



No. 14-085791- -00002-0001

Fecha: 2014-06-06 16:31:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 77

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente N°. 14-085.791

Solicitud de Diseño industrial titulado: "PROCESO DE OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS ALEATORIOS DERIVADOS DEL ÁCIDO ITACÓNICO Y / O SUS ISÓMEROS Y ALQUENIL SULFANATOS DE SODIO Y USO DEL PRODUCTO OBTENIDO"

Solicitante: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

Nuestra Ref: P2014/000067

Alexander Agudelo
Carlos A. Parra
Juan Felipe Acosta
Andrés Rincón
Mónica Guevara
Andrés Alvarado
María Clara Calderón
Mauricio Ávila
José Jairo Dangond
Gina Cáceres
Isabella Herrera
Zaava Ravid
Alejandro Moure
Miguel Felipe Porras
Catalina Amaya
Laura M. Escobar
Lorena Andrade
Sergio Arboleda
Carolina Celis
Catalina Jiménez

Medellín
María Clara Múnera
Eddie Manotas
Adrian Santamaría

Barranquilla
Gina De Echeona

MEMORIAL DE ALCANCE

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá, D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad en referencia, me permito aportar junto al presente memorial el documento de prioridad No. MX/a/2013/004644 con fecha 28 de Abril de 2013 y un recibo de \$128.000, por concepto de reivindicación de prioridad.

Atentamente,

CARLOS R. OLARTE
CC. No.79.782.747 de Bogotá
T.P. 74.295

Adjunto: Lo anunciado

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0051229

Bogotá D.C., Mayo 14 de 2014 - 16:17:43

RECIBIDO DE : OLARTE MOURE & ASOCIADOS

NI 830.122.870

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	601309041	14/05/2014	10.609.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	180.000.00	180.000.00
				\$180.000.00

SON: **CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-085791- -00002-0001

Fecha: 2014-06-06 16:31:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 76 **77**

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 14 de 2014 - 16:17:46



COPIA CERTIFICADA

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia Exacta -SOLICITUD, DESCRIPCION, REIVINDICACIONES,... de Solicitud de Patente número MX/a/2013/004644- presentado en este Organismo, con fecha 25 DE ABRIL DE 2013.

México, D.F. 30 DE ABRIL DE 2014.

COORDINADOR DEPARTAMENTAL
DE ARCHIVO DE PATENTES.

ING. CESAR ENRIQUE RODRIGUEZ
HERNANDEZ



INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
Dirección Divisinal de Patentes

☒ Solicitud de Patente
☐ Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad

☐ Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique cuál:
☐ Modelo Industrial ☐ Dibujo Industrial

Uso exclusivo Delegaciones y Subdelegaciones de la Secretaría de Economía y Oficinas Regionales de IMPI.

Sello

Folio de entrada

Fecha y hora de recepción

Solicitud
Expediente: MX/a/2013/004644
Fecha: 25/ABR/2013 Hora: 12:56:45
Folio: MX/E/2013/029512 275936



I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)

El solicitante es el inventor ☐ El solicitante es el causahabiente ☒

1) Nombre (s): INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

2) Nacionalidad (es): MEXICANA

3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730
Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO

4) Teléfono (clave): (55)9175-7563 5) Fax (clave): (55)9175-7561

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)

6) Nombre (s): LOS DRES. RAÚL HERNÁNDEZ ALTAMIRANO, VIOLETA YASMÍN MENA CERVANTES, LUIS SILVESTRE ZAMUDIO RIVERA, ERICK EMANUEL LUNA ROJERO, JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ MAGADÁN, DAVID AARÓN NIETO ÁLVAREZ, LA M. EN C. MIRNA PONS JIMÉNEZ, LOS INGS. ALEJÁNDR RAMÍREZ ESTRADA Y MARÍA DEL PILAR ARZOLA GARCÍA

7) Nacionalidad (es): TODOS DE NACIONALIDAD MEXICANA

8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730
Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO

9) Teléfono (clave): (55)9175-7563 10) Fax (clave): (55)9175-7561

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO (S)

11) Nombre (s): LIC. CARMEN YOLANDA MEDRANO ROSALES 12) R G P: DDAJ-17925

13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
AV. EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE No. 162, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACÁN, C.P. 07730
Población, Estado y País: MÉXICO, D. F., MÉXICO 14) Teléfono (clave): (55)9175-7563 15) Fax (clave): (55)9175-7561

16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones: INGS. RODOLFO ANGELES VÁZQUEZ, GUILLERMO SOTO CARRANZA, GREGORIO LARA BELTRÁN, FERNANDO THOMAS VELÁZQUEZ Y LOS LICs. JAIME PÉREZ DIMAS Y SALVADOR VELAZCO ARELLANO.

17) Denominación o Título de la Invención:
PROCESO DE OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS ALEATORIOS DERIVADOS DEL ÁCIDO ITACÓNICO Y/O SUS ISÓMEROS Y ALQUENIL SULFONATOS DE SODIO Y USO DEL PRODUCTO OBTENIDO

18) Fecha de divulgación previa
Día Mes Año

19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI

20) Divisinal de la solicitud
Número Figura jurídica
Día Mes Año

21) Fecha de presentación
Día Mes Año

22) Prioridad Reclamada:
País Día Mes Año No. de serie

Lista de verificación (uso interno)

No. Hojas		No. Hojas	
✓ 1	Comprobante de pago de la tarifa	✓ 2	Documento de cesión de derechos
✓ 62	Descripción y reivindicación (es) de la invención		Constancia de depósito de material biológico
✓ 10	Dibujo (s) en su caso		Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa
✓ 1	Resumen de la descripción de la invención		Documento (s) de prioridad
✓ 1	Documento que acredita la personalidad del apoderado		Traducción
		77	TOTAL DE HOJAS

Observaciones:

Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.

LIC. CARMEN YOLANDA MEDRANO ROSALES MÉXICO, D. F., A 25 DE ABRIL DE 2013.
Nombre y firma del solicitante o su apoderado Lugar y fecha

5

**PROCESO DE OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS ALEATORIOS DERIVADOS DEL
ÁCIDO ITACÓNICO Y/O SUS ISÓMEROS Y ALQUENIL SULFONATOS DE SODIO Y
USO DEL PRODUCTO OBTENIDO**

DESCRIPCIÓN

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con el proceso de obtención de copolímeros aleatorios derivados del ácido itacónico y/o sus isómeros y alquenil sulfonatos de sodio a través de una polimerización vía radicales libres a un pH ácido y que utiliza como iniciador un sistema redox, y su uso como inhibidores de incrustaciones minerales de carbonato de calcio, sulfatos de calcio, estroncio y bario y dispersantes de carbonato de calcio, sulfatos de estroncio, bario y calcio, arcillas y óxidos de hierro. Los copolímeros aleatorios previenen y controlan el daño a la formación y la obstrucción del aparejo de producción de hidrocarburos, que son causados por incrustaciones de sales minerales presentes en yacimientos petroleros y cuyo origen es la alta salinidad del agua de la formación, mezclas incompatibles de agua de inyección y agua de la formación, cambios de presión, temperatura y pH.

Los copolímeros aleatorios son utilizados para inhibir y dispersar incrustaciones minerales presentes en sistemas de enfriamiento y calderas utilizados en la industria petrolera y química y se caracterizan por ser tolerantes a altas concentraciones de iones divalentes, tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y que para su aplicación en el yacimiento o en el aparejo de producción se puede utilizar como medio de transporte agua tratada, agua de mar y/o agua característica del yacimiento. Así mismo, los copolímeros de la presente invención, tienen la característica de poder ser utilizados bajo condiciones de alta temperatura y poseer baja toxicidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La formación de incrustaciones en zonas de baja (matriz) y alta (fracturas) conductividad de yacimientos petroleros, así como en los sistemas de perforación de

pozos petroleros, sistemas de producción, equipos de superficie, calderas y sistemas de enfriamiento constituyen gran parte de los problemas encontrados en las operaciones petroleras.

- 5 La mayor parte de las incrustaciones que se encuentran en los campos petroleros se forman por precipitación de minerales presentes en el agua de la formación, o bien como resultado de que el agua producida, se sobresatura de componentes minerales cuando dos tipos de corrientes de agua, que son incompatibles (agua de inyección-agua de la formación), se encuentran en el fondo del pozo ó en la roca de la formación.

- 10 Cada vez que un pozo petrolero produce agua, o que utiliza inyección de agua como metodología de recuperación, surge la posibilidad de que se formen incrustaciones minerales.

- 15 El daño a la formación se define como la obstrucción parcial o total de origen natural o inducido que se presenta en la roca al flujo de fluidos de la formación productora (aceite y gas) hacia el pozo o viceversa, es un problema que puede ocurrir en las diferentes etapas del proceso de explotación y recuperación de hidrocarburos, como resultado de una alteración en las propiedades petrofísicas más importantes de la roca como son la porosidad efectiva y la permeabilidad absoluta. El daño a la formación puede ser de
- 20 origen natural o inducido por los fluidos utilizados en las distintas operaciones que se llevan a cabo en los pozos, tales como la perforación, cementación, terminación, reparación, producción, tratamiento de estimulación e inyección de agua o gas.

- 25 Las incrustaciones pueden desarrollarse en los poros de la formación en las cercanías del pozo, con lo cual, la porosidad y la permeabilidad de la roca se ven reducidas drásticamente y además pueden estar presentes en la tubería de producción e inyección, lo anterior trae como consecuencia: daño a la formación del yacimiento petrolero, decremento de la producción de aceite crudo, problemas con la inyección de agua, restricción en el flujo (pérdidas de presión), trabajos de reacondicionamiento de
- 30 pozos debido a la reducción en la producción, corrosión en las tuberías de producción e inyección y en equipos de superficie, entre otros. Todos estos problemas generan

costosos tratamientos de limpieza, además del remplazó y mantenimiento continuo de equipos y tuberías, sino se controla adecuadamente la pérdida de un pozo productivo.

Los factores que influyen en la formación de estos depósitos son: temperatura, presión, velocidad de flujo, salinidad, concentración de sólidos disueltos en el agua, pH, entre otros.

Las incrustaciones encontradas en zonas de baja (matriz) y alta conductividad (fracturas) del yacimiento varían en su composición, principalmente se encuentran compuestas de carbonato de calcio, sulfatos de calcio, estroncio y bario, así como, óxidos de hierro.

Algunas incrustaciones minerales, como el carbonato de calcio (CaCO_3), se pueden disolver con ácidos, pero esto depende de manera importante de la pureza del mineral, debido a que generalmente el carbonato de calcio se encuentra combinado con otros minerales como el sulfato de calcio y el sulfato de bario, los cuales son muy estables en ambientes ácidos.

Las salmueras de yacimientos petroleros contienen partículas tales como arcillas, y precipitados, compuestos principalmente de calcio. Las partículas pueden depositarse y acumularse sobre las superficies, produciendo excesivos sedimentos en las regiones de baja velocidad del agua, e interferir con el flujo de agua a través de la porosidad efectiva de las formaciones de yacimientos.

Para el caso particular del área de servicios, la formación de depósitos en sistemas de enfriamiento constituye uno de los problemas más importantes para las operaciones de producción en la industria en general. Las principales problemáticas que ocasionan los depósitos de incrustaciones son: disminución de la transferencia de calor, restricción en el flujo (pérdidas de presión), corrosión, entre otros, lo cual genera costosos gastos de limpieza, además del paro y mantenimiento continuo de equipos y tubería.

6

Para contrarrestar este tipo de problemáticas, se han utilizado a nivel mundial una amplia variedad de métodos, dentro de los que destacan por su eficiencia y costo, aditivos químicos como: inhibidores de incrustación, dispersantes de sales inorgánicas y disolventes ácidos, ya sea, en conjunto o de manera independiente.

5 Dentro de los productos químicos más utilizados se encuentran:

- 10
- 1) Agentes secuestrantes. Estos funcionan a través de la quelación de los cationes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) presentes en el agua congénita, de manera que sus productos de solubilidad no sean excedidos debido a la concentración. Uno de los productos más utilizados es el ácido etilendiaminotetracético (EDTA).

Las desventajas que presentan este tipo de productos son:

- a) Debido a que funcionan en forma estequiométrica, es necesaria una gran cantidad de agente quelante, lo cual no es deseable desde el punto de vista económico.

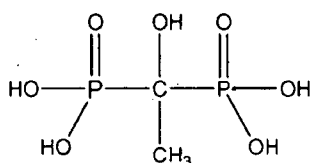
15

- b) Son efectivos únicamente a bajas concentraciones de iones divalentes disueltos.

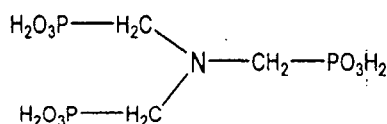
- 20
- 2) Poli(fosfatos). Los más utilizados son el hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆, el tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y diversos oligo-fosfatos, tales como los que se indican en la patente estadounidense US 2,358,222 y cuyas fórmulas estructurales son las siguientes: $\text{Na}_9\text{P}_7\text{O}_{22}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Estos inhibidores funcionan en agua que contiene concentraciones moderadas de calcio y a un pH cercano al neutro. El problema que presentan los poli(fosfatos) es que, el enlace fósforo-oxígeno (P-O) suele reducirse y formar iones ortofosfato (PO_4^{-3}) (J. Phys. Chem. A 1998, 102, 2838-2841), los cuáles pueden reaccionar con los iones de calcio (Ca^{2+}) para formar fosfatos de calcio (CaHPO_4 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Se ha reportado en la literatura (patente estadounidense US 4,673,508 "Inhibition of calcium phosphate scale formation with a maleate polymer", EP0267597A2 "Calcium phosphonate inhibition", patente estadounidense US 4,929,632 "Calcium phosphate scale control methods"), que este tipo de compuestos generan problemas de obstrucción en tuberías, corrosión y disminución en la transferencia de calor de los
- 25
- 30

equipos cuando se manejan concentraciones altas de iones divalentes, alta temperatura y cambios bruscos de pH (B. P. Boffardi, Materials Performance, 50, 1993).

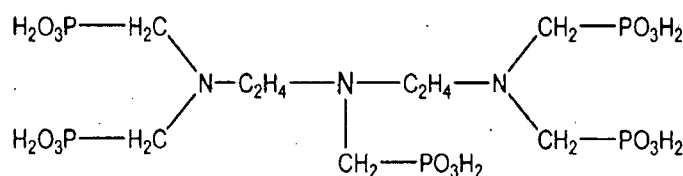
- 3) Organofosfonatos. Son compuestos que contienen en su estructura el enlace fósforo-carbono (P-C), funcionan a través de los mecanismos de inhibición en el umbral de precipitación y modificación cristalina. Los organofosfonatos son ampliamente utilizados como inhibidores de incrustación de carbonato de calcio, entre los más comunes se encuentran el ácido 1-hidroxietileno 1,1, difosfónico (a), ácido amino tri-metilen fosfónico (b) y el ácido dietilentriamina pentametilen fosfónico (c) (1).



(a)



(b)

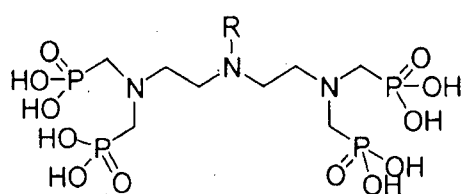


(c)

- (1) Fosfonatos empleados como inhibidores de incrustación a) ácido 1-hidroxietileno 1,1, difosfónico, b) ácido amino tri-metilen fosfónico, c) ácido dietilentriamina pentametilen fosfónico.

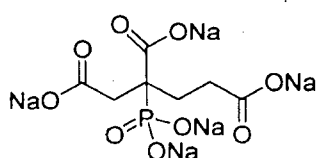
Además, existen otros organofosfonatos con aplicación como antiincrustantes como se indica en los siguientes documentos de patentes:

La patente estadounidense US 3,974,090 señala la síntesis y uso de fosfonatos con la formula estructural que se muestra a continuación:



(2)

La patente estadounidense US 3,886,205 describe y protege la síntesis y uso de un compuesto inhibidor de incrustación como el que se muestra a continuación:



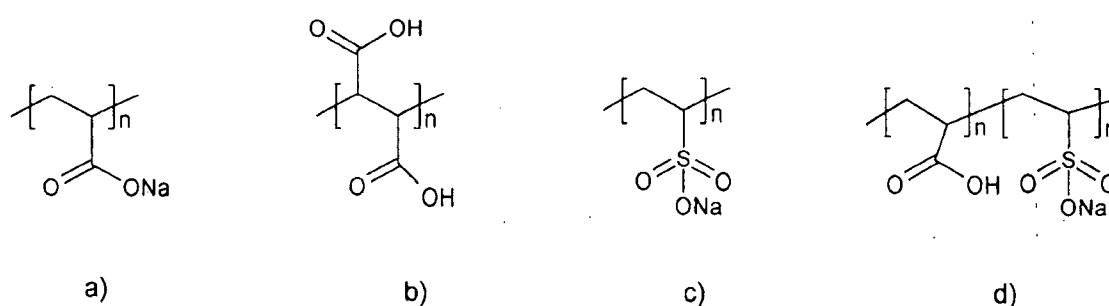
(3)

Este tipo de inhibidores presentan la ventaja de que el enlace fósforo-carbono es menos susceptible de hidrolizarse, pero en condiciones más severas de operación como cambios bruscos de pH, alta concentración de iones calcio y temperaturas mayores a 150°C provocan que sean susceptibles de reaccionar con los iones calcio para formar fosfatos de calcio (G. E. Geiger, *Water & Process Technology*, 2006, 1-7, "New Non-Phosphorous Calcium Carbonate Inhibitor Reduces Phosphorus Levels and Overcomes Limitations of Phosphonates"; J. M. Brown, W. S. Carey, J. F. McDowell, *Corrosion/93*, Paper No. 463, 1993; "Development of an Environmentally Acceptable Cooling Water Treatment Program: Non-Phosphorus Scale Inhibitor"; W. Wang, A. T. Kan, M. B. Tomson, *SPE* 155108, 2012, 1-16; "A Novel and Comprehensive Study and Polymeric and Traditional Phosphonate inhibitors for High Temperature Scale Control"; F. H. Browning, H. S. Fogler, *Langmuir* 1995, 11, 4143–52; "Effect of synthesis parameters on the properties of calcium phosphonate precipitates"). Añadido a lo anterior, los organofosfonatos son susceptibles de degradarse por biocidas oxidantes (*Separation Science and Technology*, 42, 2007, 1639–1649; "Degradation of Phosphonate-Based Scale Inhibitor Additives in the Presence of Oxidizing Biocides: "Collateral Damages" in Industrial Water Systems") y formar iones ortofosfato, los cuáles reaccionan con los iones calcio presentes en el agua para formar fosfatos de

calcio y por lo tanto generar problemas de obstrucción de tuberías y disminución en la transferencia de calor en sistemas de enfriamiento.

