

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 029**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/10** (2006.01)

**C08F 20/56** (2006.01)

**C08F 4/40** (2006.01)

**C08F 2/50** (2006.01)

**C08F 4/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14164736 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2933271**

54 Título: **Procedimiento para preparar homo- o copolímeros hidrosolubles que comprenden (met)acrilamida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.07.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LANGLOTZ, BJÖRN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 578 029 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar homo- o copolímeros hidrosolubles que comprenden (met)acrilamida

5 La invención se refiere a procedimientos para preparar homo- o copolímeros hidrosolubles que comprenden (met)acrilamida mediante polimerización por radicales libres de una solución acuosa de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos (met)acrilamida en presencia de al menos un estabilizante para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular, seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre, aminas estéricamente impedidos, óxidos de N, compuestos nitrosos, hidroxi-compuestos aromáticos o cetonas. El estabilizador es preferiblemente 2-mercaptobenzotiazol o una sal del mismo.

10 La homopoliacrilamida de alto peso molecular, así como copolímeros hidrosolubles de poli(acrilamida), por ejemplo copolímeros de acrilamida-ácido acrílico o copolímeros de acrilamida y comonómeros catiónicos son fundamentalmente conocidos. Estos se emplean en muchos campos de la industria, por ejemplo como espesantes, floculantes, agentes de refuerzo para papel, para la obtención de petróleo o para aplicaciones en la explotación minera. La preparación puede efectuarse principalmente en fase acuosa, por ejemplo por medio de polimerización adiabática en gel.

15 Una aplicación de las poli(acrilamidas) de alto peso molecular es su uso para la recuperación terciaria de petróleo y más precisamente para la llamada "inundación por polímeros". En este caso, se inyectan soluciones acuosas de un polímero con efecto espesante a través de las perforaciones de inyección a un yacimiento de petróleo, en cuyo caso la viscosidad de la solución acuosa de polímero se ajusta a la viscosidad del petróleo. Inyectando la solución de polímero se presiona el petróleo en el yacimiento petrolero a través de los espacios huecos finos en el yacimiento desde el orificio de inyección en dirección de otro orificio, el llamado orificio de producción, y el petróleo se transporta por el orificio de producción. El uso de soluciones acuosas viscosas de polímero en lugar de agua tiene la ventaja de que la solución de polímero fluye de manera más uniforme a través de la formación que el agua y gracias a esto se estabiliza más el petróleo que cuando se usa solamente agua.

20 La temperatura de yacimiento de los yacimientos petroleros se encuentra habitualmente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo en 30 °C hasta 120 °C. La solución acuosa de polímero fluye a través de la formación solamente de manera muy lenta, de modo que el tiempo de residencia de la solución acuosa de polímero en la formación habitualmente es de varios meses, eventualmente incluso años. Con el fin de garantizar la movilización del petróleo incluso en este lapso de tiempo, la viscosidad de la solución de polímero no debe disminuirse, o al menos no esencialmente. La viscosidad de la solución de polímero puede reducirse principalmente si los polímeros se descomponen de manera química o física.

25 Una causa de la degradación química de los polímeros puede ser la presencia de oxígeno en la solución del polímero. Las soluciones de polímero se preparan por lo tanto habitualmente disolviendo polvos sólidos de polímero en sistemas adecuados de solución en el campo petrolífero, en cuyo caso se intenta excluir el oxígeno, por ejemplo operando bajo un gas protector.

35 No obstante, las cantidades de solución de polímero, necesarias para la inundación por polímeros, son altas. Incluso para inundar campos petrolíferos de solamente un tamaño medio puede ser necesario inyectar algunos miles de m<sup>3</sup> de solución de polímero por día. A una concentración de polímero de 0,2 % en peso y una tasa de inyección de 5000 m<sup>3</sup> por día tienen que disolverse 10 t de polímero sólido por día. En estas condiciones es difícil, o al menos exige mucho esfuerzo excluir completamente el oxígeno. Por lo tanto, se ha vuelto muy común añadir estabilizantes o combinaciones de estabilizantes a las soluciones de polímero, los cuales deberían impedir la degradación del polímero por parte del oxígeno molecular o por otras reacciones inducidas por el mismo. Los estabilizadores de este tipo pueden ser trampas de radicales. Las trampas de radicales deberían reaccionar con los radicales libres de modo que el radical ya no pueda atacar al polímero ni pueda descomponerlo químicamente. Ejemplos de estabilizantes de este tipo comprenden compuestos de azufre tales como, por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol o aminas estéricamente impedidas. El documento WO 2010/133258 A1, así como también la bibliografía citada en el mismo, ofrecen una vista panorámica del uso de diferentes estabilizantes en las soluciones de polímero para impedir su degradación por radicales libres mediante el oxígeno molecular para la recuperación terciaria de petróleo.

40 Los estabilizantes de este tipo pueden añadirse por parte del usuario obviamente al disolver los polímeros sólidos. Pero muchos usuarios prefieren emplear gránulos de polímero, polvos de polímero u otros preparados de polímero que ya contienen los estabilizantes porque esto disminuye el esfuerzo por parte del usuario.

