diferencia entre la limpieza del cilindro procedente del sistema tratado con el polímero del Ejemplo 1 frente a los cilindros procedentes de los otros dos sistemas tratados. Tras la toma de fotografías, se limpió cada cilindro en un volumen conocido de ácido nítrico al 2,5 %, hasta que se disolvieron todas las incrustaciones y depósitos. Posteriormente, se analizó esta disolución para cada presunto componente. Estos componentes incluyeron: calcio, magnesio, litio, orto-fosfato y hierro. Los resultados del análisis se convirtieron posteriormente en concentraciones en mg/l con respecto al peso real de componente depositado sobre el cilindro en miligramos. Estos resultados convertidos se pueden encontrar en la figura 9. La diferencia en la cantidad de acumulación de depósito de incrustación sobre los intercambiadores de calor del sistema tratado con el polímero del Ejemplo 1 frente a los sistemas tratados con PMA y AA/AMPS es notable, especialmente si se considera que este ensayo se llevó a cabo durante casi cinco semanas. Para calcio, magnesio y hierro, la cantidad de cada componente depositada sobre los cilindros o las áreas de los cilindros fue significativamente menor que con los otros tratamientos. Los resultados de los análisis indican que la gran mayoría de las incrustaciones encontradas sobre los intercambiadores de calor de AA/AMPS fueron de carbonato de calcio, mientras que la mayoría de las incrustaciones encontradas en los intercambiadores de calor PMA fueron de fosfato de calcio.

Apréciense las cantidades de adición relativamente grandes de orto-fosfato con PMA, en comparación con el polímero del Ejemplo 1 y AA/AMPS. En el ejemplo anterior, se muestra que PMA fue incapaz de estabilizar todo el orto-fosfato añadido en la disolución. Estas adiciones no solo reiteran el hecho, sino que también indican en qué momento se agota un lote de fosfato de calcio precipitado en el sistema tratado con PMA.

Aunque la cantidad de hierro que se encuentra en los tres análisis de incrustaciones fue pequeña en comparación con los otros componentes, hubo una relativa significancia con el sistema tratado con el polímero del Ejemplo 1. En todos los casos, hubo de dos a tres veces más hierro encontrado en los intercambiadores de calor PMA y AA/AMPS que en los intercambiadores de calor tratados con el polímero del Ejemplo 1.

El componente más significativo analizado fue calcio. El total de calcio cuantifica la cantidad de incrustación tanto de carbonato de calcio como de fosfato de calcio en una sola cifra. La cantidad de calcio encontrada en el cilindro de intercambio de calor del nuevo polímero es prácticamente inexistente, en comparación con los otros dos elementos. Existe 11,5 veces más incrustación de calcio encontrada en los cilindros de intercambio de calor PMA que en los cilindros nuevos de intercambio de calor del polímero. Adicionalmente, existe 18,2 veces más incrustación de calcio encontrada en los cilindros de intercambio de calor AA/AMPS que en los cilindros nuevos de intercambio de calor del polímero. En otras palabras, no hubo básicamente depósitos de incrustación de calcio encontrados sobre los cilindros de intercambio de calor del nuevo polímero. Las fotografías previas de los cilindros son la evidencia visual que muestra esta propiedad anti-deposición notable.

Ejemplos 13-62

5

10

15

20

Se sintetizaron los siguientes parámetros de acuerdo con el proceso del Ejemplo 1. Se evaluaron en base al ensayo descrito en el Ejemplo 5. MA = ácido maleico, IA = ácido itacónico, AA = ácido acrílico, MMA = metacrilato de metilo, STY = estireno, SMS = metalil sulfonato de sodio, AMPS = ácido acrilamido metil propano sulfónico, PETMP = tetraquismercapto propionato de pentaeritritol, COPS = 1-aliloxi 2 hidroxi propil sulfato de sodio.