4) Polímeros. Generalmente los anti-incrustantes poliméricos inhiben la formación de incrustaciones quimisorbiéndose sobre las caras de los sitios activos de los microcristales, y mediante fenómenos como los de modificación cristalina, dispersión e inhibición en el umbral de precipitación evitan el crecimiento y aglomeración de microcristales.

Algunos de los polímeros más utilizados (4) son el poli(acrilato) de sodio, poli(ácido maleico), polivinil sulfonato de sodio y copolímeros derivados del ácido acrílico-vinil sulfonato de sodio.



(4). Polímeros empleados como inhibidores de incrustación: a) poli(acrilato) de sodio, b) poli(ácido) maleico, c) polivinil sulfonato de sodio y d) copolímero derivado del ácido acrílico-vinil sulfonato de sodio.

Asimismo, y con el fin de crear sistemas mejorados se han desarrollado composiciones que contienen diversos agentes antiincrustantes y entre los que destacan los siguientes:

La patente europea EP 0256057B1 ("Scale inhibitor"). Describe el uso de productos para prevenir la formación de incrustaciones de calcio y magnesio en sistemas de evaporación, calentadores y equipos de purificación de agua. Esta patente se enfoca en el efecto sinérgico que se genera al combinar tres inhibidores. Las evaluaciones fueron realizadas utilizando diferentes combinaciones de los inhibidores de incrustaciones a

modo de encontrar la formulación más efectiva para el control de incrustaciones de CaSO_3 , CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La formulación más efectiva está conformada por dos polímeros (poliácido maleico y copolímero derivado de estiren sulfonato de sodio y ácido maleico) y un ácido amino fosfónico.

5

La solicitud de patente europea EP0976911A1 ("Scale inhibitors"). Describe una composición de inhibidores de incrustaciones comerciales aplicados en sistemas de extracción y producción de hidrocarburos. Las composiciones contienen inhibidores comerciales, tales como fosfonatos, copolímeros y terpolímeros base ácido acrílico, ácido fosfino-carboxilato y fosfato esteres combinados con aminas, ya que, esta combinación genera una ventaja frente a los inhibidores convencionales especialmente cuando se utiliza dietilentriamina-tetrametilenfosfato. Las aminas de este tipo, tienen la característica de permanecer en el fluido en un amplio intervalo de temperaturas, además de ser solubles en hidrocarburos como queroseno, diesel y naftas aromáticas pesadas.

15

La patente estadounidense US 4,331,792 ("Continuous process for production of copolymer of an alkali metal vinyl sulfonate and acrylic acid"), describe el proceso de producción continua del copolímero base vinil sulfonato de sodio y ácido acrílico, en la que los monómeros son mezclados y el pH ajustado a un intervalo de 4-5.5. Además, el medio de reacción es combinado con persulfato de amonio y bisulfito de sodio como agentes catalíticos promotores de radicales libres. La reacción es realizada en un reactor tubular operado adiabáticamente a temperaturas de 140-220°F y tiempos de residencia de 5 a 7 minutos, mientras que el copolímero resultante es retirado por precipitación con metanol. También, la patente menciona que el copolímero obtenido es útil para prevenir la formación de incrustaciones de calcio y magnesio.

20

25

La patente estadounidense US 4,710,303 ("Low molecular weight polyvinyl sulfonate for low pH barium sulfate scale control"), describe un método para inhibir incrustaciones con polivinil sulfonato de sodio y compara su efectividad con respecto a otros compuestos (fosfato esteres, hexametafosfato de sodio, 1-hidroxietilen-1,1-

30

ácidodifosfónico, dietilentriamina fosfonato, copolímero ácido acrílico-ácido maleíco, poliácido acrílico) en una salmuera sintética que contiene iones de Ba^{2+} y SO_4^{2-} . Con base a este método, el Polivinil sulfonato de sodio es efectivo en la inhibición de las incrustaciones a condiciones de $\text{pH}=2.5-4$ y una temperatura de 70°C en concentraciones de 5-10 ppm.

La patente estadounidense US 5,089,150 ("Method of increasing retention of scale inhibitors in subterranean formations"), describe un método para entrecruzar polímeros base acrilatos y fosfatos con polímeros base hidróxidos a modo de hacer compuestos más resistentes y compatibles en ambientes de alta salinidad característicos de formaciones subterráneas. De acuerdo con esta patente, el punto clave en la estabilidad de los inhibidores está en el entrecruzamiento de los polímeros con polialcoholes, el cual, ocurre por esterificación de los carboxilatos del inhibidor y los hidróxidos del polialcohol, lo que provoca que aumente el peso molecular de las cadenas poliméricas, y lo mismo ocurre, si el polímero está constituido de grupos fosfatos. Como método de prueba utilizaron roca arcillosa tipo berea pre-saturada con agua congénita a 90°C y una solución inyectada con 2000 ppm de inhibidor disuelto en agua de mar por cada 15 volúmenes de poro.

La patente estadounidense US 8,215,398 ("Polysaccharide based scale inhibitor"), propone un método para modificar polisacáridos, ya que los derivados de este tipo de compuestos resultan ser efectivos en la inhibición de diferentes tipos de incrustaciones. El polisacárido modificado tiene un peso molecular de hasta 500,000 uma, además, tiene la característica de ser biodegradable y resistente a altas temperaturas. Resulta útil en el control de la corrosión e incrustaciones en yacimientos debido a su alta tolerancia a sales orgánicas e inorgánicas como cloruros de sodio, potasio e iones de Calcio y Magnesio.

La solicitud de patente estadounidense US 2002/0150499A1 ("Oil-soluble scale inhibitors with formulation for improved environmental classification") proporciona información acerca de la composición de inhibidores de incrustaciones con aplicación

en sistemas de producción de hidrocarburos. Las formulaciones contienen inhibidores comerciales en su forma acida, 2-etil-hexilamina (2-EHA) y aminas similares. Las formulaciones descritas presentan la ventaja frente a los inhibidores de incrustaciones convencionales, debido a que son menos tóxicos y más biodegradables.

5

La solicitud de patente estadounidense US 2005/0282712A1 ("Scale control composition for high scaling environments") describe la efectividad de polimeros base fosfonatos, sulfonatos de sodio y dicarboxilatos insaturados, los cuales son útiles en el control de incrustaciones de BaSO_4 y CaCO_3 en formaciones de yacimientos petroleros.

10

La solicitud de patente estadounidense US 2007/0267193A1 ("Stimulating oilfields using different scale-inhibitors") expone un método para estimular un yacimiento, utilizando inhibidores de incrustaciones, con técnicas de recuperación secundaria. El método comprende la inyección de vapor de agua y la medición de las fracciones de inhibidor contenidas en los fluidos recuperados.

15

La solicitud de patente estadounidense US 2010/0163494A1 ("Preparation of environmentally acceptable scale inhibitors") presenta un método para el control de las incrustaciones empleando aminoácidos para preparar alquil-fosfonatos, los cuales son conseguidos controlando la reacción de alquil-fosfonación. De acuerdo con esta propuesta, al ser sustituidos los hidrógenos (-H) de cada grupo de amina con grupos alquil-fosfonatos (-R-PO-(OH)₂) éste tipo de compuestos resultan ser muy efectivos en la inhibición de incrustaciones de CaCO_3 y BaSO_4 . Sin embargo, resulta que los aminoácidos mono alquilados tienden a ser más biodegradables que los aminoácidos di-sustituidos con alquil-fosfonatos.

20

25

La patente estadounidense US 6,924,53B2 ("Scale removal") describe un método para remover incrustaciones (principalmente de BaSO_4 y CaCO_3) en el interior o cerca del pozo productor en procesos de recuperación de hidrocarburos utilizando líquidos iónicos como: 1-etil-3-metilimidazol tetracloroaluminato, 1-butilpiridin nitrato, 1-etil-3-metil imidazol tetrafluoroborato y 1-butilpiridino hexafluorofosfato.

30

13
15

La patente estadounidense US 7,306,035 ("Process for treating a formation") propone un método para incrementar la producción de los yacimientos utilizando productos químicos en forma de geles a modo de que éstos, una vez dentro de la formación, encapsulen el aceite y faciliten su extracción. Por otra parte, esta propuesta toma en cuenta aspectos como la importancia del control de las incrustaciones, de modo que propone el uso de otras sustancias como aditivos en la formulación de dichos geles.

Comúnmente, algunas de estas sustancias químicas son inhibidores de incrustación compuestos de grupos carboxílicos, sulfónicos y combinados con moléculas conformadas de grupos ácidos carboxílicos, aminoácidos, ácidos hidroxicarboxílicos, hidróxilos, aminofosfatos o sulfonatos.

La patente europea EP 1639228B1 ("Method for stimulating an oilfield comprising using different scale-inhibitors") plantea la producción de crudo inyectando vapor de agua en la zona productora como fluido de desplazamiento y recuperarlo como un fluido compuesto de aceite, la intención de esta propuesta es realizar las inyecciones de los fluidos en diferentes segmentos de la zona productora. También contempla el uso de inhibidores de incrustación a diferentes concentraciones e inyectado de manera directa y/o diluido.

De manera general este es un método de producción en el que al inyectar inhibidor en zonas distintas se permite una mejora en el control de las incrustaciones.

En virtud de las demandas de los procesos de producción de hidrocarburos, así como en el área de servicios, específicamente sistemas de enfriamiento y calderas, este tipo de sustancias deben ser capaces de trabajar en condiciones de operación severas y de baja toxicidad.

Por lo tanto, el desarrollo de inhibidores de incrustación y dispersantes mejorados es una meta que a nivel mundial se persigue continuamente, y es el objetivo de la presente invención.

79
16

Hacemos mención que, la química supramolecular es la parte de la química que se encarga del estudio de sistemas que envuelven agregados de moléculas o iones que se encuentran unidos a través de interacciones no covalentes, tales como interacciones electrostáticas, enlaces de coordinación, puentes de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones de dispersión y efectos solvofóbicos.

La química supramolecular puede dividirse en dos grandes áreas; 1) Química Hospedero-Huésped y 2) Auto-ensamblamiento. La diferencia entre estas dos grandes áreas es cuestión de tamaño y forma; donde no hay una diferencia significativa de tamaño y ninguna de las especies actúa como hospedero para la otra, la unión no covalente entre dos o más especies se denominada auto-ensamblamiento.

Desde el punto de vista energético, las interacciones supramoleculares son mucho más débiles que los enlaces covalentes, los cuales se encuentran ubicados en el intervalo energético de 150 a 450 KJ/mol para enlaces sencillos. El intervalo energético de las interacciones no covalentes se encuentra ubicado desde 2 kJ/mol para interacciones de dispersión hasta 300 kJ/mol para interacciones ion-ion (Tabla 1) y la suma de varias interacciones supramoleculares pueden dar origen a complejos supramoleculares altamente estables.

En cuanto a la formación de complejos supramoleculares a partir de la interacción de polímeros o compuestos orgánicos con sales minerales con propiedades incrustantes en la literatura se encuentran los siguientes ejemplos:

El artículo intitulado "Binding of Calcium and Carbonate to Polyacrylates" (Journal of Physical Chemistry B 2009, 113, 7081-7085) propone que la interacción de poliacrilatos con carbonato de calcio es un proceso termodinámicamente favorecido que da origen a la formación de complejos, que tienen la característica de impedir el crecimiento de los cristales de carbonato de calcio.

1/5
17

Tabla 1. Fuerza de Interacciones Supramoleculares

Interacción	Fuerza (Kj/mol)
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Puente de hidrógeno	4-120
Catión- Π	5-80
Π - Π	0-50
Van der Walls	< 5
Hidrofóbicas	Relacionada con la energía de interacción solvente-solvente

El artículo intitulado "Control of Crystal Nucleation and Growth of Calcium Carbonate by Synthetic Substrates" (*Chemistry of Materials* 2001, 13, 3245-3259) indica que la nucleación y crecimiento de cristales de carbonato de calcio puede ser controlado a través del uso de substratos sintéticos y que en tal proceso se tiene la formación de complejos supramoleculares derivados del proceso de adsorción de monómeros o polímeros carboxilados sobre superficies de carbonato de calcio.

El artículo intitulado "A new Design Strategy for Molecular Recognition in heterogeneous Systems: A Universal Crystal-Face Growth Inhibitors for Barium Sulfate", Peter V. et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11557-11558), indica que la estrategia de diseño de nuevos aditivos que controlen problemas de incrustación se basan en el reconocimiento molecular y que macrociclos derivados de poli-aminometilfosfonatos controlan el crecimiento de cristales de sulfato de bario a través de la formación de complejos.

El artículo intitulado At the Interface of Organic and Inorganic Chemistry: Bioinspired Synthesis of Composite Materials (*Chemistry of Materials* 2001, 13, 3227-3235) indica que el diseño de modelos artificiales de los procesos de biomineralización ha conllevado a la unión de la investigación de materiales inorgánicos y química orgánica supramolecular y que ligandos de poliamidas con carboxilatos interactúan con cristales de calcita. Asimismo, en el artículo se menciona que copolímeros en bloque con dos

46
17

grupos hidrófilos han sido usados exitosamente para modular la morfología de materiales inorgánicos tales como carbonato de calcio y sulfato de bario.

La química computacional es una herramienta ampliamente utilizada a nivel mundial para predecir la estabilidad y estructura de sistemas químicos con potenciales propiedades mejoradas y ha encontrado aplicación a nivel industrial en el desarrollo de estudios de relación estructura-actividad cuantitativos. Dentro de los métodos computacionales de cálculo que se han utilizado para este fin se encuentran los métodos de mecánica molecular, los métodos cuánticos, dentro de los que se tienen los métodos semiempíricos y *ab initio*, y los métodos de teoría del funcional de la densidad. Como ejemplos en la literatura que demuestran el uso de la química computacional para predecir de manera precisa interacciones supramoleculares en sistemas químicos, y/o aspectos termodinámicos y cinéticos de procesos químicos se pueden citar los artículos intitulados: 1) Cornucopian Cylindrical Aggregate Morphologies from Self-Assembly of Amphiphilic Triblock Copolymer in Selective Media (Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109, 21549-21555), 2) Density Functional Calculations, Synthesis, and Characterization of Two Novel Quadruple Hydrogen-Bonded Supramolecular Complexes (Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108, 5258-5267), 3) Strong Decrease of the Benzene-Ammonium Ion Interaction upon Complexation with a Carboxylate Anion (Journal of American Chemical Society, 1999, 121, 2303-2306).

Es importante resaltar que en ninguna de las referencias anteriormente citadas se habla acerca de la obtención de copolímeros aleatorios base ácido itacónico o isómeros y alquenil sulfonatos de sodio y su uso para inhibir incrustaciones minerales como carbonato de calcio y sulfatos de bario, estroncio y calcio que se presentan por la incompatibilidad de aguas (agua de inyección-agua de la formación) en un yacimiento petrolero, así como en el aparejo de producción de un pozo petrolero y como dispersantes de arcillas, carbonato de calcio, sulfatos de bario, estroncio y calcio y óxidos de hierro presentes en instalaciones petroleras. Tampoco se menciona su uso en sistemas de enfriamiento y calderas presentes en la industria petrolera y química.

18
19

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS DE LA INVENCION

Con el propósito de tener un mejor entendimiento en cuanto a la aplicación de los copolímeros como inhibidores y dispersantes de incrustaciones minerales de la presente invención, a continuación se hará referencia a los dibujos que se describen a continuación:

En la Figura No. 1 se muestra el espectro de infrarrojo del producto 1.

En la Figura No. 2 se muestra el espectro de RMN de ^1H del producto 1.

En la Figura No. 3 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del producto 1.

En la Figura No. 4 se muestra la morfología y composición de cristales de sulfato de calcio, a) sin producto químico y b) con 200ppm del producto 1.

En la Figura No. 5 se muestra la morfología y composición de los cristales de carbonato de calcio, a) sin producto químico y a diferentes concentraciones del producto 1, b) 50 ppm, c) 100ppm, d) 200ppm, e) 400ppm, f) 600ppm y g) 800ppm.

En la Figura No. 6 se muestra el fundamento de operación de un fotómetro.

En la Figura No. 7 se ilustra el sistema para evaluar la compatibilidad de aguas bajo condiciones de yacimiento.

En la Figura No. 8 se muestran las mirillas de alta presión y alta temperatura que contienen: a) Mezcla de Agua de formación + Agua de mar y b) Mezcla de Agua de formación + Agua de mar + Producto 1.

En la Figura No. 9 se muestra una gráfica de factor de recuperación contra volumen de poro inyectado.

En la Figura No. 10 se muestran: a) Imagen de microcopia electrónica de la muestra de roca y b) composición de las sales que obstruyeron los poros de la roca.