45 La preparación de poli(acrilamidas) y copolímeros de poli(acrilamida) que contienen estabilizantes puede efectuarse de diferentes maneras, por ejemplo mezclando polímero sólido o un gel de polímero con un estabilizante asimismo sólido en dispositivos adecuados de mezcla. Finalmente, el polímero y el estabilizante pueden disolverse en agua y puede precipitarse una mezcla de polímero y estabilizante. La preparación también puede efectuarse mediante aspersión de geles de polímero o de gránulos de polímero con una solución de los estabilizantes. Este procedimiento tienen la desventaja de que el estabilizante se aplica sólo de manera superficial. Al transportar los gránulos de polímero, por ejemplo en Big Bags (grandes bolsas), puede darse siempre una abrasión superficial. La

- fracción de partículas finas que tienen un alto contenido de estabilizante se acumula en el recipiente de transporte, comúnmente en la parte de abajo, mientras que el material grueso en la parte de arriba es pobre en estabilizante. Si se saca del recipiente solamente una parte del contenido, entonces la cantidad de estabilizante en la solución posiblemente se desvíe del valor deseado. Todas las variantes mencionadas tienen la desventaja de tener un paso procedimental adicional que significa un coste adicional.
- 5
- El documento JP 74027659 B describe la preparación de poliacrilamidas mediante polimerización de acrilamida en solución acuosa. Después de la polimerización se añade el estabilizante a la solución acuosa y de la solución acuosa se precipitan conjuntamente el polímero y el estabilizante por medio de un agente de precipitación adecuado, y se seca al final.
- 10
- La preparación de poliacrilamidas de alto peso molecular puede realizarse de manera particularmente ventajosa por medio de polimerización adiabática en gel. En este caso, primero se pone en agua una solución de acrilamida así como opcionalmente comonomeros hidrosolubles. La concentración de los monómeros puede ser de 20 a 70% en peso. La solución se polimeriza sin revolver y el reactor no se calienta ni se enfría. En este caso, se produce un gel sólido de polímero que se seca y se muele para obtener un granulado o un polvo.
- 15
- El documento WO 2012/069478 A1 divulga un procedimiento para recuperación terciaria de petróleo en el cual se emplea un copolímero hidrosoluble, de asociación hidrófuga, que comprende al menos (met)acrilamida o derivados de la misma, al menos un monómero con grupos ácidos, así como un monómero con un grupo hidrófugo terminal. La preparación puede efectuarse por medio de polimerización en gel. Para este propósito primero se prepara una mezcla de los monómeros, los iniciadores y opcionalmente otros adyuvantes en agua o en una mezcla acuosa de
- 20
- solventes. La polimerización puede iniciarse de manera fotoquímica o térmica. La polimerización fotoquímica puede realizarse preferiblemente a temperaturas de - 5°C a 10°C. La polimerización térmica puede iniciarse usando una mezcla de un sistema iniciador rédox y un iniciador azoico hidrosoluble a 0 hasta 10 °C. Mediante el calor de reacción que se libera, la mezcla se calienta y se forma un gel de polímero.
- 25
- El documento WO 2012/136613 A1 divulga un procedimiento para recuperación de petróleo en el cual se bloquean las zonas permeables de un yacimiento petrolífero subterráneo usando una formulación acuosa de un copolímero de asociación hidrófuga, en cuyo caso se reticulan preferiblemente los polímeros. El copolímero de asociación hidrófuga comprende al menos (met)acrilamida o derivados de la misma, un monómero con un grupo terminal hidrófugo así como monómeros con grupos ácidos y/o (met) acrilatos. La preparación puede efectuarse por medio de una polimerización en gel, y el documento WO 2012/136613 A1 para realizar la polimerización en gel divulga los
- 30
- mismos detalles que el documento WO 2012/069478 A1.
- 35
- El documento DE 197 48 153 A1 divulga un procedimiento para preparar polielectrolitos catiónicos, hidrosolubles, mediante fotopolimerización adiabática y en el cual se realiza una mezcla de monómeros no iónicos y monómeros catiónicos en solución acuosa, en presencia de un fotoiniciador y de un sistema rédox, el cual es capaz de iniciar la polimerización solamente a temperaturas  $\geq 20^\circ\text{C}$ . La fotopolimerización se inicia a temperaturas de menos de  $20^\circ\text{C}$ , preferiblemente menos de  $10^\circ\text{C}$ , y a continuación el sistema rédox también inicia la polimerización mediante el calentamiento de la mezcla debido al calor de reacción.
- 40
- Pero ninguno de los documentos WO 2012/069478 A1, WO 2012/136613 A1 y DE 197 48 153 A1 divulga que es posible añadir estabilizantes para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular a la mezcla que va a polimerizarse. Obviamente es posible combinar el gel sólido del polímero obtenido o el polímero seco con un estabilizante en un dispositivo adecuado de mezcla, pero esto sería a su vez un paso más del procedimiento.
- También se conocen técnicas en las cuales, en el caso de una polimerización en gel, el estabilizante se añade antes de la polimerización.
- 45
- El documento US 5,296,577 describe un procedimiento para preparar poliacrilamidas mediante polimerización por radicales libres de acrilamida, así como comonomeros opcionales en medio acuoso en presencia de iniciadores azoicos, así como de al menos 0,1 % en peso del estabilizante 2-mercaptobenzotiazol o de una sal del mismo a un valor de pH de al menos 6, preferiblemente de al menos 7, en un intervalo de temperaturas desde 5 hasta  $100^\circ\text{C}$  en condiciones adiabáticas. Aunque el 2-mercaptobenzotiazol puede reaccionar con los radicales, este reacciona de manera irreversible e indeseada con los iniciadores azoicos. A fin de obtener polímeros de alto peso molecular con alta viscosidad es deseable iniciar la polimerización a una temperatura tan baja como sea posible. No obstante, el
- 50
- documento US 5,296,577 enseña que en el procedimiento propuesto en el documento US 5,296,577, a una temperatura de polimerización de menos de  $5^\circ\text{C}$  la polimerización se retrasa tanto que ya no pueden obtenerse poliacrilamidas de alto peso molecular.
- 55
- El documento DE 30 21 767 A1 describe un proceso para preparar poliacrilamidas de alto peso molecular mediante polimerización por radicales libres en medio acuoso en el cual la polimerización se realiza en presencia de 2-mercaptobencimidazol. La polimerización puede realizarse en el intervalo de temperaturas de  $0^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Los ejemplos muestran, no obstante, solamente el inicio de la polimerización a  $10^\circ\text{C}$  hasta  $30^\circ\text{C}$ , así como a valores de  $\text{pH} \geq 7$ .