EJEMPLO	MONÓMERO									1,6-1,8 mg/l Fe2			
LJLMFLO	MA	MA IA AA MMA Sty SMS AMPS PETMP SS COPS						% inhibición de Ca	% inhibición de PO4	% de estabilización de Fe			
13	30,0	0.0	52.0	5,0	5,0	0,0	8,0	0.0	0.0	0,0	29	20	29
14	30,0	0,0	53,0	0,0	5,0	0,0	12,0	0,0	0,0	0,0	33	28	28
15	30.0	0.0	45.0	12,5	0.0	0.0	12,5	0.0	0.0	0.0	29	18	17
16	25,0	0,0	54,0	7,0	5,0	3,0	6,0	0,0	0,0	0,0	31	22	19
17	25,0	0.0	54.0	7,0	5.0	3.0	6,0	0,0	0.0	0,0	29	18	14
18	30,0	0,0	52,0	5,0	5,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	39	39	45
19	40.0	0.0	35.0	5,0	0.0	0.0	20.0	0.0	0,0	0.0	20	15	24
20	30,0	0,0	58,0	5,0	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	45	59	61
21	30.0	0,0	58,5	4,5	0.0	0.0	7,0	0.0	0.0	0.0	42	44	48
22	30,0	0,0	55,5	4,5	0,0	3,0	7,0	0,0	0,0	0,0	44	52	62
23	30.0	0.0	56.0	4,0	1.0	2.0	7,0	0.0	0.0	0,0	45	47	54
24	35,0	0,0	50,5	4,5	0.0	3,0	7,0	0,0	0,0	0,0	44	48	53
25	30.0	0.0	59.0	3,5	0.0	0.0	7,5	0,0	0.0	0.0	47	53	62
26	30,0	0,0	59,0	3,5	0.0	0.0	7,5	0,0	0.0	0,0	42	48	56
27	30.0	0.0	58,5	4,5	0.0	0.0	7.0	0.0	0,0	0,0	44	50	57
28	30,0	0,0	59,0	3,5	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	40	52	63
29 (comp)	30.0	0.0	60.5	0.0	0.0	0.0	8.0	1,5	0.0	0.0	41	30	36
30	30.0	0.0	58,0	4.0	0.0	0.0	0,0	0.0	8,0	0,0	40	51	53
31	30.0	0.0	59.5	3.5	0.0	0.0	7,0	0.0	0.0	0.0	40	41	36
32	30,0	0,0	59,5	3,5	0.0	0.0	7,0	0,0	0,0	0,0	39	53	55
33	30.0	0.0	59.5	3.5	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	41	58	55
34	25,0	0.0	54,0	12,0	0.0	3.0	6,0	0,0	0.0	0.0	35	25	29
35	25,0	0.0	54.0	8.0	0.0	3.0	10,0	0.0	0.0	0.0	28	17	22
36	25,0	0,0	55,0	8,0	3,0	3,0	6,0	0,0	0,0	0,0	34	26	26
37	30.0	0.0	58.0	5.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	40	39	50
38	25,0	0.0	58.0	8,0	0.0	3,0	6,0	0.0	0,0	0,0	48	30	20
39	30,0	0,0	58,0	5,0	0.0	0.0	7,0	0,0	0.0	0.0	45	60	69
40	0,0	25,0	58,0	8,0	0.0	3,0	6,0	0,0	0,0	0,0	39	27	33
41	25.0	0.0	58.0	8.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	6.0	44	41	46
42	30,0	0,0	58,0	5,0	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	49	59	66
43	30.0	0.0	58.0	5,0	0.0	0.0	7,0	0.0	0.0	0.0	46	58	83
44	30,0	0.0	58,0	5,0	0.0	0.0	7,0	0,0	0,0	0,0	42	53	60
45	25.0	0.0	58.0	8.0	0.0	3.0	6.0	0.0	0.0	0.0	42	45	53
46	30,0	0,0	58,0	5,0	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	42	57	83
47	30,0	0,0	55,0	5,0	0,0	3,0	7,0	0,0	0,0	0,0	54	49	59
48	35,0	0.0	52,0	4.5	0.5	0.0	8,0	0.0	0.0	0.0	45	48	54
49	30,0	0,0	58,5	4,5	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	48	53	60
50	25,0	0,0	66,5	2,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	45	54	61
51	20,7	0,0	66,5	5,5	0,0	0,0	7,3	0,0	0,0	0,0	42	41	59
52	35,0	0,0	54,5	4,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	37	42	43
53	35,0	0,0	56,6	2,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	35	31	23
54	25,0	0,0	62,5	4,5	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	35	32	38
55	25,0	0,0	64,5	4,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	44	59	63
56	35,0	0,0	54,5	2,5	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	40	46	49
57	35,0	0,0	52,5	4,5	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	38	45	50
58	25,0	0,0	64,5	2,5	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	44	48	54
59	25,0	0,0	66,5	2,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	43	55	59
60	25,0	0,0	66,5	2,5	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	44	57	59
61	10,0	0,0	75,0	5,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	42	31	38
62 (comp)	40,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	55,0	0,0	0,0	0,0	15	6	21