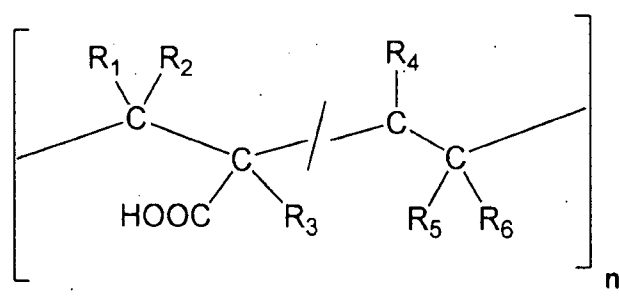
En la Figura No. 11 se muestra una gráfica del factor de recuperación contra el tiempo.

En la Figura No. 12 se muestran: a) Roca de la formación dañada por la precipitación de sulfato de calcio y b) Fragmentación y disminución del tamaño de los cristales de sulfato de calcio sobre la roca de la formación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con el proceso de obtención de copolímeros aleatorios base ácido itacónico o sus isómeros y alquenil sulfonatos de sodio de fórmula

estructural (5), a través de una polimerización en solución acuosa vía radicales libres a un pH ácido en el intervalo de 1.0 a 3.5 y como iniciador un sistema redox, y su uso como inhibidores de incrustaciones minerales como carbonato de calcio, sulfatos de calcio, estroncio y bario y dispersantes de arcillas, óxidos de hierro, carbonato de calcio y sulfatos de estroncio, bario y calcio. Los copolímeros previenen y controlan el daño a la formación y la obstrucción del aparejo de producción de la hidrocarburos, que son causados por incrustaciones de sales minerales presentes en yacimientos petroleros y cuyo origen es la alta salinidad del agua de la formación, mezclas incompatibles de agua de inyección y agua de la formación, cambios de presión, temperatura y pH. Los copolímeros son utilizados para inhibir y dispersar incrustaciones minerales presentes en sistemas de enfriamiento y calderas utilizados en la industria petrolera y química y se caracterizan por ser tolerantes a altas concentraciones de iones divalentes, tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y que para su aplicación en el yacimiento o en el aparejo de producción se utiliza como medio de transporte agua tratada, agua de mar y/o agua característica del yacimiento. Asimismo, los copolímeros aleatorios de la presente invención, tienen la característica de poder ser utilizados bajo condiciones de alta temperatura, alta salinidad y poseer baja toxicidad.



(5)

Donde: $R_1 = -H, -CH_3$, $R_2 = -H, -CH_2COOH, COOH$, $R_3 = -CH_2COOH, H$, $R_4 = -H$, $R_5 = -H, -CH_3$, $R_6 = -SO_3Na, -CH_2SO_3Na, -CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3Na, C_6H_4SO_3Na$, donde n oscila entre 2 y 75.

Para el desarrollo de la presente invención se siguió un procedimiento que consta de las siguientes etapas: 1) Diseño molecular a través de química computacional, 2)

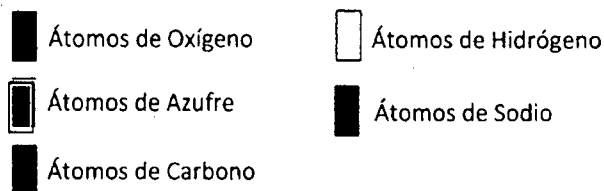
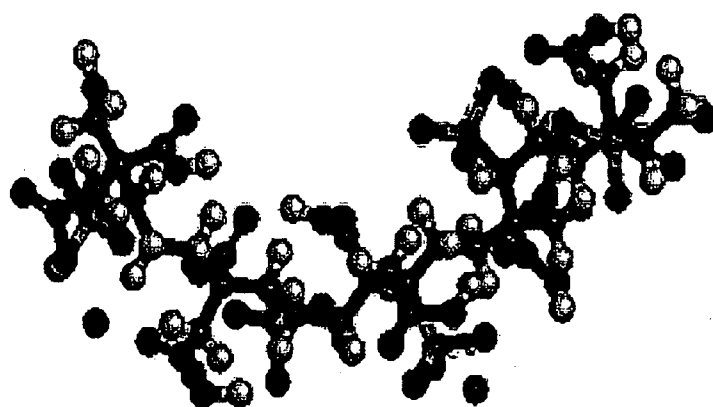
Síntesis y caracterización de copolímeros aleatorios y 3) Evaluación experimental de las propiedades anti-incrustantes y dispersantes.

La selección de la presente metodología se fundamenta en el hecho de que el punto clave para desarrollar agentes anti-incrustantes tolerantes a altas salinidades y concentraciones de iones divalentes y capaces de soportar condiciones de altas temperaturas y presiones, es el entendimiento a nivel molecular de como copolímeros aleatorios base ácido itacónico o sus isómeros y alquenil sulfonatos de sodio se adsorben sobre cristales de sales minerales con propiedades incrustantes y dan origen a complejos supramoleculares capaces de: 1) Inhibir en el umbral de precipitación justo después de que un centro de nucleación se ha formado. El copolímero se adsorberá sobre una de las caras microcristalinas del centro de nucleación de la sal inorgánica y formará pares iónicos, impidiendo la difusión de iones hacia los centros de crecimiento; 2) Distorsionar o modificar la red cristalina. Al adsorberse el copolímero sobre un cristal de una sal inorgánica, se producirán alteraciones en las propiedades superficiales tales como: tamaño, adherencia, dureza, tenacidad, estructura cristalina, etc.; trayendo como consecuencia que los cristales se fragmenten, se vuelvan amorfos, blandos y poco adherentes, y por lo tanto se facilite su remoción por el flujo continuo de agua y 3) Dispersar. Los grupos funcionales sulfonatos y di-ácidos carboxílicos de los copolímeros se adsorberán sobre los sitios activos de los cristales en crecimiento y a través de las cadenas poliméricas no adsorbidas se generan efectos estéricos y de repulsión electrostática, lo cual incrementara la estabilidad coloidal de las partículas inorgánicas para mantenerlas dispersas y evitar su aglomeración, de esta manera se facilitará su remoción a través del flujo continuo de agua.

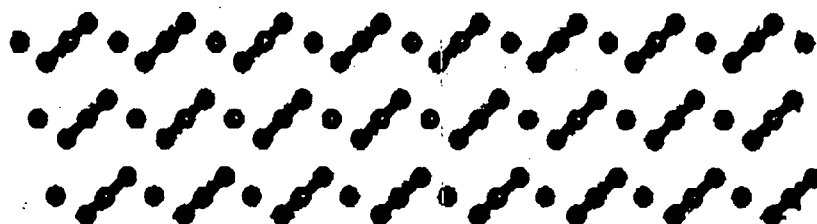
1) Diseño molecular a través de química computacional. Con fines de clarificación, antes de entrar a detalle, conviene mencionar que, lo que se utiliza hoy en día, antes de desarrollar nuevos productos químicos con propiedades mejoradas, es diseñar a través de cálculos teóricos, la molécula con el cual se pretenda resolver un determinado problema, lo cual hicimos de la manera que a continuación se explica:

20
22

- a) Se utilizó la estructura química del compuesto **A** que se muestra en (6) para representar a un copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1.
- b) Se utilizó la estructura química de la superficie **B** que se muestra en (7) para representar a cristales de Carbonato de Calcio en su forma polimórfica de Calcita.
- c) Las geometrías de la estructura química del compuesto **A** y la superficie **B** fueron minimizadas en un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) a través de métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW.
- d) A través de química computacional y utilizando un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) con métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW fueron puestos a interaccionar el compuestos **A** y la superficie **B**, obteniéndose como resultado el complejo supramolecular **C** (8) y los resultados energéticos se muestran en la Tabla 2.

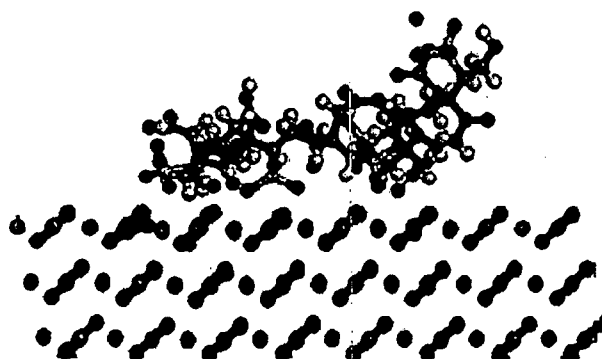


- (6) Estructura química **A** que representa a un copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1.



Átomos de Oxígeno
 Átomos de Calcio
 Átomos de Carbono

(7) Estructura química de la superficie **B** que representa a cristales de Carbonato de Calcio en su forma polimórfica de Calcita.



Átomos de Oxígeno
 Átomos de Hidrógeno
 Átomos de Azufre
 Átomos de Calcio
 Átomos de Carbono
 Átomos de Sodio

(8) Complejo supramolecular **C** obtenido través de química computacional y posterior al proceso de interacción del compuesto **A** con la superficie **B**.

El análisis de los resultados de la Tabla 2 muestra que la formación del complejo supramolecular **C** a partir de la interacción molecular del compuesto **A** y la superficie **B** (9) se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Asimismo, la energía de interacción de -175.49 Kcal/mol (-734.60 kJ/mol) indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

27/24

Tabla 2. Energía del compuesto **A**, de la superficie **B** y del complejo supramolecular **C** obtenidos a través de métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW.

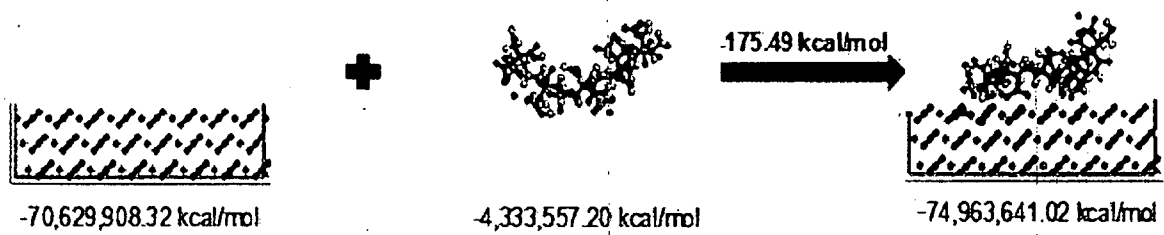
Compuesto o Complejo	Teoría de los Funcionales de la Densidad, Funcional LDA-VW	
	Energía total (Kcal/mol)	Energía de Interacción (Kcal/mol)
A	-4,333,557.20	
B	-70,629,908.32	
C	-74,963,641.02	-175.49

donde:

A = Copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1.

B = Superficie de Carbonato de Calcio en su forma polimórfica de Calcita.

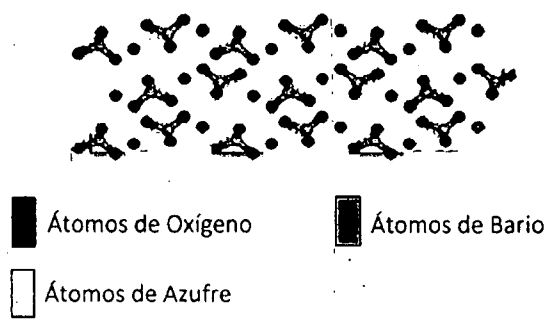
C = Complejo supramolecular derivado de la interacción del copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1, que corresponde al compuesto **A** (6), y la superficie de Carbonato de Calcio en su forma polimórfica de Calcita **B** (7).



(9) Formación del complejo supramolecular **C** a partir de la interacción molecular del compuesto **A** y la superficie **B**.

Determinación de la interacción entre el copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio con sulfato de bario. Con el fin de determinar la capacidad

que tendrían los copolímeros aleatorios base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio de formar complejos supramoleculares con cristales de sulfato de bario y controlar su crecimiento, se procedió a simular a través de química computacional y utilizando un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) con métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW el proceso de interacción de un copolímero aleatorios base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio, con peso molecular 1220 y polidispersidad de 1, que corresponde a la estructura química del compuesto **A (6)** con la superficie **D** que se muestra en **(10)** y que representa a cristales de Sulfato de Bario en su forma polimórfica de Barita, obteniéndose como resultado el complejo supramolecular **E (11)**, y los resultados energéticos se muestran en las Tabla 3.



(10) Estructura química de la superficie **D** que representa a cristales de Sulfato de Bario en su forma polimórfica de Barita.

El análisis de los resultados de la Tabla 3 muestra que la formación del complejo supramolecular **E** a partir de la interacción molecular del compuesto **A** y la superficie **D (12)** se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -162.38 Kcal/mol (-679.73 kJ/mol) indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.

24
26

Tabla 3. Energía del compuesto **A**, de la superficie **D** y del complejo supramolecular **E** obtenidos a través de métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW.

Compuesto o Complejo	Teoría de los Funcionales de la Densidad, Funcional LDA-VW	
	Energía total (Kcal/mol)	Energía de Interacción (Kcal/mol)
A	-4,333,557.20	
D	-40,730,087.12	
E	-45,063,806.70	-162.38

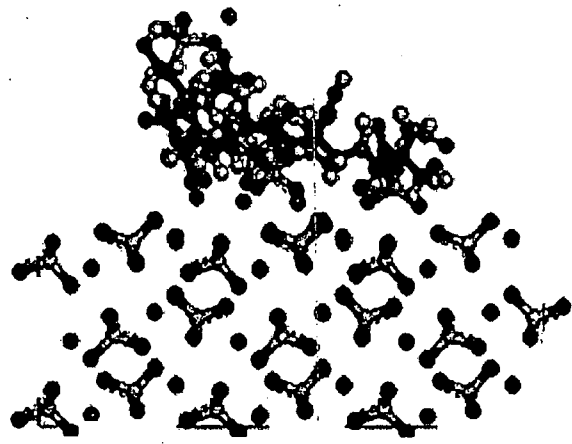
donde:

A = Copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1.

D = Superficie de Sulfato de Bario en su forma polimórfica de Barita.

E = Complejo supramolecular derivado de la interacción del copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1, que corresponde al compuesto **A (6)**, y la superficie de Sulfato de Bario en su forma polimórfica de Barita **D (7)**.

23
27

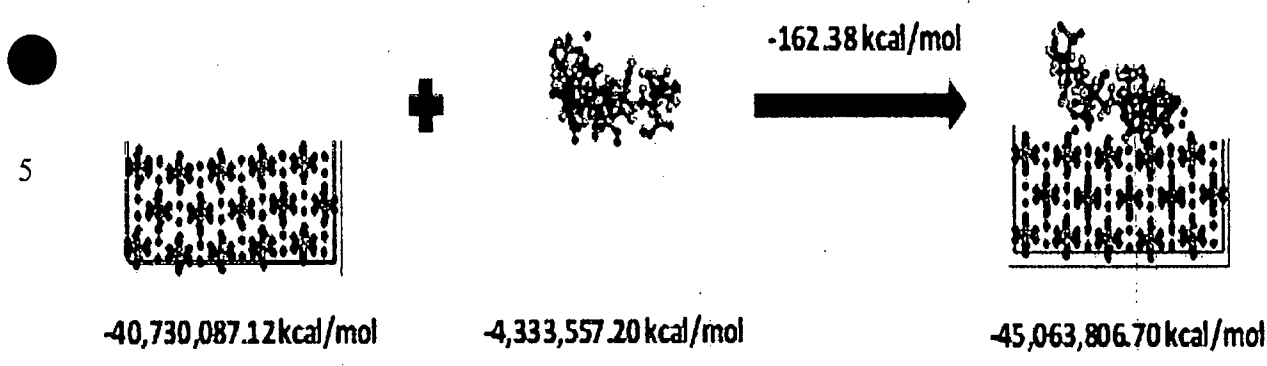


- | | |
|---------------------|-----------------------|
| ■ Átomos de Oxígeno | □ Átomos de Hidrógeno |
| □ Átomos de Azufre | ▨ Átomos de Bario |
| ■ Átomos de Carbono | ▨ Átomos de Sodio |

15 (11) Complejo supramolecular **E** obtenido través de química computacional y posterior al proceso de interacción del compuesto **A** con la superficie **D**.

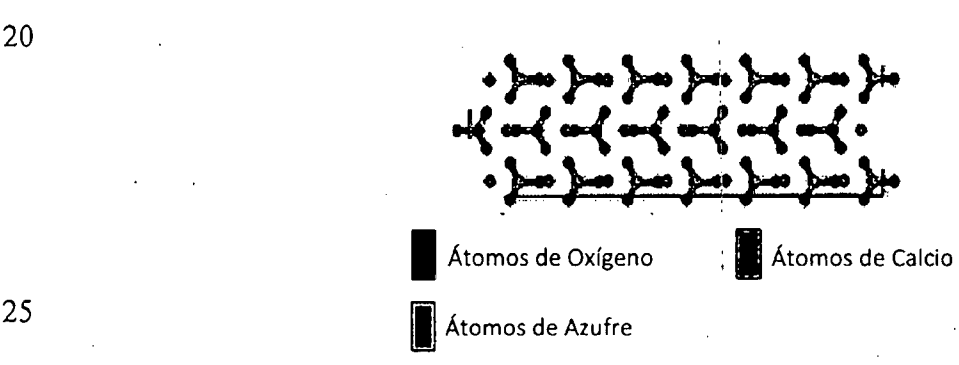
Determinación de la interacción entre el copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio con sulfato de calcio. Con el fin de determinar la capacidad que tendrían los copolímeros aleatorios base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio de formar complejos supramoleculares con cristales de sulfato de calcio y controlar su crecimiento se procedió a simular a través de química computacional y utilizando un medio solvatado por agua (constante dieléctrica 78.54) con métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW el proceso de interacción de un copolímero aleatorios base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio, con peso molecular 1220 y polidispersidad de 1, que corresponde a la estructura química del compuesto **A** (6) con la superficie **F** que se muestra en (13) y que representa a cristales de Sulfato de Calcio en su forma polimórfica de Anhidrita, obteniéndose como resultado el complejo supramolecular **G** (14), y los resultados energéticos se muestran en la Tabla 4.