El objetivo de la invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de poli(acrilamidas por medio de polimerización en gel en presencia de un estabilizante para impedir la degradación por oxidación con oxígeno molecular, en el cual la polimerización también puede iniciarse a temperaturas por debajo de 5 °C.

5 Conforme con esto, se ha encontrado un procedimiento para la preparación de homo- o copolímeros hidrosolubles que comprenden (met)acrilamida mediante polimerización por radicales libres, en el cual se polimeriza por radicales libres una solución acuosa de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos (met)acrilamida en presencia de al menos un estabilizante para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular, y el procedimiento es una polimerización en gel, y el procedimiento comprende al menos los siguientes pasos:

(I) suministrar una solución acuosa de monómeros que comprende al menos

10 • agua,

• 25 a 45 % en peso -respecto de la cantidad de todos los componentes de la solución acuosa - de monómeros (A) etilénicamente insaturados, y al menos 70 % en peso de los monómeros son monómeros (A1) hidrofílicos, monoetilénicamente insaturados, con una solubilidad en agua a temperatura ambiente de al menos 50 g/l, con la condición de que al menos uno de los monómeros (A1) sea (met)acrilamida,

15 • 0,1 a 2 % en peso - respecto de la suma de todos los monómeros - de al menos un estabilizante (B) para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular, que se selecciona del grupo de compuestos que contienen azufre, aminas estéricamente impedidas, óxidos de N, compuestos nitrosos, hidroxi-compuestos aromáticos o cetonas,

• un iniciador azoico (C) con una [temperatura] a  $t_{1/2}$  de 10 h de 40°C hasta 75°C,

20 y la solución acuosa de monómero

• tiene un valor de pH < 7,

• se enfría a una temperatura < 5°C y

• se vuelve inerte,

25 (II) añadir al menos un iniciador (D) rédox para una polimerización por radicales libres a una solución de monómero enfriada a menos de 5 °C,

(III) polimerizar la solución acuosa de monómero en condiciones esencialmente adiabáticas, en cuyo caso no se suministra calor desde afuera al reactor y el reactor no se refrigera durante la polimerización, la temperatura de inicio de la polimerización es de menos de 5 °C, la mezcla se calienta por efecto del calor formado de la polimerización a una temperatura de 60 °C hasta 100 °C y se forma un gel de polímero, y

30 (IV) secar el gel de polímero obtenido.

En una modalidad preferida de la invención el estabilizador es 2-mercaptobenzotiazol o una sal del mismo

De manera sorprendente se ha encontrado que por medio del procedimiento de polimerización mencionado pueden obtenerse homo- o copolímeros que comprenden (met)acrilamida, incluso a temperaturas de inicio de menos de 5 °C; los homo- o copolímeros tienen una alta viscosidad, un alto peso molecular pero un contenido bajo de gel.

35 Listado de las figuras:

Figura 1: Reactor parcialmente cónico para realizar el procedimiento según la invención

Figura 2: Reactor completamente cónico para realizar el procedimiento según la invención

Figura 3: Representación gráfica de un ensayo de almacenamiento a largo plazo de los polímeros 1 y V1

Con respecto de la invención ha de exponerse detalladamente lo siguiente:

40 El procedimiento de la invención para preparar homo- o copolímeros hidrosolubles de la (met)acrilamida mediante polimerización por radicales libres en solución acuosa es un procedimiento de polimerización en gel. En este caso se emplean los monómeros en solución acuosa en una concentración comparativamente alta, más precisamente entre 25 y 45% en peso. Debido a la alta concentración, la mezcla de componentes no permanece líquida en el transcurso de la polimerización sino que se obtiene un gel de polímero sólido que contiene agua. Debido a la alta viscosidad no es posible, por supuesto, revolver la mezcla de componentes en el transcurso de la polimerización. Después de la

45

polimerización, el gel de polímero puede partirse en trozos y secarse. Durante este procedimiento, los adyuvantes y aditivos añadidos permanecen forzosamente en el preparado de polímero.

Homo- o copolímeros de (met)acrilamida que van a prepararse

- 5 Por medio del procedimiento según la invención pueden prepararse homo- o copolímeros hidrosolubles de la (met)acrilamida. Éstos comprenden monómeros (A1) monoetilénicamente insaturados, hidrofílicos, en cuyo caso al menos uno de los monómeros es (met)acrilamida. Opcionalmente pueden estar presentes monómeros (A2) anfifílicos, monoetilénicamente insaturados, distintos de los monómeros (A1) hidrofílicos, así como otros monómeros (A3) etilénicamente insaturados.

Monómeros (A1) hidrofílicos

- 10 Los monómeros (A1) monoetilénicos son hidrofílicos. El término "hidrofílico" en el contexto de este invención significa que los monómeros (A) en la solución acuosa que va a emplearse para la polimerización, es decir en una solución que contiene 25 a 45% en peso de los monómeros (A1), deberían ser solubles a la concentración deseada de uso. Es decir que no es un requisito obligatorio que los monómeros (A) que van a emplearse sean íntegramente miscibles con agua, sino que es suficiente si satisfacen el requisito mínimo mencionado. Por lo regular, la solubilidad de los monómeros (A) hidrofílicos en agua, a temperatura ambiente, debería ser de al menos 50 g/l, preferiblemente de al menos 100 g/l y particularmente preferible de al menos 150 g/l.