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición polimérica funcional formada a partir de una mezcla monomérica, comprendiendo la composición:
- al menos un ácido dicarboxílico presente en una cantidad de un 15 a un 40 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que dicho monómero de ácido dicarboxílico está de un 10 a un 95 por ciento neutralizado:
 - al menos un ácido monocarboxílico presente en una cantidad de un 37 a un 79 por ciento en moles de la composición polimérica;
- al menos un monómero no iónico presente en una cantidad de un 1 a un 8 por ciento en moles de la composición polimérica,
 - en el que el al menos un monómero no iónico está seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres de alquilo C_1 - C_6 de ácido (met)acrílico y sales de amonio o de metal alcalino o alcalino térreo de los mismos, acrilamida y acrilamidas con sustitución de alquilo C_1 - C_6 , acrilamidas con sustitución de N-alquilo, acrilamidas con sustitución de N-alcanol y combinaciones de los mismos; y
 - al menos un monómero sulfatado o sulfonado presente en una cantidad de un 5 a un 15 por ciento en moles de la composición polimérica, presentando dicha composición polimérica un peso molecular medio expresado en peso de 2500 a 6000.
 - 2.- La composición polimérica multifuncional de la reivindicación 1 en la que

15

30

- 20 el al menos un ácido dicarboxílico está presente en una cantidad de un 25 a un 30 por ciento en moles;
 - el al menos un ácido monocarboxílico está presente en una cantidad de un 55 a un 69 por ciento en moles;
 - el al menos un monómero no iónico está presente en una cantidad de un 1 a un 5 por ciento en moles; y
 - el al menos un monómero sulfatado o sulfonado está presente en una cantidad de un 5 a un 10 por ciento en moles.
- 25 3.- La composición polimérica de las reivindicaciones 1 o 2, en la que dicho ácido dicarboxílico comprende anhídrido maleico o ácido maleico.
 - 4.- La composición polimérica de las reivindicaciones 1-3, en la que dicho ácido mono-carboxílico comprende ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de los mismos.
 - 5.- El polímero de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho monómero sulfonado comprende ácido (met)acrilamido metil propano sulfónico, ácido estiren sulfónico y mezclas de los mismos.
 - 6.- El polímero de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho polímero tiene un peso molecular medio expresado en peso de 3500 a 4000.
 - 7.- Un proceso para inhibir la formación de incrustaciones de carbonato de calcio y fosfato de calcio que comprende: añadir a un sistema acuoso una cantidad efectiva de una composición polimérica multifuncional formada a partir de
- al menos un ácido dicarboxílico presente en una cantidad de un 15 a un 40 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que dicho monómero de ácido dicarboxílico está de un 10 a un 95 por ciento neutralizado;
 - al menos un ácido monocarboxílico presente en una cantidad de un 37 a un 79 por ciento en moles de la composición polimérica;
- al menos un monómero no iónico presente en una cantidad de un 1 a un 8 por ciento en moles de la composición polimérica; y
 - al menos un monómero sulfonado o sulfatado presente en una cantidad de un 5 a un 15 por ciento en moles de la composición polimérica, en el que dicha composición polimérica tiene un peso molecular medio expresado en peso de 2500 a 6000.
 - en el que la formación de incrustaciones de carbonato de calcio y fosfato de calcio se encuentra inhibida.
- 45 8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho sistema tiene un Índice de Incrustaciones de Langelier mayor de 2,5.

ES 2 694 353 T3

- 9.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho sistema acuoso además comprende ácido fosfonobutano tricarboxílico.
- 10.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho sistema acuoso comprende de 0,5 a 2000 mg/l de dicho polímero multifuncional.
- 5 11.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el polímero multifuncional además inhibe una o más incrustaciones seleccionadas entre el grupo que consiste en sulfato de calcio, oxalato de calcio, fluoruro de calcio, sulfato de bario, sulfato de estroncio, silicatos y sílice.
 - 12.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho polímero multifuncional además estabiliza uno o más minerales seleccionados entre el grupo que consiste en hierro, cinc, fosfonato y manganeso.
- 10 13.- La composición polimérica de la reivindicación 1 en la que:
 - dicho al menos un monómero de ácido dicarboxílico está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido maleico, anhídrido maleico y combinaciones de los mismos;
 - dicho al menos un monómero de ácido monocarboxílico está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y combinaciones de los mismos;
- dicho al menos un monómero no iónico está seleccionado entre el grupo que consiste en metacrilato de metilo, maleato de mono-metilo, maleato de di-metilo, itaconato de mono-etilo, itaconato de di-etilo, acetatos de metalilo, propionatos de metalilo, valeratos de metalilo y combinaciones de los mismos; y
- dicho al menos un monómero sulfatado o sulfonado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido metacrilamido metil propano sulfónico, la sal de sodio de ácido metacrilamido metil propano sulfónico, ácido estiren sulfónico y combinaciones de los mismos.