28/10

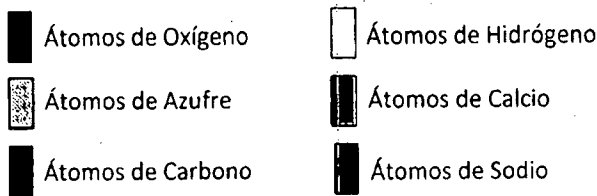
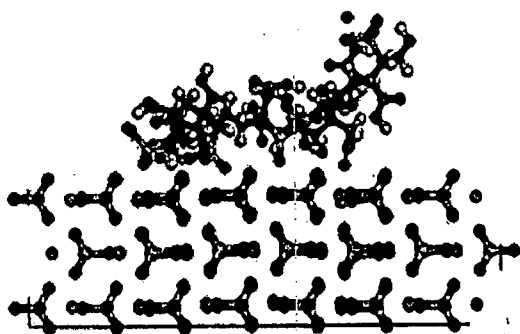


10 (12) Formación del complejo supramolecular E a partir de la interacción molecular del compuesto A y la superficie D.

15 El análisis de los resultados de la Tabla 4 muestra que la formación del complejo supramolecular G a partir de la interacción molecular del compuesto A y la superficie F (15) se vería fuertemente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Así mismo, la energía de interacción de -130.99 Kcal/mol (-548.32 kJ/mol) indica que se tendrían presentes interacciones supramoleculares del tipo ion-ion y una combinación de interacciones ion-dipolo y puentes de hidrógeno.



30 (13) Estructura química de la superficie F que representa a cristales de Sulfato de Calcio en su forma polimórfica de Anhidrita.



(14) Complejo supramolecular **G** obtenido través de química computacional y posterior al proceso de interacción del compuesto **A** con la superficie **F**.

El análisis de los resultados de las Tablas 2 a 4 indica que los copolímeros aleatorios base ácido itacónico o sus isómeros y vinil sulfonato sodio (**6**) objetos de la presente invención tendrían la capacidad de forma complejos supramoleculares con cristales de Carbonato de Calcio en su forma polimórfica de calcita, Sulfato de Bario en su forma Polimórfica de Barita y Sulfato de Calcio en su forma Polimórfica de Anhidrita; y de controlar el crecimiento y modificar la morfología de los mismos.

Tabla 4. Energía del compuesto **A**, de la superficie **D** y del complejo supramolecular **E** obtenidos a través de métodos cuánticos que utilizan la Teoría de los Funcionales de la Densidad y el Funcional LDA-VW.

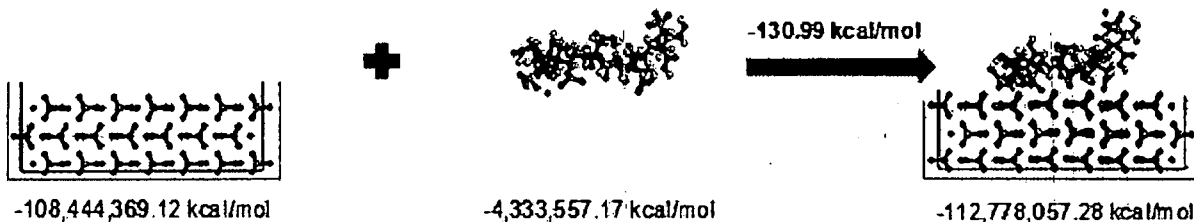
Compuesto o Complejo	Teoría de los Funcionales de la Densidad, Funcional LDA-VW	
	Energía total (Kcal/mol)	Energía de Interacción (Kcal/mol)
A	-4,333,557.20	
F	-108,444,369.12	
G	-112,778,057.28	-130.99

donde:

A = Copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1.

F = Superficie de Sulfato de Calcio en su forma polimórfica de Anhidrita.

G = Complejo supramolecular derivado de la interacción del copolímero aleatorio base ácido itacónico y vinil sulfonato sodio con peso molecular de 1220 UMA y polidispersidad de 1, que corresponde al compuesto **A** (6), y la superficie de Sulfato de Calcio en su forma polimórfica de Anhidrita **D** (14).



(15) Formación del complejo supramolecular **G** a partir de la interacción molecular del compuesto **A** y la superficie **F**.

2) Síntesis y caracterización espectroscópica de copolímeros aleatorios.

Los copolímeros aleatorios base ácido itacónico o sus isómeros y vinil sulfonato sodio de formula estructural (5) objetos de la presente invención se obtienen a través de un proceso de polimerización en solución acuosa vía radicales libres y como iniciador un sistema redox. La polimerización se lleva a cabo a un pH ácido en el intervalo de 1.5 a 3.5, a presión atmosférica y en un intervalo de temperaturas de 50 a 100 °C. Los copolímeros obtenidos se caracterizan por tener un bajo índice de polidispersidad que se encuentra en el intervalo de 1 a 1.4 y bajos pesos moleculares promedios menores a 20,000 UMA.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la síntesis copolímeros aleatorios base ácido itacónico o isómeros y vinil sulfonato sodio objeto de la presente invención.

Ejemplo 1 (producto 1).

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura ambiente y presión atmosférica 240 gr de una solución que contiene 25% en peso de
5 vinyl sulfonato de sodio y 60 gr de ácido itacónico. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C, a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amónico dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10
10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le comienza a adicionar 20 gr (17.9 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura
15 de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas, tiempo al cual, se obtienen 321 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido itacónico y vinyl sulfonato de sodio denominado producto 1, cuyo peso molecular promedio en número es de 1509 UMA, peso molecular promedio en peso de 1705 UMA e índice de polidispersidad de 1.13. Dichos valores fueron obtenidos mediante
20 cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca plaquagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2 M) y fosfato de sodio monobásico (0.01 M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm⁻¹): 3431, 2939, 1713, 1407, 1154, 1036 y 715 (Figura No. 1). ¹H NMR (D₂O), 200 MHz, δ (ppm): señales
25 múltiples en los intervalos de 1.77 a 2.33, 2.72 a 3.02, 3.37 a 3.44 (Figura No. 2). ¹³C NMR (D₂O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 23.2 a 31.5, 39.9 a 43.6, 49.1 a 58.5 y 176.9 a 181.4 (Figura No. 3).

Ejemplo 2 (producto 2).

30 En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura

ambiente y a presión atmosférica 240 gr de una solución que contiene 25% en peso de vinil sulfonato de sodio y 60 gr de ácido itacónico. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amoniacal dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le comienza a adicionar 40 gr (35.8 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas; tiempo al cual, se obtienen 341 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio denominado producto 2, cuyo peso molecular promedio en número es de 1482 UMA, peso molecular promedio en peso de 1690 UMA e índice de polidispersidad de 1.14. Dichos valores fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca plaquagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2 M) y fosfato de sodio monobásico (0.01 M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm^{-1}): 3433, 2941, 1715, 1403, 1152, 1032 y 713. ^1H NMR (D_2O), 200 MHz, δ (ppm): señales múltiples en los intervalos de 1.76 a 2.32, 2.70 a 3.05, 3.35 a 3.42. ^{13}C NMR (D_2O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 23.5 a 31.8, 39.1 a 43.2, 49.3 a 58.57 y 176.3 a 181.8.

25

Ejemplo 3 (producto 3).

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura ambiente y presión atmosférica 84 gr de ácido itacónico, 144 gr de una solución que contiene 25% en peso de vinil sulfonato de sodio y 72 gr de agua destilada. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de

30

apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amoniacal dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le comienza a adicionar 20 gr (17.9 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas, tiempo al cual, se obtienen 320 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio denominado producto 3, cuyo peso molecular promedio en número es de 1643 UMA, peso molecular promedio en peso de 1890 UMA e índice de polidispersidad de 1.15. Dichos valores fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca plaquagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2 M) y fosfato de sodio monobásico (0.01 M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm⁻¹): 3431, 2921, 1715, 1409, 1154, 1039 y 713. ¹H NMR (D₂O), 200 MHz, δ (ppm): señales múltiples en los intervalos de 1.71 a 2.39, 2.74 a 3.09, 3.31 a 3.49. ¹³C NMR (D₂O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 23.4 a 31.3, 39.2 a 43.8, 49.2 a 58.1 y 176.2 a 181.1.

Ejemplo 4 (producto 4).

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura ambiente y a presión atmosférica 336 gr de una solución que contiene 25% en peso de vinil sulfonato de sodio y 36 gr de ácido itacónico. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amoniacal dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le

comienza a adicionar 20 gr (17.9 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas, tiempo al cual, se obtienen 392 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido itacónico y vinil sulfonato de sodio de tipo aleatorio denominado producto 4, cuyo peso molecular promedio en número es de 1980 UMA, peso molecular promedio en peso de 2200 UMA e índice de polidispersidad de 1.11. Dichos valores fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca plaquagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2M) y fosfato de sodio monobásico (0.01M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm⁻¹): 3445, 2923, 1716, 1405, 1152, 1032 y 718. ¹H NMR (D₂O), 200 MHz, δ (ppm): señales múltiples en los intervalos de 1.71 a 2.32, 2.75 a 3.06, 3.32 a 3.41. ¹³C NMR (D₂O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 22.5 a 31.9, 38.5 a 43.5, 49.6 a 58.9 y 175.6 a 181.1.

Ejemplo 5 (producto 5).

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura ambiente y a presión atmosférica 240 gr de una solución que contiene 25% en peso de vinil sulfonato de sodio y 60 gr de ácido cis-glutaconico. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amónico dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le comienza a adicionar 20 gr (17.9 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de

33
35

adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas, tiempo al cual, se obtienen 321 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido cis-glutaconico y vinil sulfonato de sodio denominado producto 5, cuyo peso molecular promedio en número es de 1589 UMA, peso molecular promedio en peso de 1810 UMA e índice de polidispersidad de 1.14. Dichos valores fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca plaquagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2 M) y fosfato de sodio monobásico (0.01 M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm⁻¹): 3429, 2933, 1711, 1411, 1135, 1032 y 711. ¹H NMR (D₂O), 200 MHz, δ (ppm): señales múltiples en los intervalos de 1.70 a 2.33, 2.71 a 3.12, 3.33 a 3.54. ¹³C NMR (D₂O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 23.2 a 31.5, 39.9 a 43.6, 49.1 a 58.5 y 176.9 a 181.4

Ejemplo 6 (producto 6).

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL provisto de un agitador magnético, un condensador, un embudo de adición y un termómetro, se mezclan a temperatura ambiente y a presión atmosférica 336 gr de una solución que contiene 25% en peso de vinil sulfonato de sodio y 36 gr de ácido cis-glutaconico. Posteriormente la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se calienta hasta una temperatura de 90°C a presión atmosférica con la finalidad de obtener una mezcla de apariencia homogénea y transparente. Una vez que se consiguen las condiciones anteriores, se agregan 0.6 gr de sulfato férrico amoniacal dodecahidratado y se mantiene la agitación vigorosa por 10 minutos. A la solución homogénea y transparente, y a una temperatura de 90°C, se le comienza a adicionar 20 gr (17.9 mL) de una solución acuosa que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno a una velocidad de adición de 0.07 mL/min. La temperatura del sistema se mantiene a 94°C (+/- 2°C). Terminado el proceso de adición, se mantiene la mezcla de reacción con agitación vigorosa y a una temperatura de 94°C (+/- 2°C), por espacio de 6 horas, tiempo al cual, se obtienen 392 gr de un líquido transparente de color rojizo, que contiene al copolímero aleatorio derivado del ácido cis-glutaconico y vinil sulfonato de sodio de tipo aleatorio denominado producto 6,

32
36

cuyo peso molecular promedio en número es de 1860 UMA, peso molecular promedio en peso de 2150 UMA e índice de polidispersidad de 1.16. Dichos valores fueron obtenidos mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), utilizando una columna cromatográfica marca pluagel MIXED-OH y como fase móvil una solución acuosa compuesta de nitrato de sodio (0.2M) y fosfato de sodio monobásico (0.01 M) a un pH de 7. Las características espectroscópicas son las siguientes: FTIR (cm^{-1}): 3434, 2919, 1713, 1401, 1165, 1034 y 716. ^1H NMR (D_2O), 200 MHz, δ (ppm): señales múltiples en los intervalos de 1.69 a 2.36, 2.72 a 3.16, 3.31 a 3.51. ^{13}C NMR (D_2O), 50 MHz, δ (ppm): señales en los intervalos de 22.7 a 31.5, 37.5 a 44.5, 48.6 a 59.5 y 175.1 a 181.5.

3) Evaluación experimental de las propiedades antiincrustantes y dispersantes de sales minerales de los copolímeros aleatorios.

La evaluación de la capacidad anti-incrustante y dispersante de los copolímeros se realizó a través de ocho diferentes pruebas: a) Determinación de la inhibición de incrustaciones minerales de sulfato y carbonato de calcio, b) Determinación de la distorsión y modificación cristalina de sulfato y carbonato de calcio por microscopía electrónica de barrido, c) Determinación de la inhibición de incrustaciones de carbonato de calcio y sulfatos de calcio, bario y estroncio, d) Determinación de la inhibición de incrustaciones minerales de carbonato de calcio en un medio característico de sistemas de enfriamiento, e) Determinación de la eficiencia dispersante de sales inorgánicas, f) Determinación de la inhibición de incrustaciones minerales a condiciones de yacimiento (alta temperatura y alta presión), g) Determinación de la prevención y remediación del daño a la formación por incrustaciones minerales bajo condiciones de yacimiento y h) Determinación de la prevención y remediación del daño por precipitación de sulfato de calcio con mezcla incompatible de salmueras en un núcleo de caliza a condiciones de alta temperatura, alta presión y alta salinidad.

a) Determinación de la inhibición de incrustaciones minerales de sulfato y carbonato de calcio.

38
37

Para el caso de sulfato de calcio.

El método consiste en mezclar dos soluciones para inducir la formación de sulfato de calcio.

1.- Se preparan dos disoluciones que contiene a los iones calcio y sulfato, respectivamente.

a) Disolución que contiene iones de calcio: contiene 7.5 g/L de NaCl + 11.1 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) Disolución que contiene iones sulfato: contiene 7.5 g/L de NaCl + 10.66 g/L de Na_2SO_4 .

2.- Se prepara la concentración deseada de inhibidor en la disolución que contiene a los iones sulfato.

3.- Se mezclan 50 ml de cada una de las disoluciones y la concentración de inhibidor deseada y se vierte todo en un frasco cerrado herméticamente de 250 mL.

4.- Se introducen los frascos en un horno durante 24 horas a una temperatura constante de 70 °C.

5.- Después de 24 horas se dejan enfriar los frascos hasta temperatura ambiente. Se filtran los sólidos que se hayan formado y se toma una muestra de 1 ml y se completa con 10 ml con agua ultrapura.

6.- Se analiza la disolución mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP), con el fin de obtener la concentración remanente de iones calcio en la disolución.

Un control es preparado conteniendo sólo la cantidad de iones calcio presente en el blanco. El porcentaje de inhibición fue calculado con la expresión (1).

$$\% \text{Inhibición} = \frac{Ca_{\text{muestra}}^{+2} - Ca_{\text{Referencia}}^{+2}}{Ca_{\text{control}}^{+2} - Ca_{\text{Referencia}}^{+2}} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

Ejemplo 7

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad inhibitoria de incrustaciones de sulfato de calcio para el producto 1.

86230

A continuación se muestra en la Tabla 5 los resultados a diferentes concentraciones para el producto 1.

Tabla 5. Resultados de la inhibición de sulfato de calcio

Producto	Concentración	Concentración de calcio (ppm)	Eficiencia (%)
Solución control	--	1510	--
Referencia	--	1017	0
Producto 1	200	1509	99.8
	400	1510	100
	600	1508	99.5
Producto 5	200	1503	98.6
	400	1500	98.0
	600	1476	93.1

Para el caso de carbonato de calcio.

Las precipitaciones de esta fase mineral fueron inducidas mediante la mezcla de dos salmueras, donde una de las salmueras fue denominada solución control que contiene la cantidad total de iones de calcio y la combinación de las dos salmueras mencionadas se denominaron referencia.

El método consiste en lo siguiente:

1.- Se preparan dos disoluciones que contiene a los iones calcio y sulfato, respectivamente.

a) Disolución que contiene los iones de calcio: 6.075 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 33 g/L de NaCl.

b) Disolución que contiene a los iones bicarbonato: 3.68 g/L de NaHCO_3 y 33 g/L de NaCl.

2.- Se prepara la concentración deseada de inhibidor en la disolución que contiene a los iones bicarbonato.

3.- Se mezclan 10 ml de cada una de las disoluciones y la concentración de inhibidor deseada y se vierte todo en un frasco cerrado herméticamente de 25 mL.

- 4.- Se introducen los frascos en un horno durante 24 horas a una temperatura constante de 70 °C.
- 5.- Después de 24 horas se dejan enfriar los frascos hasta temperatura ambiente. Se filtran los sólidos que se hayan formado y se toma una muestra de 1 ml y se completa con 10 ml con agua destilada.
- 6.- Se analiza la disolución mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES-DV vista dual marca Perkin Elmer modelo 7300 DV) y la metodología EPA 6010c (2007), con el fin de obtener la concentración remanente de iones calcio en la disolución.

Un control fue preparado conteniendo sólo la cantidad de calcio presente en el blanco. El porcentaje de inhibición fue calculado con la expresión (2).

$$\%Inhibición = \frac{Ca^{+2}_{muestra\ despus-de-la-precipitac\ i\ on} - Ca^{+2}_{Re\ ferencia\ despus-de-la-precipitac\ i\ on}}{Ca^{+2}_{control} - Ca^{+2}_{Re\ ferencia\ despus-de-la-precipitac\ i\ on}} * 100 \dots\dots\dots (2)$$

Ejemplo 8

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad inhibitoria de incrustaciones de carbonato de calcio para el producto 1.