Monómeros (A1a)

- 20 Los monómeros (A1) hidrofílicos, monoetilénicamente insaturados pueden ser monómeros neutrales (A1a). Los monómeros (A1a) comprenden grupos hidrofílicos que confieren a los monómeros al menos una hidrosolubilidad determinada. La (met)acrilamida es un monómero (A1a). Ejemplos de otros monómeros (A1a) comprenden derivados de la (met)acrilamida, tales como N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida.

- 25 Otros ejemplos comprenden monómeros que comprenden grupos hidroxilo y/o de éter, tales como por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, hidroxivinil etil éter, hidroxivinil propil éter, hidroxivinil butil éter, (met)acrilato de polietilenglicol, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama así como ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, formiato de vinilo o acetato de vinilo. Después de la polimerización, los derivados de N-vinilo pueden hidrolizarse en unidades de vinilamina, y los ésteres de vinilo en unidades de alcohol vinílico.

Monómeros (A1b)

- 30 Los monómeros (A1) hidrofílicos, monoetilénicamente insaturados pueden ser monómeros (A1b) hidrofílicos, aniónicos que comprenden al menos un grupo ácido o sus sales.

- 35 Los grupos ácidos son preferiblemente grupos ácidos seleccionados del grupo de -COOH, -SO<sub>3</sub>H o -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> o sus sales. Se prefieren monómeros que comprenden grupos COOH y/o grupos -SO<sub>3</sub>H, particularmente se prefieren monómeros que comprenden grupos -SO<sub>3</sub>H. Obviamente también pueden ser sales de los monómeros ácidos. Los contra-iones adecuados comprenden principalmente iones de metal alcalino tales como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup> así como iones de amonio como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o iones de amonio con residuos orgánicos. Ejemplos de iones amonio con residuos orgánicos comprenden [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, [NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)]<sup>+</sup>, [H<sub>3</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> o [H(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>.

- 40 Ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos COOH comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere ácido acrílico.

- 45 Ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos de ácido sulfónico comprenden ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico. Se prefieren ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y particularmente se prefieren el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (APMS) y sus sales.

Ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos de ácido fosfórico comprenden ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilofosfónicos o ácidos (met)acriloiloxialquilofosfónicos; se prefiere ácido vinilofosfónico.

- 50 El monómero (A1b) puede seleccionarse preferiblemente del grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-

trimetilpentanosulfónico, ácido vinilosulfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilofosfónicos y ácidos (met)acriloiloxialquilofosfónicos, particularmente preferible de ácido acrílico y/o APMS y sus sales.

#### Monómeros (A1c)

5 Los otros monómeros hidrofílicos, monoetilénicamente insaturados pueden ser monómeros (A1c) hidrofílicos, catiónicos. Los monómeros (A1c) catiónicos adecuados comprenden principalmente monómeros que tienen grupos amonio, principalmente derivados de amonio de N-( $\omega$ -aminoalquil)(met)acrilamidas o  $\omega$ -aminoalquil(met)acrilatos.

10 Los monómeros (A1c) que tienen grupos amonio pueden ser principalmente compuestos de la fórmula general  $H_2C=C(R^1)-CO-NR^2-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$  (Ia) y/o  $H_2C=C(R^1)-COO-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$  (Ib). Aquí  $R^1$  representa H o metilo,  $R^2$  representa H o un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente H o metilo y  $R^4$  representa un grupo alquileo de  $C_1$  a  $C_4$  preferiblemente lineal, por ejemplo un grupo 1,2-etileno  $-CH_2-CH_2-$  o un grupo 1,3-propileno  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ . Los residuos  $R^4$ , independientemente entre sí, son residuos de alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente metilo o un grupo de la fórmula general  $-R^5-SO_3H$ , donde  $R^5$  representa un grupo alquileo de  $C_1$  a  $C_4$  preferiblemente lineal, o un grupo fenilo, con la condición de que regularmente no más de uno de los sustituyentes  $R^4$  sea un sustituyente que tiene grupos de ácido sulfónico. Los tres sustituyentes  $R^4$  son de manera particularmente preferida grupos metilo, es decir que el monómero tiene un grupo  $-N(CH_3)_3^+$ . X representa en la fórmula anterior un anión monovalente, por ejemplo Cl<sup>-</sup>. Obviamente, X también puede representar una fracción correspondiente de un anión polivalente aunque esto no es preferido. Ejemplos de monómeros (A1c) preferidos de las fórmulas generales (Ia) y (Ib) comprenden sales de 3-trimetilamonio-propil(met)-acrilamidas o (met)acrilatos de 2-trimetilamonioetilo, por ejemplo los cloruros correspondientes tales como cloruro de 3-trimetilamoniopropilacrilamida (DIMAPAQUAT) y cloruro metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (MADAME-QUAT).

#### Monómeros anfífilicos (A2)

Los monómeros (A2) anfífilicos son monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo hidrófugo, preferiblemente terminal. Monómeros de este tipo sirve para conferir a los copolímeros que comprenden (met)acrilamida propiedades de asociación hidrófuga.

25 Por "copolímeros de asociación hidrófuga" el experto en la materia entiende copolímeros hidrosolubles que además de unidades hidrofílicas (en una cantidad suficiente para garantizar la hidrosolubilidad) tienen grupos hidrófugos ubicados a los lados o en los extremos. En la solución acuosa, los grupos hidrófugos pueden asociarse entre sí. Debido a esta interacción asociativa se incrementa la viscosidad de la solución acuosa de polímero en comparación con un polímero similar que solamente no tiene grupos asociativos.