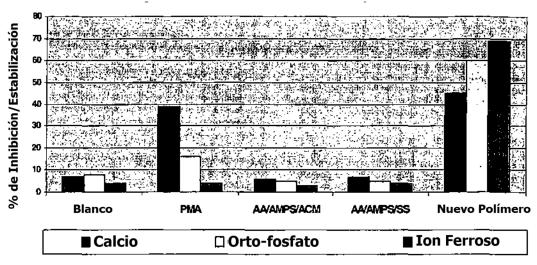
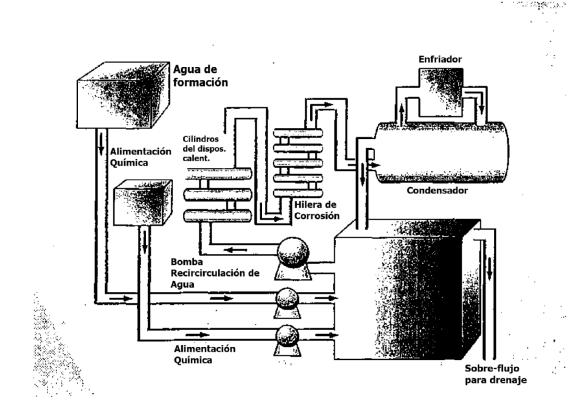


Figura 1: Ensayo de Eficiencia Multifuncional

Figura 2: Esquema de Ensayo Dinámico



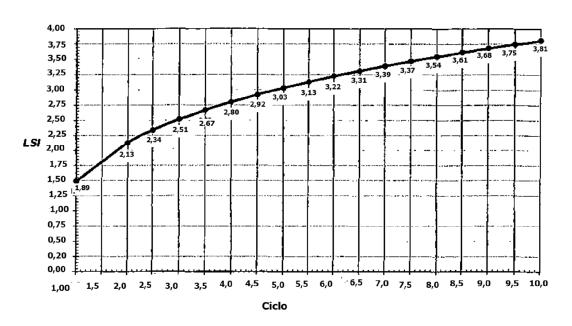


Figura 3: Valores de LSI por Ciclo de Concentración

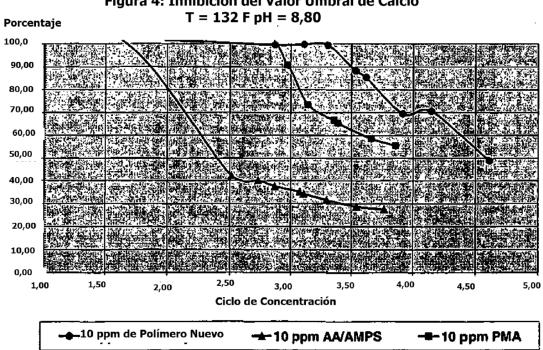


Figura 4: Inhibición del Valor Umbral de Calcio

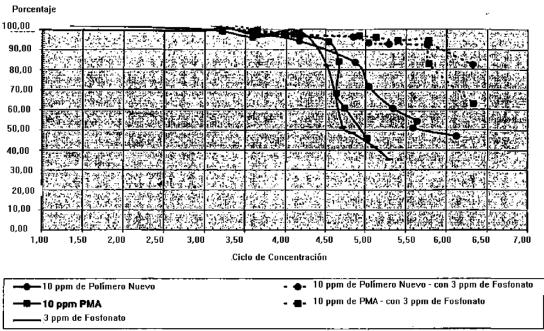
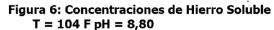


Figura 5: Inhibición del Valor Umbral de Calcio T = 104 F pH = 8,80



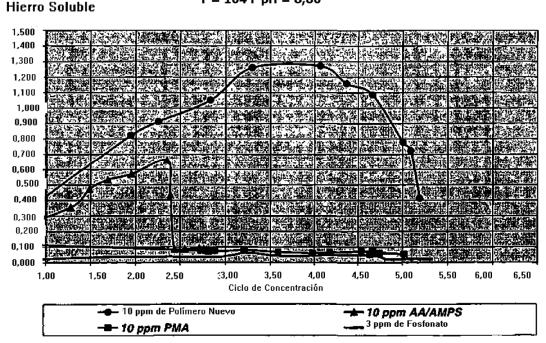


Figura 7: Concentraciones de Orto-Fosfato Logradas con una Alimentación de 3,0 mg/l

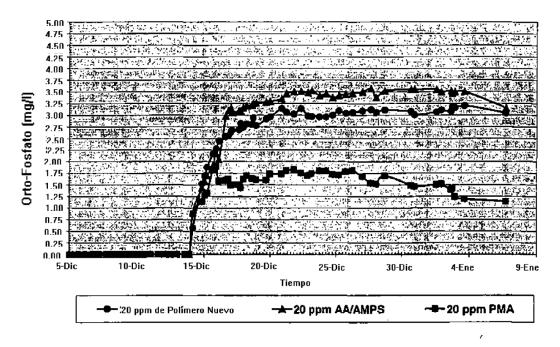


Figura 8: Resultados del Ensayo Dinámico sobre Cilindros