A continuación se muestra en la Tabla 6 los resultados a diferentes concentraciones para el producto 1.

b) Determinación por microscopia electrónica de barrido de la distorsión y modificación cristalina de sulfato y carbonato de calcio.

Para el caso del sulfato de calcio.

Las disoluciones que contienen a los iones calcio y sulfato son las siguientes:

- a) Disolución que contiene iones de calcio: contiene 7.5 g/L de NaCl + 22.2 g/L de CaCl₂.2H₂O.
- b) Disolución que contiene iones sulfato: contiene 7.5 g/L de NaCl + 21.32 g/L de Na₂SO₄.

38/40

- 1.- Se prepara la concentración deseada de inhibidor en la disolución que contiene a los iones sulfato.
- 2.- Se mezclan 5 ml de cada una de las disoluciones y la concentración de inhibidor deseada y se vierte todo en un tubo cerrado herméticamente de 25 mL.
- 3.- Se introducen los tubos en un horno durante 24 horas a una temperatura constante de 70 °C.
- 4.- Después de 24 horas se dejan enfriar las botellas hasta temperatura ambiente sin que llegue a sobrepasar las 2 horas. Se filtran los sólidos que se hayan formado.
- 5.- Los sólidos formados en los tubos se analizan y se observa su morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Tabla 6. Resultados de la inhibición de carbonato de calcio.

Producto	Concentración	Concentración de calcio (ppm)	Eficiencia (%)
Solución control	--	798	--
Referencia	--	400	0
Producto 1	25	785	95.5
	50	789	97.7
	75	795	99.2
	100	794	98.9
	250	796	99.5
	500	797	99.7
Producto 6	50	780	95.5
	75	795	99.2
	100	793	98.7

Ejemplo 9

Con el fin de determinar el efecto de los copolímeros derivados de la presente invención sobre cristales de sulfato de calcio, se evaluó el producto 1 utilizando dos salmueras con una alta concentración de iones calcio y sulfato.

39
41

En la Figura No. 4 se muestran las imágenes y composiciones de los cristales formados a partir de la mezcla de las disoluciones para: a) sin producto químico y b) con 200ppm del producto 1. Cabe señalar que, es posible observar claramente como el producto 1 fragmenta y distorsiona los cristales de sulfato de calcio, inhibiendo de esta manera el crecimiento de cristales más grandes.

Para el caso del carbonato de calcio.

Las disoluciones que contienen a los iones calcio y bicarbonato son las siguientes:

- a) Disolución que contiene los iones de calcio: 12.15 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 33 g/L de NaCl.
- b) Disolución que contiene a los iones bicarbonato: 7.36 g/L de NaHCO_3 y 33 g/L de NaCl.

2.- Se prepara la concentración deseada de inhibidor en la disolución que contiene a los iones sulfato.

3.- Se mezclan 5 ml de cada una de las disoluciones y la concentración de inhibidor deseada y se vierte todo en un tubo cerrado herméticamente de 25 mL.

4.- Se introducen los tubos en un horno durante 24 horas a una temperatura constante de 70 °C.

5.- Después de 24 horas se dejan enfriar las botellas hasta temperatura ambiente sin que llegue a sobrepasar las 2 horas. Se filtran los sólidos que se hayan formado.

6.- Los sólidos formados en los tubos se analizan y se observa su morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Ejemplo 10

Con el fin de determinar el efecto de los copolímeros derivados de la presente invención sobre cristales de carbonato de calcio, se evaluó el producto 1 utilizando dos salmueras con una alta concentración de iones calcio y bicarbonato.

En la Figura No. 5 se muestran las imágenes y composiciones de los cristales formados a partir de la mezcla de las disoluciones sin producto químico y de la mezcla de las disoluciones con el producto 1, para: a) sin producto químico y a diferentes

concentraciones del producto 1, b) 50 ppm, c) 100ppm, d) 200ppm, e) 400ppm, f) 600ppm y g) 800ppm. Cabe señalar que, es posible observar claramente como el producto 1 fragmenta y distorsiona los cristales de carbonato de calcio en el intervalo de concentraciones de 50 a 800 ppm, inhibiendo de esta manera el crecimiento de los cristales. Asimismo, la composición química obtenida a través de análisis químico muestra la presencia de azufre en todos los sólidos, lo cual corrobora la presencia del producto 1 y por ende la formación de complejos supramoleculares y su efecto en la distorsión de la morfología de los cristales de carbonato de calcio.

c) **Determinación de la inhibición de incrustaciones de carbonato de calcio y sulfatos de calcio, bario y estroncio.**

- 1.- Se preparan dos salmueras cuyas composiciones se describen en la Tabla 7 y que contienen a los iones calcio, estroncio, bario, sulfatos y bicarbonato:
- 2.- Se prepara la concentración deseada de inhibidor en la salmuera A.
- 3.- Se mezclan 5 ml de cada una de las salmueras A y B y la concentración de inhibidor deseada y se vierte todo en un tubo cerrado herméticamente de 25 mL y se agitan.
- 4.- Se mide la turbidez del sistema.

Tabla 7. Composiciones de las salmueras empleadas.

Sal	Salmuera A (ppm)	Salmuera B (ppm)
NaCl	101564	3966
KCl	4157	147
MgCl ₂	26031	286
CaCl ₂	119811	833
SrCl ₂	2282	-----
BaCl ₂	1832	-----
Na ₂ SO ₄	-----	1874
NaHCO ₃	-----	260
Na ₂ CO ₃	-----	4

743
10

Ejemplo 11

Con el fin de determinar el efecto de los copolímeros derivados de la presente invención sobre un sistema que contiene una alta concentración de iones calcio, bario y estroncio, así como iones sulfato y bicarbonato, se evaluaron los productos 1-4 en la mezcla de salmueras A y B.

A continuación, en la Tabla 8 se muestran los resultados de turbidez en NTU (unidades nefelométricas) a partir de la mezcla de las disoluciones sin producto químico y de la mezcla de las disoluciones con los productos 1-4 y de un copolímero comercial.

d) Determinación de la inhibición de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3) características de un sistema de enfriamiento.

Este método determina la eficiencia de inhibidores de incrustación de sales de carbonato de calcio.

Preparación de soluciones.

Solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Se pesan 0.424 g de Na_2CO_3 en 1L de agua desmineralizada.

Solución de cloruro de calcio (CaCl_2).

Se pesan 0.444 g de CaCl_2 en 1L de agua desmineralizada.

Se prepara una solución de 10,000 ppm del aditivo en agua desmineralizada.

Preparación de muestras.

1. En un frasco de 250 mL con tapa hermética, se agregan 100 mL de la solución de Na_2CO_3 .

2. Se agrega la cantidad en mL de la concentración a evaluar (1, 5, 10 y 25 ppm).

3. Se vierten 100 mL de la solución de CaCl_2 y se agita el frasco.

4. Se prepara un blanco como en los puntos 1 y 3 compuesta de soluciones de Na_2CO_3 y CaCl_2 sin inhibidor y se agita.

5. Todos los frascos se tapan y se meten al horno por 24 hrs. y 70°C.

6. Terminado el tiempo de prueba se sacan y se dejan enfriar.

- 7. Se prepara una solución de referencia sin inhibidor compuesta de soluciones de NaCO_3 y CaCl_2 como en los puntos 1 y 3.
- 8. Se determina la cantidad de iones de calcio en solución a la solución madre, al blanco y a las muestras.

5

Tabla 8. Resultados de turbidez en la inhibición de incrustaciones de: CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 y SrSO_4 .

Producto	Turbidez a 25ppm (NTU)	Turbidez a 50ppm (NTU)
Blanco	<1000	<1000
Copolímero derivado del ácido acrílico-vinilsulfonato de sodio (Mn=2600 UMA)	120	105
Producto 1	12.5	7.6
Producto 2	22.1	16.2
Producto 3	28.9	25.1
Producto 4	31.1	27.3

En la Tabla 9 se muestra en resumen las condiciones de la prueba.

Tabla 9. Condiciones de la prueba.

Dureza de Calcio (CaCO_3)	200 ppm
Temperatura	70°C
Tiempo de prueba	24 hrs.
Concentración del inhibidor de incrustación	5 y 10ppm

Determinación de la dureza como CaCO_3 .

- 1. Se toma una alícuota del centro del frasco de la muestra a temperatura ambiente y en reposo sin haberla agitado desde que se saco del horno.
- 2. Se determina la cantidad de iones de calcio a través de la titulación con EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético)

45
42

Cálculo del porcentaje de eficiencia:

5 Eficiencia:
$$\frac{\text{mL gastados de EDTA de la muestra} - \text{mL gastados de EDTA del blanco}}{\text{mL gastados de EDTA de la solución de referencia} - \text{mL gastados de EDTA del blanco}} \cdot 100$$

Ejemplo 12

10 Se llevó a cabo la determinación de la capacidad inhibitoria de incrustaciones de carbonato de calcio característica de sistemas de enfriamiento para los productos 1-4 y de polímeros utilizados comercialmente como inhibidores de incrustación.

A continuación se muestra en la Tabla 10, los resultados de eficiencia a diferentes concentraciones.

15 **e) Determinación de la eficiencia como dispersantes de sales inorgánicas.**

20 Estos métodos consisten en determinar el desempeño de los compuestos poliméricos sintetizados para dispersar óxidos de hierro, carbonato de calcio y arcillas a diferentes concentraciones, a través de la medición de la turbidez en unidades NTU (Unidades nefelométricas de turbidez), donde, es más eficiente a mayor valor de turbidez la acción del dispersante.

25 La medición se fundamenta en la aplicación de la técnica nefelométrica mediante el empleo de un fotómetro (Figura No. 6). El método estándar se basa en la comparación de la magnitud de la luz dispersada por las partículas coloidales presentes en una muestra de agua, con la intensidad de la luz que emerge a través de la misma muestra.

30 La turbidez se expresa en unidades de turbidez (NTU), donde una unidad de turbidez equivale a una suspensión de formalina en agua con una concentración de 1ppm. La medición de la turbidez permite evaluar el efecto dispersante de las cadenas poliméricas.

43 46

Evaluación de la dispersión de Carbonato de Calcio. Para esta prueba se utilizó una salmuera con una dureza de 200 ppm como carbonato de calcio, a partir de sales de carbonato de sodio y cloruro de calcio, y se adicionaron 750 ppm de carbonato de calcio grado reactivo, con el objetivo de medir el efecto del polímero sobre la dispersión del carbonato de calcio, a una concentración del dispersante de 10 ppm, por un tiempo de 2 horas.

Tabla 10. Resultados de eficiencia de polímeros como inhibidores de incrustación.

Muestra	Eficiencia a 5 ppm	Eficiencia a 10 ppm
Poliácido acrílico	63.8	81.6
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	68.3	83.1
Producto 1	95.6	98.4
Producto 2	98.8	99.1
Producto 3	97.8	98.3
Producto 4	98.6	98.8

Ejemplo 13

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad dispersante de carbonato de calcio característica para los productos 1-4.

En la Tabla 11 se muestran los resultados del efecto dispersante de los copolímeros de la presente invención y de polímeros comerciales utilizados como dispersantes de sales inorgánicas y el peso molecular respectivo. Los resultados muestran que los productos del 1 al 4 funcionan mejor para dispersar carbonato de calcio que los homopolímeros derivados del ácido acrílico y los copolímeros del ácido acrílico y del vinil sulfonato de sodio.

Evaluación de la dispersión de óxido de hierro. Uno de los problemas que más afectan a los sistemas acuosos es la presencia de óxidos de hierro, debido a la

44/47

disolución del metal por efectos de corrosión, éste método consiste en evaluar el poder dispersante de los polímeros sintetizados de la siguiente manera:

Se prepara una solución con una dureza como carbonato de calcio de 200 ppm, 750 ppm de óxido de hierro y la adición del polímero o copolímero dispersante. La mezcla se agita y se deja reposar durante un periodo de tiempo de 4 horas. Al término de la prueba se toma una alícuota y se mide la turbidez.

Tabla 11. Resultados de turbidez para diferentes polímeros.

Muestra	Turbidez (NTU)	Peso Molecular promedio en número (Mn) (UMA)
Poliácido acrílico	55.1	3297
Poliácido acrílico	23.5	2914
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	19.4	7958
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	17.3	4996
Producto 1	167.2	1509
Producto 2	153.1	1482
Producto 3	111.8	1643
Producto 4	146.8	1980

Ejemplo 14

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad dispersante de óxido de hierro para los Productos 1-4.

En la Tabla 12 se muestran los resultados de la prueba de dispersión de óxido de hierro de los copolímeros de la presente invención y de polímeros comerciales utilizados como dispersantes de sales inorgánicas y el peso molecular respectivo.

45
40

Los resultados de la Tabla 12 muestran que los productos del 1 al 4 funcionan mejor que los homopolímeros derivados del ácido acrílico y los copolímeros del ácido acrílico y del vinil sulfonato de sodio.

5 **Evaluación de la dispersión de Arcillas.**

Para efecto de esta prueba se preparó una salmuera con una dureza de 200 ppm como carbonato de calcio y 1000 ppm de arcilla (caolín), se ponen en contacto dichas sustancias y se adiciona el dispersante preparado a una concentración de 5 ppm.

10 Una vez mezclados se agita vigorosamente en una parrilla de agitación magnética durante 5 minutos y se dejan reposar durante 2 horas, una vez transcurrido este tiempo se hace la medición de la turbidez respectivamente.

Tabla 12. Resultados de turbidez para diferentes polímeros.

Muestra	Turbidez (NTU)	Peso molecular promedio en número (Mn) (UMA)
Poliácido acrílico	376.3	3297
Poliácido acrílico	345.2	2914
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	465.5	7958
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	498.2	4996
Producto 1	910.1	1509
Producto 2	897.1	1482
Producto 3	888.6	1643
Producto 4	874.5	1980

49
58
94

Ejemplo 15

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad dispersante de arcillas para los productos 1-4.

5 En la Tabla 13 se muestran los resultados de la prueba de dispersión de arcillas (caolín) para los copolímeros de la presente invención y de polímeros comerciales utilizados como dispersantes de sales inorgánicas y el peso molecular respectivo.

Tabla 13. Resultados de turbidez para diferentes polímeros.

Muestra	Turbidez (NTU)	Peso molecular promedio en número (Mn) (UMA)
Poliácido acrílico	567.7	3297
Poliácido acrílico	550.6	2914
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	413.6	7958
Copolímero (ácido acrílico y vinil sulfonato de sodio)	407.7	4996
Producto 1	896.1	1509
Producto 2	987.4	1482
Producto 3	950.2	1643
Producto 4	911.1	1980

Los resultados de la Tabla 13 muestran que los copolímeros descritos en los Ejemplos del 1 al 4 funcionan mejor para dispersar arcillas que los homopolímeros derivados del ácido acrílico y los copolímeros del ácido acrílico y del vinil sulfonato de sodio que comúnmente se utilizan como dispersantes de sales inorgánicas.

47 50

f) Determinación de la inhibición de incrustaciones minerales a condiciones de yacimiento (alta presión y alta temperatura) características de yacimientos petroleros.

Se llevó a cabo la evaluación como inhibidor de incrustaciones minerales del copolímero descrito en el ejemplo 1 (producto 1), el cuál fue disuelto en una mezcla de dos salmueras incompatibles bajo condiciones de yacimiento (alta presión y alta temperatura).

Metodología de evaluación.

1.- Se limpia el equipo a utilizar:

- Mirilla
- RPI (regulador de presión inversa)
- Cilindro de transferencia

2.- Se calibran los sensores de monitoreo:

- Presión
- Temperatura

3.- Se arma el sistema.

4.- Se inyecta la mezcla de aguas con y sin producto a la presión requerida.

5.- Se eleva la temperatura a la condición requerida y se mantiene la presión por medio del RPI.

6.- Se aísla el sistema y se deja monitoreando la presión y temperatura.

7.- Se toman imágenes fotográficas durante la pruebas para observar su comportamiento y la posible formación de cristales.

En la Figura No. 7, se muestra un esquema del sistema para alta presión y alta temperatura utilizado para llevar a cabo las determinaciones de la inhibición de incrustaciones minerales a condiciones de yacimiento (alta presión y alta temperatura) características de yacimientos petroleros, el cual consiste de bombas de inyección, cilindros de transferencia, regulador de presión inversa, sistema de control de temperatura, sistema de monitoreo de presión, cámara digital y celda experimental.

51
48

Ejemplo 16

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad inhibitoria de incrustaciones minerales a condiciones de yacimiento para el producto 1.

- 5 En las Tablas 14 y 15, se muestran las composiciones de las salmueras utilizadas en el experimento.

Tabla 14. Composiciones de las salmueras.

	Salmuera 1	Salmuera 2
Cationes	mg/L	mg/L
Sodio	11742.09	101894
Calcio	448	24709.6
Magnesio	1288.43	341.9
Hierro	0.1	0.01
Bario	-----	23.91
Estroncio	7.84	1417
Aniones	mg/L	mg/L
Cloruros	19900	112106
Sulfatos	3650	145.9
Carbonatos	13.12	0
Bicarbonatos	84.18	145.18

52
48

Tabla 15. Dureza y salinidad de las salmueras.

	Salmuera 1 (mg/L)	Salmuera 2 (mg/L)
Dureza total como CaCO ₃	6420	63181
Dureza de calcio como CaCO ₃	1120	61774
Dureza de magnesio como CaCO ₃	5300	1407
Salinidad como NaCl	32804	214000

Condiciones de la prueba

- Temperatura: 163 °C
- Presión: 5,500 psi

Las aguas se mezclaron en una proporción de 3:1, (salmuera 1/salmuera 2)

Resultados

La duración de la prueba fue de alrededor de 20 horas, tiempo en el cual las condiciones del sistema se mantuvieron constantes en una temperatura de 163°C y 5,500 psi de presión.