30 Los monómeros (A2) adecuados presentan principalmente la fórmula general  $H_2C=C(R^5)-R^6-R^7$  (IIa), en la cual  $R^5$  representa H o metilo,  $R^6$  representa un grupo hidrofílico de enlace y  $R^7$  representa un grupo hidrófugo terminal. En otra modalidad, el monómero (A2) puede tener la fórmula general  $H_2C=C(R^5)-R^6-R^7-R^8$  (IIb), en la cual  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  tienen el significado descrito y  $R^8$  es un grupo hidrofílico.

35 El grupo  $R^6$  hidrofílico de enlace es un grupo que comprende unidades de óxido de alquileo, preferiblemente un grupo que comprende 5 a 50 unidades de óxido de alquileo, el cual está enlazado con el grupo  $H_2C=C(R^5)$  de un modo adecuado, por ejemplo mediante un enlace sencillo o un grupo adecuado de enlace, en cuyo caso al menos el 70% molar, preferiblemente 90% molar de las unidades de óxidos de alquileo son unidades de óxido de etileno. Además, puede tratarse de un grupo que comprende grupos de amonio cuaternario.

40 En una modalidad de la invención el grupo  $R^7$  hidrófugo son residuos  $R^{7a}$  de hidrocarburo de  $C_{8-40}$  alifáticos y/o aromáticos, de cadena recta, o ramificados, preferiblemente residuos de hidrocarburo de  $C_{2-32}$ . En otra modalidad, el grupo  $R^7$  hidrófugo puede ser un grupo  $R^{7b}$  que comprende unidades de óxidos de alquileo con al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente al menos 4 átomos de carbono.

En una modalidad de la invención, los monómeros (A2) son monómeros de la fórmula general  $H_2C=C(R^5)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O)_k-R^{7a}$  (IIc) o  $H_2C=C(R^5)-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O)_k-R^{7a}$  (IIId).

45 En las fórmulas (IIc) y (IIId)  $R^5$  tiene el significado descrito anteriormente y los grupos  $-O-(-CH_2-CH(R^8)-O)_k$  y  $-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O)_k-$  son grupos  $R^6$  especiales de enlace, es decir que en el caso de (IIc) se trata de un éter vinilo y en el caso de (IIId) se trata de un acrilato.

50 La cantidad de unidades de óxidos de alquileo k es un número de 10 a 80, preferiblemente 12 a 60, particularmente preferible 15 a 50 y a manera de ejemplo 20 a 40. Para el experto en el campo de los óxidos de alquileo es claro que los valores mencionados son valores medios.

Los residuos  $R^8$ , independientemente entre sí, son H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, con la condición de que al menos el 70% molar de los residuos  $R^8$  son H. Al menos el 80% molar de los residuos  $R^8$  es H, particularmente preferible al menos el 90% molar y muy particularmente preferible es exclusivamente H. El bloque

mencionado es, por lo tanto, un bloque de poli (óxido de etileno) el cual puede tener ciertas fracciones de unidades de óxido de propileno y/o de óxido de butileno y preferiblemente es un bloque de poli (óxido de etileno) puro.

5  $R^{7a}$  representa un residuo de hidrocarburo alifático y/o aromático, de cadena recta o ramificado, con 8 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 32 átomos de C. En una modalidad se trata de grupos de hidrocarburo alifático con 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de grupos de este tipo comprenden grupos de n-octilo-, n-decilo-, n-dodecilo-, n-tetradecilo-, n-hexadecilo o n-octadecilo. En otra modalidad, se trata de grupos aromáticos, principalmente residuos sustituidos de fenilo, principalmente grupos de diestirilofenilo y/o grupos de triestirilofenilo.

10 En otra modalidad de la invención los monómeros (A2) son monómeros de la fórmula general  $H_2C=C(R^5)-R^9-O-(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x-(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y-(-CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$  (Ile).

15 En los monómeros (A2) de la fórmula (Ile) un grupo etilénico  $H_2C=C(R^5)-$  está enlazado con un residuo de poli(óxido de alquileno) que tiene estructura de bloque por medio de un grupo bivalente de enlace  $-R^9-O-$ , en cuyo caso los bloques  $-(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x-$ ,  $-(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y-$ , así como opcionalmente  $-(-CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$  se encuentran dispuestos en la secuencia representada en la fórmula (Ile). La transición entre los dos bloques puede efectuarse de manera abrupta o también de manera continua.

En la fórmula (Ile)  $R^5$  tiene el significado ya definido, es decir  $R^5$  representa H o un grupo metilo.

20  $R^9$  representa un enlace simple o un grupo bivalente de enlace que se selecciona del grupo compuesto por  $-(C_nH_{2n})-$  [grupo  $R^{9a}$ ],  $-O-(C_nH_{2n})-$  [grupo  $R^{9b}$ ] y  $-C(O)-O-(C_nH_{2n})-$  [grupo  $R^{9c}$ ]. En las fórmulas mencionadas, n representa respectivamente un número natural de 1 a 6, n' y n'' representan respectivamente un número natural de 2 a 6. Dicho en otras palabras, el grupo de enlace son grupos de hidrocarburos alifáticos, de cadena recta, o ramificados, que tienen 1 a 6 átomos de carbono, los cuales están unidos directamente a través de un grupo éter  $-O-$  o a través de un grupo éster  $-C(O)-O-$  con el grupo etilénico  $H_2C=C(R^5)-$ . Los grupos  $-(C_nH_{2n})-$ ,  $-(C_nH_{2n})-$  y  $-(C_nH_{2n})-$  son preferiblemente grupos de hidrocarburos alifáticos.

25 El grupo  $R^{9a}$  es preferiblemente un grupo seleccionado de  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$  y  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ , particularmente preferible es un grupo metileno  $-CH_2-$ . El grupo  $R^{9b}$  es preferiblemente un grupo seleccionado de  $-O-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$  y  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ , particularmente preferible es  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ .

El grupo  $R^{9c}$  es preferiblemente un grupo seleccionado de  $-C(O)-O-CH_2-CH_2-$ ,  $-C(O)O-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-C(O)O-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-C(O)O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  y  $-C(O)OCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ , particularmente se prefieren  $-C(O)-O-CH_2-CH_2-$  y  $-C(O)O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$  y muy particularmente se prefiere  $-C(O)-O-CH_2-CH_2-$ .

30 El grupo  $R^9$  es preferiblemente un grupo  $R^{9b}$ , muy particularmente preferible  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ .

35 En el bloque  $-(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x$  los residuos  $R^{10}$  representan, de manera independiente entre sí, H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo con la condición de que al menos el 70% molar de los residuos  $R^{10}$  sea H. Al menos el 80% molar de los residuos  $R_{10}$  es preferiblemente H, preferiblemente al menos el 90% molar y muy particularmente preferible todos son exclusivamente H. El bloque mencionado es un bloque de poli (óxido de etileno) que puede tener opcionalmente, además, contenidos determinados de unidades de óxido de propileno y/o óxido de butileno; preferiblemente es un bloque puro de poli (óxido de etileno).

40 La cantidad de unidades de óxido de alquileno x es un número de 10 a 50, preferiblemente 12 a 40, particularmente preferible 15 a 35, muy particularmente preferible 20 a 30 y, a manera de ejemplo, aproximadamente 22 a 25. Para el experto en el campo de los poli (óxidos de alquileno) es claro que los números mencionados son valores medios de distribuciones.

En el segundo bloque  $-(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y-$  los residuos  $R^{11}$  representan de manera independiente entre sí residuos de hidrocarburos de al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono. Pueden ser un residuo de hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado. Preferiblemente son residuos alifáticos.

45 Ejemplos de residuos  $R^{11}$  adecuados comprenden etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo o n-decilo así como fenilo. Ejemplos de residuos preferidos comprenden etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y particularmente preferible son residuos de etilo y/o n-propilo. El bloque  $-(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y-$  es, por lo tanto, un bloque que se compone de unidades de óxido de alquileno que tiene al menos 4 átomos de carbono.

La cantidad de unidades de óxido de alquileno y es un número desde 5 hasta 30, preferiblemente de 8 a 25.

50 En la fórmula (Ile) z representa un número de 0 a 5, por ejemplo 1 a 4; es decir que el bloque terminal de unidades de óxido de etileno está presente sólo de manera opcional. En una modalidad preferida de la invención pueden emplearse una mezcla de al menos dos monómeros (A2) de la fórmula (Ile), en la cual los residuos  $R^5$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,

R<sup>12</sup> y los índices x e y son respectivamente iguales, solamente en uno de los monómeros z = 0 mientras que en los otros z > 0, preferiblemente es de 1 a 4.

5 El residuo R<sup>12</sup> es H o un residuo de hidrocarburo preferiblemente alifático con 1 a 30 átomos de C, preferiblemente 1 a 10 y particularmente preferible 1 a 5 átomos de C. R<sup>12</sup> es preferiblemente H, metilo o etilo, particularmente preferible H o metilo y muy particularmente preferible H.

Los monómeros (A2) de asociación hidrófuga de las fórmulas (IIc), (IIe) y (IIe), los copolímeros de acrilamida que comprenden estos monómeros y su preparación son fundamentalmente conocidos por el experto en la materia, por ejemplo de los documentos WO 2010/133527 y WO 2012/069478.

10 En otra modalidad, el monómero (A2) asociativo es un monómero catiónico de la fórmula general H<sub>2</sub>C=C(R<sup>5</sup>)-C(=O)O-R<sup>13</sup>-N<sup>+</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)X- (IIe) o H<sub>2</sub>C=C(R<sup>5</sup>)-C(=O)N(R<sup>17</sup>)-R<sup>13</sup>-N<sup>+</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)X- (IIg).

En las fórmulas (IIe) y (IIg) R<sup>5</sup> tiene el significado que se ha definido anteriormente.

R<sup>13</sup> representa un residuo de alquileo, principalmente un residuo de 1,ω-alquileo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y principalmente 2 o 3 átomos de carbono. Ejemplos comprenden -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-. Particularmente se prefieren -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

15 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> representan de manera independiente entre sí H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o metilo. R<sup>13</sup> representa preferiblemente H y R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> representan preferiblemente metilo. X- representa un contra ión cargado negativamente, principalmente un-de halógeno seleccionado de F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup>, preferiblemente Cl<sup>-</sup> y/o Br<sup>-</sup>.

20 R<sup>16</sup> representa un grupo hidrocarburo alifático y/o aromático, lineal o ramificado, que tiene 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. R<sup>16</sup> pueden ser principalmente residuos de hidrocarburo alifático con 8 a 18, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de grupos de este tipo comprenden grupos de n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo; preferiblemente son grupos de n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Preferiblemente se trata de un monómero de la fórmula general (IIg). Ejemplos de monómeros de este tipo comprenden cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-dodecilamoniochlorid, N-(met)acrilamidaopropil-N,N-dimetil-N-tetradecilamonio, cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-hexadecilamonio o N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-octadecilamonio y los bromuros correspondientes. Los monómeros de este tipo y los copolímeros de acrilamida con monómeros de este tipo son conocidos y están descritos, por ejemplo, en el documento US 7,700,702 B2.

Otros monómeros (A3)

30 Además de los monómeros (A1) hidrofílicos y/o los monómeros (A2) asociativos, los copolímeros de acrilamida pueden comprender opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados diferentes de los monómeros (A1) y (A2), preferiblemente monómeros (A3) monoetilénicamente insaturados. Obviamente también pueden usarse mezclas de varios monómeros (A3) diferentes.