Durante este tiempo se monitoreó el comportamiento del sistema y se tomaron imágenes fotográficas para evaluar la presencia o formación de precipitados minerales.

En la Figura No. 8, se muestran las imágenes fotográficas para: a) Mezcla de Agua de formación + Agua de mar y b) Mezcla de Agua de formación + Agua de mar + 200 ppm del Producto 1.

Realizando una comparación entre la imagen tomada en condición inicial y las tomadas a diferentes tiempos, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, no se observa la formación de precipitados minerales, de tal forma que se comprueba el desempeño como inhibidor de incrustaciones del producto 1 a condiciones de alta salinidad, alta presión y alta temperatura.

g) **Determinación del control del daño a la formación en un experimento de recuperación secundaria de petróleo por inyección de agua en un apilamiento de núcleos de diámetro completo.**

Para la realización de este experimento se estableció el comportamiento histórico de presión y de flujo de fluidos en el yacimiento durante la etapa de explotación primaria para posteriormente representar la etapa de recuperación secundaria por inyección de agua.

El experimento básicamente consiste en emular, primero, el comportamiento de la presión histórica escalando el tiempo de vida del yacimiento, para posteriormente, realizar la inyección de agua en la condición de presión previamente establecida.

Etapas 1. El sistema se encuentra a condiciones iniciales de presión y temperatura. Para reproducir **la etapa de explotación primaria**, se genera una caída de presión por producción de aceite por la parte superior de la celda hasta alcanzar una presión a la cual inicia la etapa de inyección de agua, por arriba de la presión de saturación de la mezcla de hidrocarburos.

Etapas 2. En esta etapa se simula **el proceso de recuperación por inyección de agua**. Se inicia con la inyección de agua de mar.

Procedimiento experimental.

Los experimentos se realizan mediante el siguiente procedimiento:

1. Se limpian los núcleos con disolventes y se colocan en el contenedor.
2. Se secan y se aplica vacío.
3. Se saturan al 100% con salmuera característica de la formación.
4. Mediante la inyección de helio y vacío se deja la saturación de agua característica de la formación.
5. Se satura con aceite y se añeja aproximadamente 6 semanas a condiciones de temperatura y presión de yacimiento.
6. Se despresuriza el sistema según la historia de producción del yacimiento.

54

7. Se inyecta la salmuera característica e incompatible con el agua de la formación a un gasto controlado.
8. Se miden los volúmenes de aceite y agua producidos.

5

Ejemplo 17

Se llevó a cabo la determinación de la capacidad para prevenir y controlar el daño a la formación de roca carbonatada en un apilamiento de núcleos de yacimiento carbonatado a condiciones de yacimiento (163°C y 5500 psi), utilizando la salmuera 1 (agua de inyección) y la salmuera 2 (agua de la formación), cuyas composiciones se describen en el Ejemplo 16.

10

La saturación del apilamiento de los núcleos de roca con la salmuera 2 descrita en el Ejemplo 16, se estableció en 23.34%.

15 Resultados

Cuando fue inyectada la salmuera 1 al apilamiento de núcleos se obtuvo aproximadamente 10% de recuperación de aceite, debido al daño ocasionado por la incompatibilidad con la salmuera 2.

- 20 En la Figura No. 9 se muestra el comportamiento del factor de recuperación contra el volumen de poro inyectado de salmuera 1. Se tomó una muestra de roca del apilamiento después del experimento de inyección de la salmuera 1 y se analizó por microscopia electrónica de barrido. En la Figura No. 10 se muestra: a) Imagen de microscopia electrónica de la muestra de roca y b) composición de las sales que obstruyeron los poros de la roca. En la imagen se observa que lo que ocasionó el daño fue la precipitación de sulfato de calcio debida a la incompatibilidad del agua de salmuera 2 y la salmuera 1.

- 30 Se llevó a cabo el mismo experimento de inyección de agua de mar pero ahora aditivada con 200 ppm del copolímero descrito en el Ejemplo 1 (producto 1). Al finalizar el experimento el apilamiento de núcleos no presentó daño y se obtuvo

52
49

aproximadamente 30% de recuperación de aceite (Figura No. 11), 20 % adicional al que se obtuvo con agua de inyección sin producto químico. Con este resultado queda comprobado el efecto inhibidor de incrustaciones minerales del copolímero de la presente invención bajo condiciones de alta temperatura, alta presión y alta salinidad características de yacimientos petroleros.

Asimismo, se tomó una muestra de roca del apilamiento y se analizó por microscopia electrónica de barrido. En la Figura No. 12 se muestran: a) Roca de la formación dañada por la precipitación de sulfato de calcio y b) Fragmentación y disminución del tamaño de los cristales de sulfato de calcio sobre la roca de la formación cuando fue inyectado el copolímero descrito en el Ejemplo 1 (producto 1).

h) Determinación de la prevención y remediación del daño por precipitación de sulfato de calcio con mezcla incompatible de salmueras en un núcleo de caliza a condiciones de alta temperatura, alta presión y alta salinidad.

Prevención del daño por precipitación de sulfato de calcio en núcleo de caliza a condiciones de yacimiento.

El estudio de la prevención del daño se llevó a cabo utilizando las salmueras 3 y 4, cuya composición se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Composición de las salmueras.

	Salmuera 3	Salmuera 4
Cationes	mg/L	mg/L
Sodio	2949	2949
Calcio	3020	---
Aniones	mg/L	mg/L
Cloruros	4551	4551
Sulfatos	--	10080

53/96

Procedimiento.

1.- En un núcleo de caliza saturado de la salmuera 3 a 130°C y 1500 psi, se determinó la permeabilidad bajo esas condiciones.

5 2.- Posteriormente se inyectó la salmuera 4 aditivada con producto químico al núcleo de caliza saturado de la salmuera 3 para que entrarán en contacto, y posteriormente se midió la permeabilidad bajo las condiciones de temperatura y presión descritas en el punto 1.

10

Ejemplo 18

Se llevó a cabo la determinación del efecto en la prevención del daño ocasionado por la precipitación de sulfato de calcio a 130°C y 1500 psi en una mezcla de salmueras incompatibles (salmuera 3 y 4) del copolímero descrito en el Ejemplo 1 (producto 1).

15 La permeabilidad al inicio de la prueba con el núcleo de caliza saturado de la salmuera 3 dio como resultado 53 mD y con la mezcla de la salmuera 3 y salmuera 4 aditivada con 200ppm del producto 1, la permeabilidad fue de 61 mD.

Al inyectar el producto 1 se previno el daño en el núcleo de caliza e incluso hubo un
20 incremento del 15% en la permeabilidad determinada.

Remediación del daño por precipitación de sulfato de calcio en núcleo de caliza a condiciones de yacimiento.

25 1.- En un núcleo de caliza a 130°C y 1500psi saturado de la salmuera 3, se determinó la permeabilidad.

2.- Posteriormente se inyectó la salmuera 4 al núcleo de caliza saturado con la salmuera 3 para que entrarán en contacto y se midió la permeabilidad bajo las
30 condiciones de temperatura y presión descritas en el punto 1.

B2
ST

3.- Finalmente se inyectó la salmuera 4 aditivada con 200ppm del producto 1 al núcleo de caliza y se midió la permeabilidad.

Ejemplo 19.

5 Se llevó a cabo la determinación del efecto en la remediación del daño ocasionado por la precipitación de sulfato de calcio a 130°C y 1500 psi en una mezcla de salmueras incompatibles y posteriormente la inyección del producto 1. Las composiciones de las salmueras se describen en el Ejemplo 18.

10 La permeabilidad al inicio de la prueba con el núcleo de caliza saturado de la salmuera 1 dio 58 mD y con la mezcla de las salmueras 1 y 2 dio 45 mD.

Lo anterior indica que la incompatibilidad de las dos salmueras generó una reducción del 23% en la permeabilidad.

15 Cuando fue inyectado el producto 1, la permeabilidad fue de 62 mD, por lo que hubo un incremento del 6.9%.

Adicionalmente se llevó a cabo la determinación de la adsorción de un copolímero de la presente invención con el objetivo de determinar si existen pérdidas por adsorción cuando hay contacto entre el copolímero y la roca del yacimiento. Este parámetro es muy importante en aplicaciones que van dirigidas a la inyección de productos químicos a un yacimiento petrolero debido a que si existen pérdidas muy grandes del producto por adsorción en la roca, la eficiencia del producto disminuirá y se incrementarán los costos por dosificación del producto químico.

25 **Determinación de la adsorción estática sobre mineral de tipo carbonatado.** La metodología consiste en la determinación cuantitativa de la adsorción estática a través de cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC) de un producto químico en contacto con mineral de tipo carbonatado.

55
52

Procedimiento:

a) Pequeños fragmentos de roca se lavan de manera secuencial y a temperatura de reflujo de los siguientes solventes: a) Hexano b) Tolueno c) Cloroformo y d) Metanol.

5 b) Los fragmentos de roca se secan en una estufa a una temperatura de 100°C hasta alcanzar peso constante.

c) La roca (Caliza) se fragmentan hasta convertirla en partículas tamizadas en malla 60.

10 d) Se prepara una solución de 5000 ppm del producto químico en la salmuera en estudio, realizando diluciones para obtener concentraciones de 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 200 y 100 ppm.

e) Se pesa 4g de partículas de roca, agregando 20 mL de las diferentes concentraciones del producto químico.

15 f) La disolución del producto químico y partículas de roca se agita por 12 hrs. a temperatura ambiente.

g) Terminado el tiempo de agitación se filtra la muestra en un embudo de vidrio utilizando un filtro de 2µm seguido de un filtro de 0.5 µm.

20 h) Posteriormente se llevó a cabo una inyección de 15 µl en el HPLC para cada concentración.

Ejemplo 20

Se llevó a cabo la determinación de la adsorción del producto 1 sobre caliza a una concentración de 0.02 % en peso (200 ppm) utilizando la salmuera, cuyas características se presentan en el Ejemplo 15.

25 Los resultados de adsorción para el producto 1 para una concentración de 200 ppm fue de 0.6 mg de copolímero/g de roca.

30 Con base a la normatividad ambiental que actualmente rige el uso de productos químicos en la industria petrolera y química, se llevó a cabo la determinación de la toxicidad utilizando como medios representativos organismos de agua dulce y agua de mar con el fin de determinar que los copolímeros de la presente invención presentan

59

ventajas ecológicas aunadas a su gran desempeño en las aplicaciones descritas anteriormente.

Evaluación de la toxicidad aguda con *Daphnia magna* y *Artemia franciscana*. Este método es aplicable para la evaluación de toxicidad aguda en aguas y en sustancias solubles en agua. En cuerpos de agua dulce, aguas residuales industriales y municipales, efluentes agrícolas y sustancias puras o combinadas o lixiviados y la fracción solubilizable en suelos y sedimentos.

Dentro del grupo de cladóceros, las especies del género *Daphnia* son las más utilizadas como bioindicadores en pruebas de toxicidad, debido a su amplia distribución geográfica, el importante papel que cumplen al interior de la comunidad zooplanctónica, la facilidad de cultivo en el laboratorio, su sensibilidad de respuesta a una amplia gama de tóxicos.

La determinación de la toxicidad aguda se llevó a cabo a través de la norma mexicana NMX-AA-087-SCFI-2010, la cuál establece el método para la medición de toxicidad aguda, utilizando al organismo dulceacuícola *Daphnia magna* (Crustácea – Cladóceras) y el organismo *Artemia franciscana*.

Ejemplo 21

Se llevó a cabo la determinación de la toxicidad aguda con *Daphnia magna* para el producto 1, utilizando como procedimiento de prueba el establecido y descrito en la norma NMX-AA-087-2010.

En la Tabla 17 se muestra el resultado de toxicidad promedio de un total de tres repeticiones, de las cuáles se obtuvo una desviación estándar de 0.15 y un coeficiente de variación de 1.92%.

El resultado de toxicidad aguda indica que el producto 1 no es tóxico para el organismo dulceacuícola *daphnia magna*.

54
60

Aunado a lo anterior, con base a la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 en donde se establece que para que puedan ser utilizados productos químicos en la industria petrolera deben de cumplir el siguiente criterio ambiental.

5 Para ambiente dulceacuícolas, utilizando el microorganismo daphnia magna el límite máximo en unidades de toxicidad (UT), no debe ser mayor a 20.

Tabla 17. Toxicidad para *Daphnia magna*.

Producto químico	CL ₅₀ (ppm)	*Categoría de Toxicidad
Producto 1	310	Particularmente No tóxico
	300	Particularmente No tóxico
	315	Particularmente No tóxico
Promedio	308.3	Particularmente No tóxico
* Intervalo de concentración en ppm, clasificación ^a , categoría 5: 0.01-0.10, extremadamente tóxico; 4: 0.1-1.0, altamente tóxico; 3: 1-10, moderadamente tóxico; 2: 10-100, ligeramente tóxico; 1: 100-1000, particularmente no tóxico y 0: >1000, no tóxico. ^a Categoría de toxicidad de la (UK) CNS para la aplicación de químicos utilizados en la producción de hidrocarburos en el Mar del Norte.		

Las unidades de toxicidad (UT) se calculan con el valor de CL₅₀ resultante de la prueba de toxicidad, a partir de la siguiente relación:

UT= (1/CL₅₀) x 100

Dónde:

UT = Unidades de toxicidad aguda

CL₅₀ = Concentración del inhibidor (en mg/L que ocasiona la mortalidad del 50% de los organismos expuestos)

Por lo tanto, el copolímero de la presente invención presenta una UT = 0.32, por lo que pasa la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 y puede ser utilizado en equipos y tubería de la industria petrolera y química que utilizan agua dulce y que se encuentran instalados en tierra.

5

Ejemplo 22

Se llevó a cabo la determinación de la toxicidad aguda con *Artemia franciscana* para el producto 1, utilizando como procedimiento de prueba el establecido y descrito en la norma NMX-AA-087-2010.

10 En la Tabla 18 se muestra el resultado de toxicidad promedio de un total de tres repeticiones, de las cuáles se obtuvo una desviación estándar de 0.17 y un coeficiente de variación de 1.98%.

Tabla 18. Toxicidad para *Artemia franciscana*.

15

Producto químico	CE ₅₀ (ppm)	*Categoría de Toxicidad
Producto 1	650	Particularmente No tóxico
	660	Particularmente No tóxico
	655	Particularmente No tóxico
Promedio	653.3	Particularmente No tóxico
* Intervalo de concentración en ppm, clasificación ^a , categoría 5: 0.01-0.10, extremadamente tóxico; 4: 0.1-1.0, altamente tóxico; 3: 1-10, moderadamente tóxico; 2: 10-100, ligeramente tóxico; 1: 100-1000, particularmente no tóxico y 0: >1000, no tóxico.		
^a Categoría de toxicidad de la (UK) CNS para la aplicación de químicos utilizados en la producción de hidrocarburos en el Mar del Norte.		

20

25

El resultado de toxicidad aguda indica que el producto 1 es particularmente no tóxico para el organismo artemia franciscana.

30

58
62

Aunado a lo anterior, con base a la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 en donde se establece que para que puedan ser utilizados productos químicos en la industria petrolera deben de cumplir el siguiente criterio ambiental.

- 5 Para ambientes marinos, utilizando el microorganismo artemia franciscana el límite máximo en unidades de toxicidad (UT), no debe ser mayor a 2.

Por lo tanto, el copolímero de la presente invención presenta una $UT = 0.15$, por lo que pasa la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 y puede ser utilizado en equipos y tubería de la industria petrolera y química que utilizan agua de mar o agua de la formación de yacimientos petroleros y que se encuentran instalados costa fuera.

15

20

25

30

63

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito la presente invención, se considera como novedad y por tanto se reclama de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

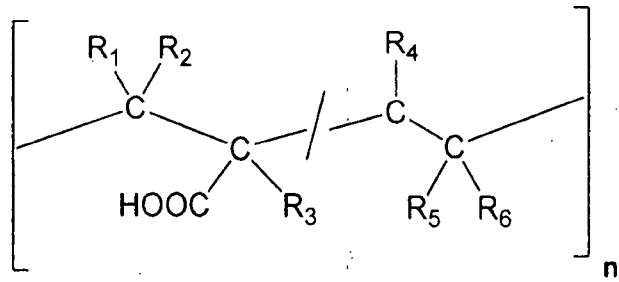
- 5 1.- Un proceso de obtención de copolímeros aleatorios derivados del ácido itacónico y/o sus isómeros y alquenil sulfonatos de sodio, caracterizado porque se obtienen a través de un proceso de polimerización en solución acuosa vía radicales libres a un pH ácido y que tiene las siguientes etapas: a) Dilución completa de los monómeros en medio acuoso; b) Adición de la sal de hierro como promotor de la formación de radicales
10 libres; c) Adición del iniciador a un gasto bajo y controlando la temperatura y d) Agitación del sistema a temperatura constante y presión atmosférica.
- 15 2.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador es un sistema redox.
- 20 3.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sistema redox está compuesto de iniciadores como peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, persulfato de potasio o persulfato de amonio y sales de hierro como el sulfato ferroso de amonio y sulfato férrico amónico.
- 25 4.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el sistema redox es preferentemente peróxido de hidrógeno y sulfato férrico amónico.
- 30 5.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el iniciador tiene una relación en porcentaje en peso con respecto a la suma de los pesos de los monómeros de 1 a 50 %.
- 6.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal de hierro tiene una relación en porcentaje en peso con respecto a la suma de los pesos de los monómeros de 0.01 a 1%.

7.- El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la solución se encuentra en el intervalo de 1.0 a 3.5.

8. El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura del proceso se encuentra en el intervalo de 50 a 100°C.

9. El proceso de obtención del copolímero, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que el tiempo de reacción se encuentra en el intervalo de 4 a 12 horas.

10.- Un copolímero derivado del ácido itacónico y/o isómeros y alquenil sulfonatos de sodio obtenido con el proceso de la reivindicación 1, caracterizado por la siguiente fórmula estructural:



Donde: $R_1 = -H, -CH_3$, $R_2 = -H, -CH_2COOH, COOH$, $R_3 = -CH_2COOH, H$, $R_4 = -H$, $R_5 = -H, -CH_3$, $R_6 = -SO_3Na, -CH_2SO_3Na, -CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3Na, C_6H_4SO_3Na$, $n =$ oscila entre 2 y 75.

11.- El copolímero obtenido, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque los isómeros del ácido itacónico son el ácido cis-glutaconico, ácido trans-glutaconítico, ácido citraconico y ácido mesaconico.

12.- El copolímero obtenido, de conformidad con las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque los alquenil sulfonatos de sodio son el ácido vinil sulfónico, ácido

62
65

alil sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y sus sales de sodio o potasio.

13.- El copolímero obtenido, de conformidad con las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque la estructura química del copolímero es de tipo aleatorio.

14.- El copolímero obtenido, de conformidad con las reivindicaciones 10 y 13, caracterizado porque el peso molecular promedio en número oscila entre 500 y 20,000 UMA.

15.- El copolímero obtenido, de conformidad con las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque la relación estequiométrica de ácido itacónico y/o isómeros con respecto a los alquénil sulfonatos de sodio varía en los intervalos de 1 a 9 y de 9 a 1.

16.- Uso de un copolímero obtenido, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, para inhibir y dispersar incrustaciones minerales de carbonato de calcio, sulfatos de calcio, bario y estroncio y dispersar arcillas, carbonato de calcio, sulfatos de calcio, bario y estroncio y óxidos de hierro, presentes en yacimientos petroleros de alta temperatura, alta presión y ultra alta salinidad.

17.- El uso del copolímero, de conformidad con la reivindicación 16, para inhibir y dispersar incrustaciones minerales de carbonato y sulfato de calcio, presentes en sistemas de enfriamiento y calderas.

18.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 y 17, en donde la temperatura es de hasta 220°C.

19.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 18, en donde la presión es de hasta 8000 psi.

63
66

20.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 19, en salmueras donde la concentración de sales como cloruro de sodio es de hasta 450,000 ppm.

5 21.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 20, en salmueras con dureza total como carbonato de calcio de hasta 250,000 ppm.

10 22.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 21, en donde la concentración del copolímero para inhibir y dispersar incrustaciones minerales se encuentra en el intervalo de 1 a 10,000 ppm.

15 23.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 22, que cumple con la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 y que es utilizado en equipos y tubería de la industria petrolera y química que utilizan agua dulce y que se encuentran instalados en tierra.

20 24.- El uso del copolímero, de conformidad con las reivindicaciones 16 a 23, que cumple con la norma mexicana NRF-005-PEMEX-2009 y que es utilizado en equipos y tubería de la industria petrolera y química que utilizan agua de mar o agua de la formación de yacimientos petroleros y que se encuentran instalados costa fuera.

25

30

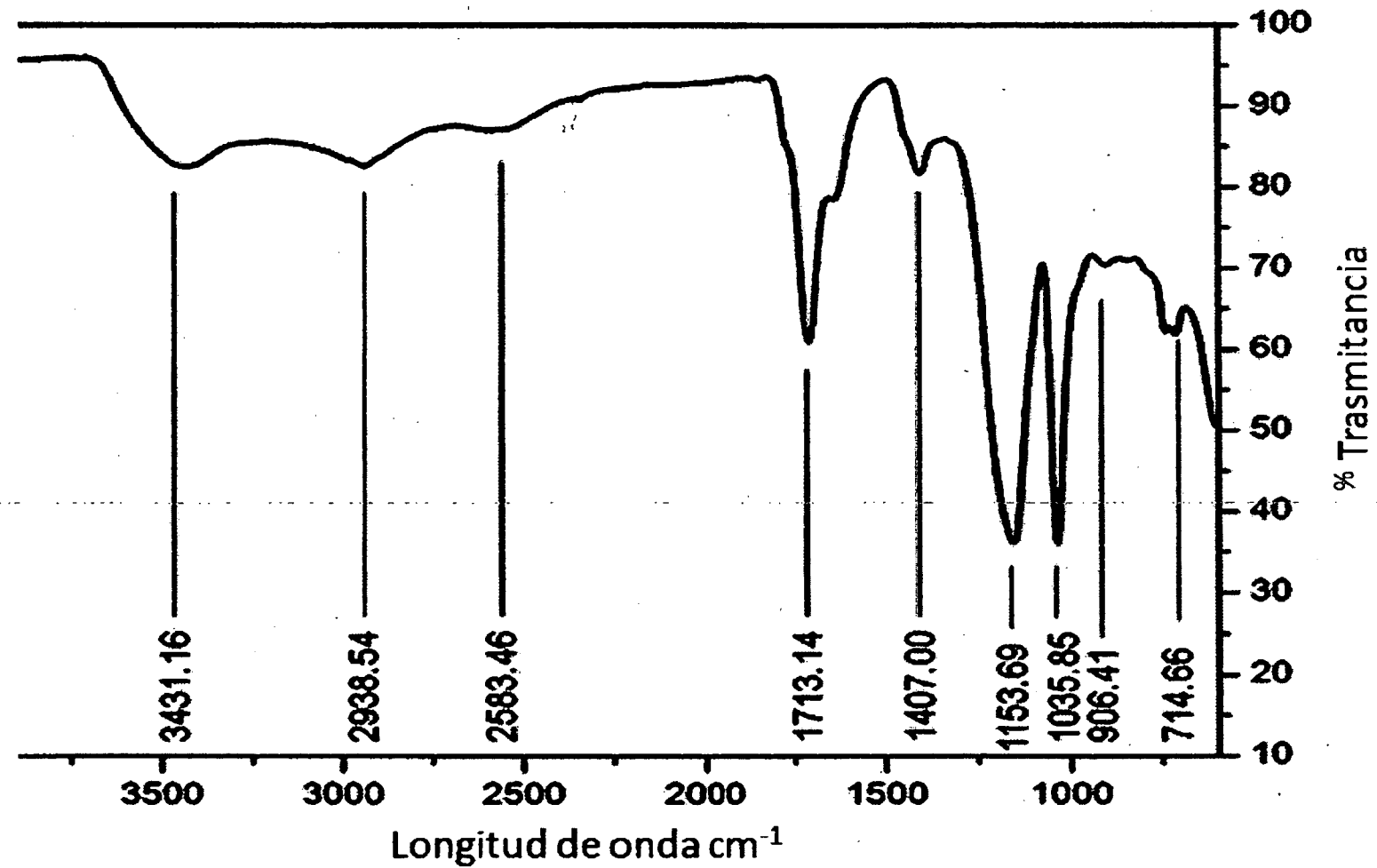
64
67

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención esta relacionada con el proceso de obtención de copolímeros aleatorios base ácido itacónico y/o isómeros y alquenil sulfonatos de sodio, a través de una polimerización en solución acuosa vía radicales libres a un pH ácido en el intervalo de 1.0 a 3.5 y como iniciador un sistema redox, y su uso como inhibidores de incrustaciones minerales como carbonato de calcio, sulfatos de calcio, estroncio y bario y dispersantes de arcillas, óxidos de hierro, carbonato de calcio y sulfatos de estroncio, bario y calcio. Los copolímeros aleatorios previenen y controlan el daño a la formación por incrustaciones minerales que se presenta en un yacimiento petrolero, obstrucción de tuberías de inyección de agua y producción de aceite crudo así como en aparejos de la producción debido a la precipitación de incrustaciones minerales, todo lo anterior como consecuencia de la alta salinidad del agua de la formación y por mezclas incompatibles de agua de inyección y agua de la formación. Los copolímeros aleatorios se caracterizan por ser tolerantes a altas concentraciones de iones divalentes, tales como calcio, magnesio, estroncio y bario y que para su aplicación al yacimiento y tubería de inyección o producción se puede utilizar como medio de transporte agua tratada, agua de mar y agua característica del yacimiento (agua de la formación). Por otro lado, los copolímeros también pueden ser utilizados para inhibir y dispersar incrustaciones minerales presentes en sistemas de enfriamiento y calderas utilizados en la industria petrolera y química.

Asimismo, los copolímeros aleatorios de la presente invención, tienen la característica de cumplir con las normas ambientales establecidas a nivel internacional y se encuentran clasificados como particularmente no tóxicos, por lo que pueden ser utilizados en tubería y equipo de la industria petrolera y química y que utilizan agua dulce y agua de mar característicos de instalaciones costa fuera y en tierra.

Figura No. 1

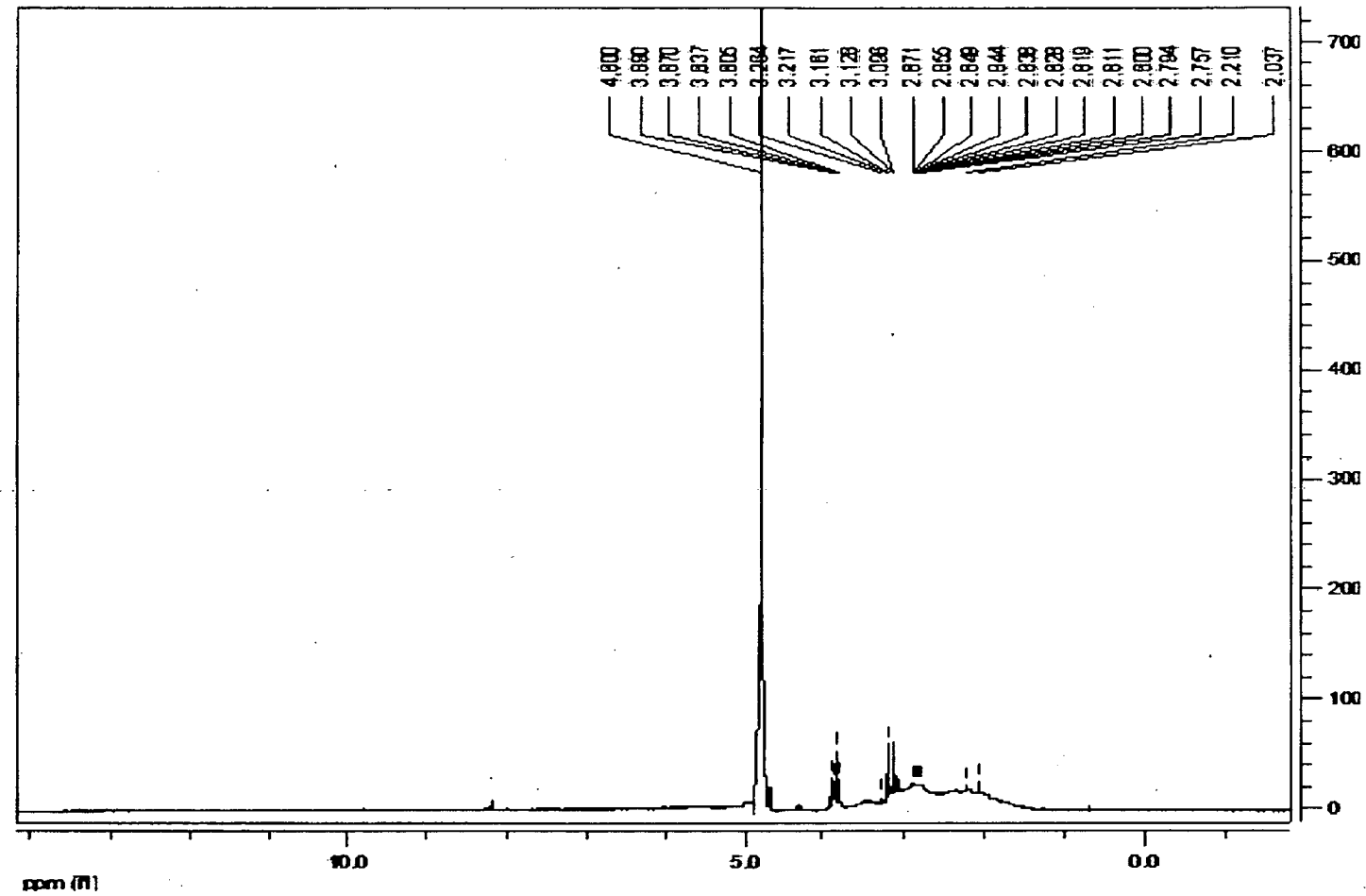


68

2/29

Figura No. 2

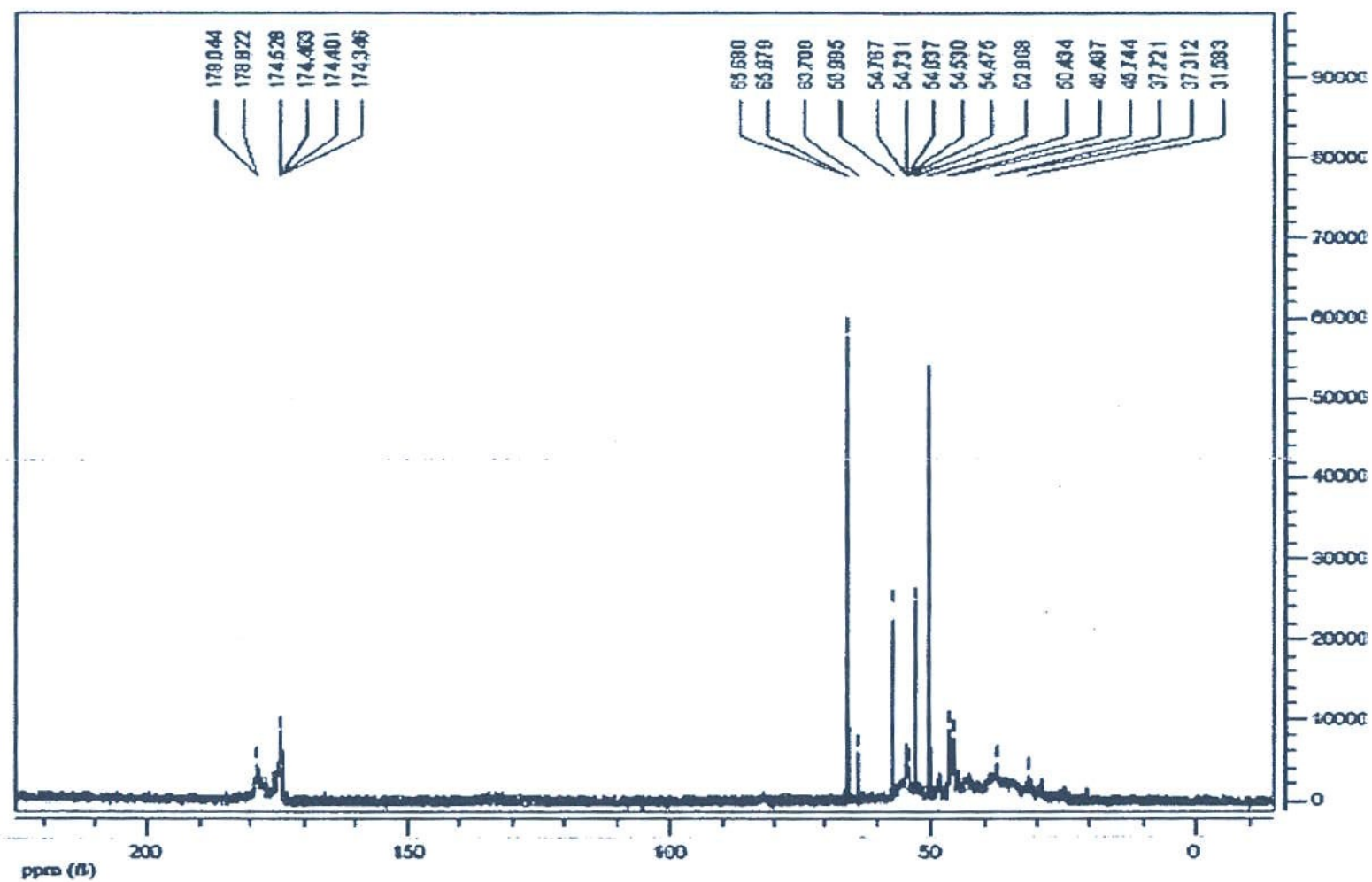
69



~~2~~

Figura No. 3

70



[Handwritten signature]

6/21

Figura No. 4

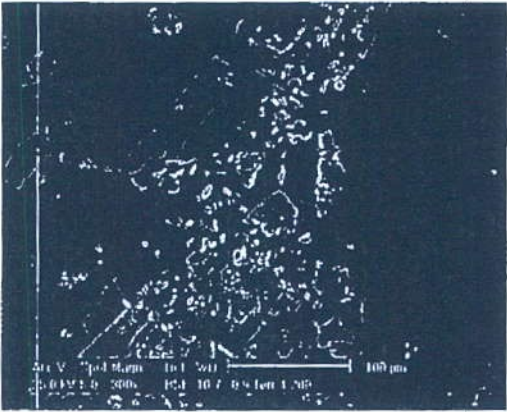
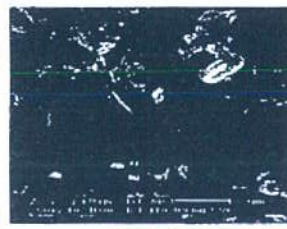
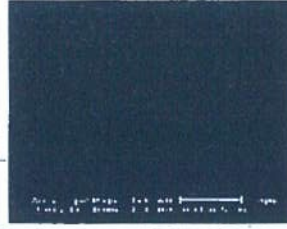
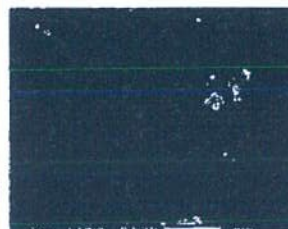
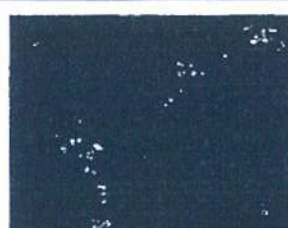
	Composición %peso	Imágenes MEB a 300x
a	13.98% Ca 10.77% S 0.36% Na 0.35% Cl 27.8% O	
b	5.54 % Ca 4.44% S 1.53 % Na 1.75% Cl 16.93% O	