35 Los monómeros (A3) pueden ser, a manera de ejemplo, monómeros monoetilénicamente insaturados los cuales tienen un carácter más hidrófugo que los monómeros (A1) hidrofílicos y que, por consiguiente, sólo son hidrosolubles en pequeña medida. Por lo regular, la solubilidad de los monómeros (A3) en agua, a temperatura ambiente, es de menos de 50 g/l, principalmente menos de 30 g/l. Ejemplos de monómeros de este tipo comprenden N-alquil- y N,N'-dialquil(met)acrilamidas, en las cuales la cantidad de átomos de carbono en los residuos de alquilo es conjuntamente de al menos 3, preferiblemente de al menos 4. Ejemplos de monómeros de este tipo comprenden N-butyl(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida o N-bencil(met)acrilamida.

40 Además, los monómeros (A3) también pueden ser monómeros etilénicamente insaturados con más de un grupo etilénico. Monómeros de este tipo pueden emplearse en casos especiales con el fin de lograr una reticulación fácil de los polímeros de acrilamida.

45 Su cantidad por lo regular no debería exceder de 2% en peso, preferiblemente 1% en peso y particularmente 0,5% en peso respecto de la suma de todos los monómeros. Los monómeros (A3) son de manera particularmente preferida, monómeros monoetilénicamente insaturados exclusivamente.

Polímeros de acrilamida (P)

50 En una modalidad de la invención, el objeto es un homopolímero de metacrilamida o de acrilamida, preferiblemente un homopolímero de acrilamida. El término "homopolímero" también ha de incluir copolímeros de acrilamida y metacrilamida.

- Los copolímeros de (met)acrilamida, además de (met)acrilamida, preferiblemente acrilamida, comprenden al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, distinto de (met)acrilamida. En este caso se trata de al menos un monómero seleccionado del grupo de monómeros (A1) hidrofílicos, monómeros (A2) anfífilicos u otros monómeros (A3), distintos de (met)acrilamida. Los copolímeros preferidos de (met)acrilamida comprenden, además de (met)acrilamida, al menos otro monómero (A1) distinto de la misma. Otros copolímeros preferidos de (met)acrilamida comprenden, además de (met)acrilamida, al menos otro monómero (A1) hidrofílico, distinto de la misma, así como al menos un monómero (A2) hidrofílico.
- La cantidad de todos los monómeros (A1) hidrofílicos juntos, es decir incluyendo (met)acrilamida, es de al menos 70 % en peso respecto de la cantidad de todos los monómeros, preferiblemente de al menos 80 % en peso y particularmente preferible de al menos 90 % en peso.
- En los copolímeros de (met)acrilamida, por lo regular al menos el 20 % en peso, principalmente al menos el 30 % en peso, preferiblemente al menos el 50 % en peso, particularmente preferible al menos el 60 % en peso y por ejemplo al menos el 70 % en peso de los monómeros (A) monoetilénicamente insaturados es (met)acrilamida, en cuyo caso la indicación de cantidad se refiere a la suma de todos los monómeros.
- En caso de estar presentes, la cantidad de monómeros (A2) anfífilicos puede ser de hasta 15 % en peso, respecto de la cantidad total de todos los monómeros en los copolímeros de acrilamida; por ejemplo de 0,1 a 15% en peso, principalmente 0,2 a 10% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso y a manera de ejemplo de 0,5 a 2% en peso.
- En caso de estar presentes, la cantidad de los monómeros (A3) presentes opcionalmente puede ser de hasta 15% en peso, preferiblemente hasta 10% en peso, particularmente preferible hasta 5% en peso, cada caso respecto de la cantidad total de todos los monómeros. Previamente ya se ha mencionado un límite superior para monómeros etilénicamente insaturados con más de un grupo etilénico. Muy particularmente se prefiere que no estén presentes monómeros (A3).
- Aparte de los monómeros (A1), (A2) y (A3), por lo regular no están presentes otros monómeros; es decir que la suma de los monómeros (A1), (A2) y (A3) por lo regular es de 100%.
- Una modalidad de la invención es un copolímero que comprende 85 % en peso a 99,9 % en peso de monómeros (A1) hidrofílicos que comprenden al menos (met)acrilamida, preferiblemente 90 % en peso a 99,8 % en peso, particularmente preferible 95 % en peso a 99,5 % en peso así como 0,1 % en peso a 15 % en peso de monómeros (A2) anfífilicos, preferiblemente 0,2 % en peso a 10 % en peso, particularmente preferible 0,5 % en peso a 5 % en peso, en cuyo caso la suma de todos los monómeros (A1) y (A2) es de 100 % en peso.
- En una modalidad preferida el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero (A1b) aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrofílico. El monómero (A1b) es principalmente un monómero que comprende un grupo ácido seleccionado del grupo de -COOH, -SO<sub>3</sub>H o -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y sus sales, preferiblemente -COOH y/o -SO<sub>3</sub>H y sus sales.
- En una modalidad preferida, el polímero de acrilamida P es un copolímero que comprende (met)acrilamida y ácido acrílico y sus sales. Éste puede ser principalmente un copolímero que comprende 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida así como 20 a 40 % en peso de ácido acrílico. El copolímero puede comprender opcionalmente al menos un comonómero (A2) anfífilico en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso. Este puede ser de manera particularmente preferida un monómero anfífilico de la fórmula general (Ile)  $H_2C=C(R^5)-R^9-O(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y(-CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$ . Los residuos e índices, así como sus intervalos preferidos, ya fueron definidos.
- En otra modalidad preferida, el polímero de acrilamida P es un copolímero que comprende (met)acrilamida y ATBS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfónico,  $H_2C=CH-CO-NHC(CH_3)_2-CH_2-SO_3H$  y sus sales. Este puede ser principalmente un copolímero que comprende 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida así como 40 a 60 % en peso de AMPS. El copolímero puede comprender opcionalmente al menos un comonómero (A2) anfífilico en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso. Este es de manera particularmente preferida un monómero anfífilico de la fórmula general (Ile)  $H_2C=C(R^5)-R^9-O(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y(-CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$ . Los residuos e índices, así como sus intervalos preferidos ya fueron definidos.
- En otra modalidad preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos dos monómeros (A1b) aniónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrofílicos.
- Los monómeros (A1b) son principalmente monómeros que comprenden al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de -COOH, -SO<sub>3</sub>H o -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y sus sales, preferiblemente -COOH y/o -SO<sub>3</sub>H y sus sales. Un polímero de acrilamida de este tipo es preferiblemente un copolímero que comprende (met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y ácido acrílico. Este puede ser principalmente un copolímero que comprende 40 a 60 % en peso de (met)acrilamida así como 20 a 30 % en peso de ácido acrílico y 20 a 30 % en peso de AMPS. El copolímero puede comprender opcionalmente al menos un comonómero (A2) anfífilico en una cantidad de hasta 15