Figura No. 5

	Composición %peso	Imágenes MEB a 1000x
a	43.2 % Ca - % Na 0.87% Cl 39.3% O	
b	14.23 % Ca 0.47 % S 22.74 % Na 29.2% Cl 13.5% O	
c	25.29 % Ca 0.45 % S 7.44 % Na 12.8% Cl 27.79% O	
d	36.85 % Ca 0.48 % S 1.91 % Na 1.87% Cl 40.69% O	

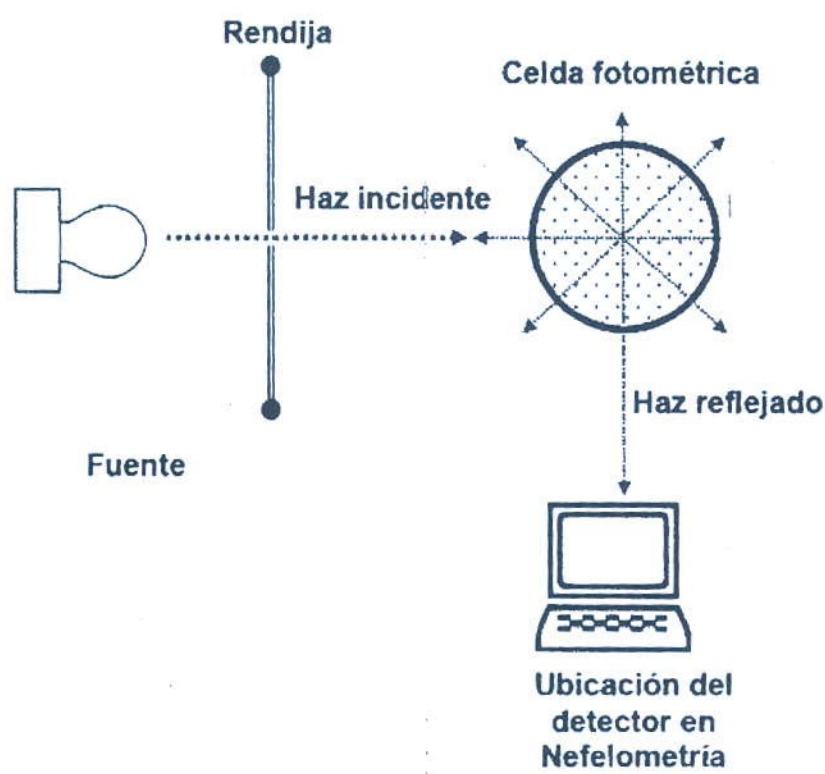
Concentración (ppm)	Composición %peso	Imágenes MEB a 1000x
e	45.6 % Ca 0.59 % S 1.21 % Na 1.59% Cl 33.5% O	
f	18.09 % Ca 2.19 % S 2.92 % Na 4.16% Cl 39.87% O	
g	16.29 % Ca 1.89% S 2.94 % Na 3.88 % Cl 39.84 % O	

72

69

70
73

Figura No. 6



7/74

Figura No. 7

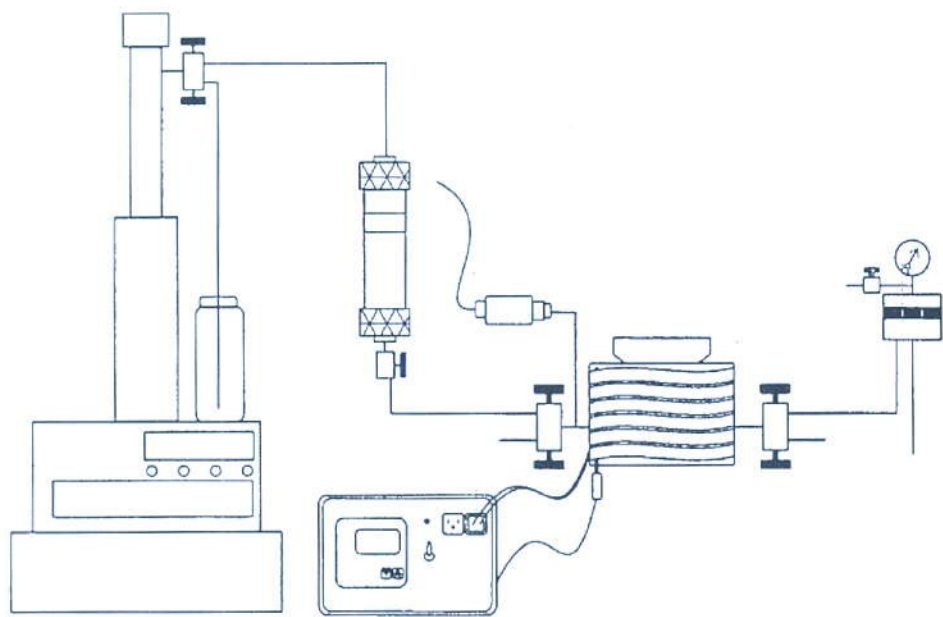
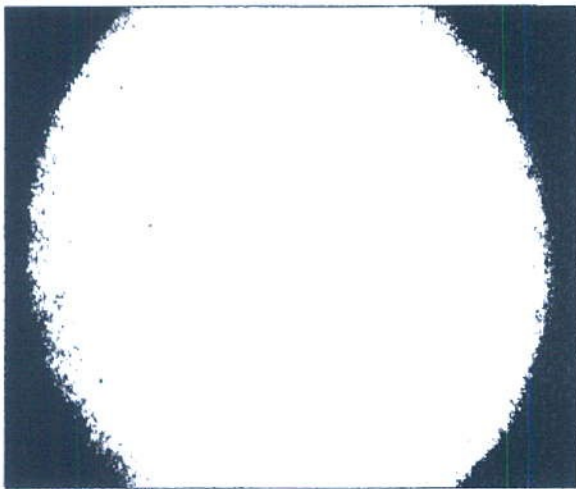
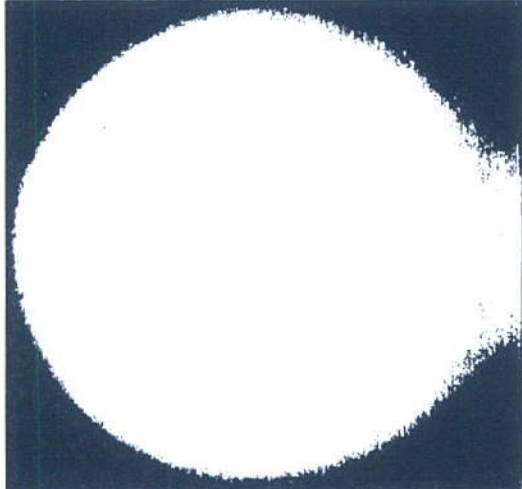


Figura No. 8

a)

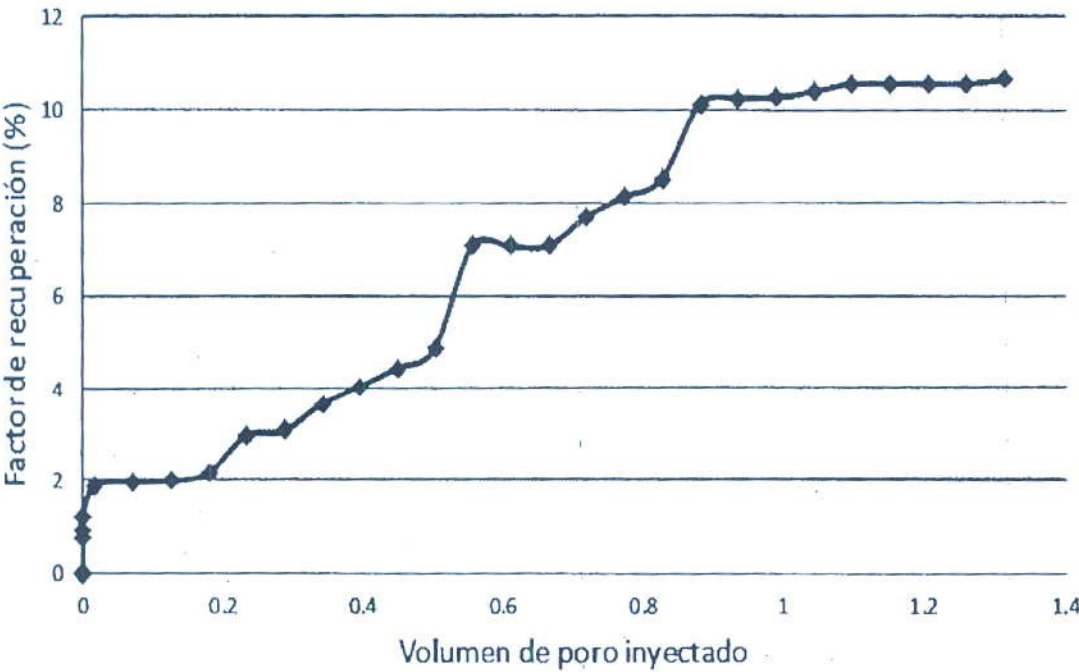


b)



72

Figura No. 9



7376
77

Figura No. 10

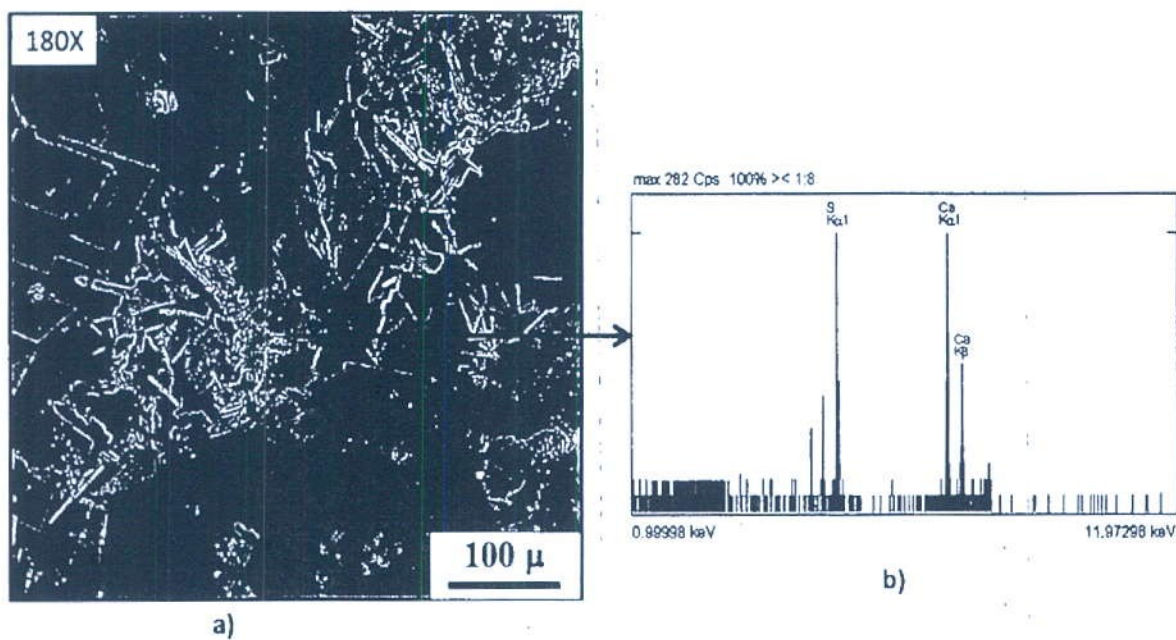
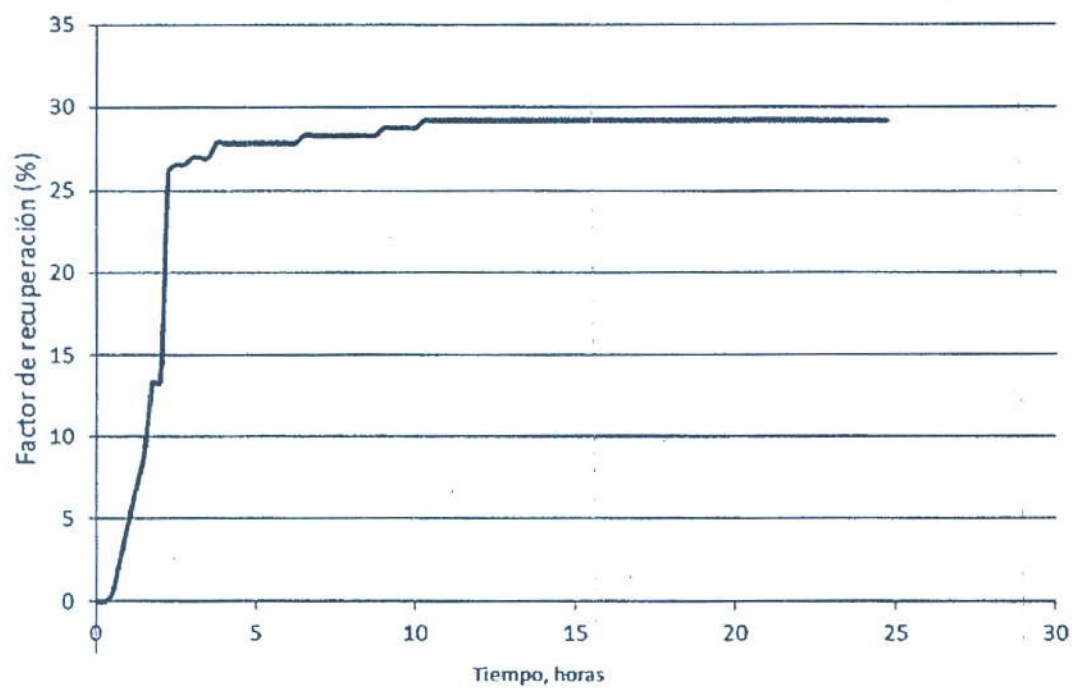
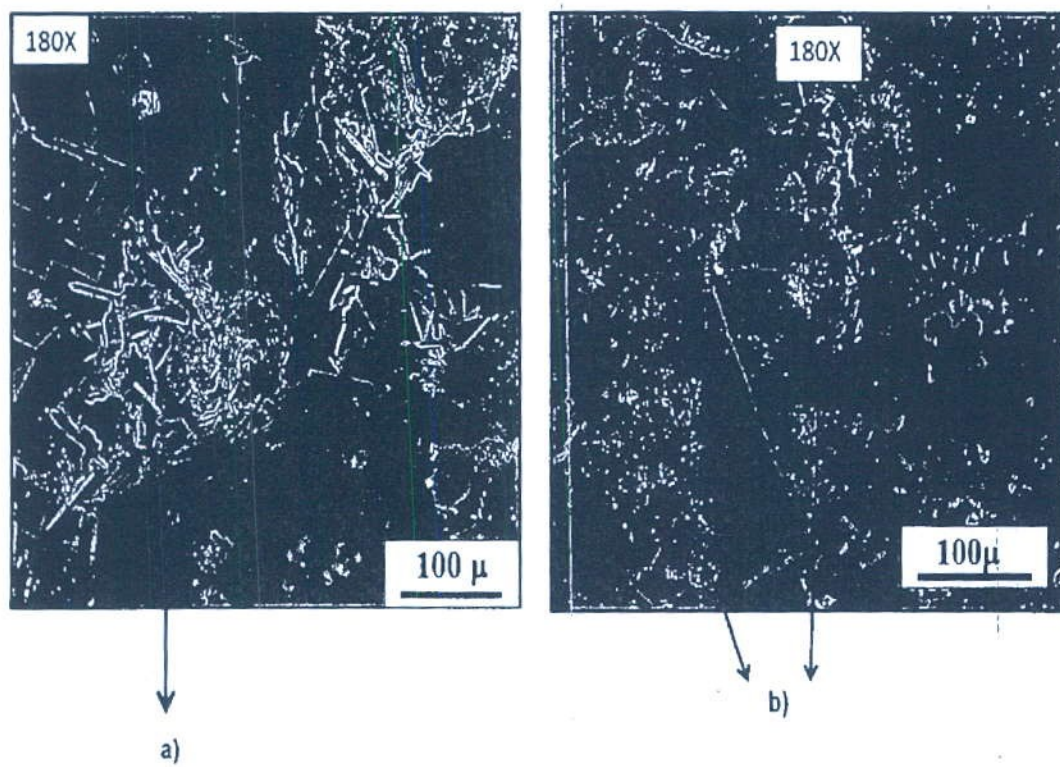


Figura No. 11



7/4/27

Figura No. 12



Con Fundamento en el Artículo 5º inciso I (penúltimo párrafo) del Acuerdo por el que se Delegan Facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL publicado en el Diario Oficial del 15 de diciembre de 1999, el C. Coordinador Departamental de Archivo de Patentes, ING. CESAR ENRIQUE RODRIGUEZ HERNANDEZ, certifica que la presente copia fotostática compuesta de (74) fojas útiles están tomadas del original que obra en el expediente de PATENTE No. MX/a/2013/004644 (DOS CERO UNO TRES CERO CERO CUATRO SEIS CUATRO CUATRO)

SE EXTIENDE A PETICIÓN DEL INTERESADO

El Coordinador

ING. CESAR ENRIQUE RODRIGUEZ HERNANDEZ

CERH/rcc/mch

MÉXICO D.F. 30 DE ABRIL 2014.