% en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso. Este puede ser de manera particularmente preferida un monómero anfifílico de la fórmula general (Ile)  $H_2C=C(R^5)-R^9-O-(CH_2-CH(R^{10})-O)_x-(CH_2-CH(R^{11})-O)_y-(CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$ . Los residuos e índices, así como sus intervalos preferidos ya fueron definidos. En otra modalidad preferida, el polímero es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero (A1c) catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrofílico. Los monómeros (A1c) pueden ser principalmente monómeros  $H_2C=C(R^1)-CO-NR^2-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$  (Ia) y/o  $H_2C=C(R^1)-COO-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$  (Ib). Los residuos e índices, así como sus intervalos preferidos ya fueron definidos.

Principalmente puede tratarse de un copolímero que comprende 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida así como 20 a 40 % en peso de monómeros (A1c) catiónicos. El copolímero puede comprender opcionalmente al menos un comonomero (A2) anfifílico en una cantidad de hasta 15% en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso.

En otra modalidad preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida, al menos un monómero (A1b) aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrofílico, así como al menos un monómero (A2) anfifílico de la fórmula general  $H_2C=C(R^5)-C(=O)OR^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$  (IIe) o  $H_2C=C(R^5)-C(=O)N(R^{17})-R^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$  (IIg). Preferiblemente es un monómero de la fórmula general (IIg). Los residuos e índices, así como sus intervalos preferidos, ya fueron definidos. Puede ser principalmente un copolímero que comprende 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida así como 10 a 40 % en peso de monómeros (A1b) aniónicos, así como 0,1 a 10 % en peso del monómero (A2) dicho de las fórmulas (IIe) y/o (IIg), preferiblemente (IIg).

En una modalidad preferida, el homo- o copolímero que va a prepararse según la invención, que comprende (met)acrilamida, tiene un peso molecular medio en peso Mw de al menos  $1 \cdot 10^6$  g/mol, principalmente de  $1 \cdot 10^6$  g/mol a  $30 \cdot 10^6$  g/mol, preferiblemente de  $5 \cdot 10^6$  g/mol a  $30 \cdot 10^6$  g/mol, por ejemplo de 5 a  $25 \cdot 10^6$  g/mol, a manera de ejemplo aproximadamente  $20 \cdot 10^6$  g/mol.

Procedimiento según la invención

Paso (I) del procedimiento

En el paso de procedimiento (I) se proporciona una solución acuosa para la polimerización que comprende agua, los monómeros (A), al menos un estabilizante (B) para impedir la degradación del polímero y al menos un iniciador azoico (C).

Junto con el solvente agua opcionalmente pueden usarse cantidades pequeñas de solventes orgánicos miscibles con agua, en cuyo caso el contenido de agua por lo regular es de al menos 85% en peso y preferiblemente de al menos 95% en peso y particularmente preferible de al menos 98% en peso, cada caso respecto de la suma de todos los solventes juntos. En una modalidad particularmente preferida de la invención se usa exclusivamente agua en calidad de solvente.

Monómeros (A)

La solución acuosa de monómeros comprende 25 a 45 % en peso, preferiblemente 30 % en peso a 40 % en peso de monómeros (A) etilénicamente insaturados, en cuyo caso la indicación de cantidad se refiere a la cantidad de todos los componentes de la solución acuosa. De acuerdo con la invención al menos 70 % en peso de los monómeros son monómeros (A1) monoetilénicamente insaturados, hidrofílicos, con la condición de que al menos uno de los monómeros (A1) sea (met)acrilamida. Composiciones adecuadas de monómeros y proporciones adecuadas de cantidades, incluidas las composiciones y las proporciones de cantidades preferidas, ya se habían descrito antes de manera detallada se hace expresamente referencia en este sitio a esta descripción.

Estabilizantes (B)

La solución acuosa de los monómeros comprende además 0,1 a 2 % en peso - respecto de la suma de todos los monómeros - al menos un estabilizante (B) para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular.

Los estabilizantes (B) para impedir la degradación del polímero son las llamadas "trampas de radicales libres", es decir compuestos que pueden reaccionar con radicales libres (por ejemplo oxígeno, radicales formados por la radiación ultravioleta-luz u otros procesos rédox), de modo que los dichos radicales ya no pueden atacar al polímero y de esta manera descomponerlo.

No obstante, la reactividad de estos, considerando los radicales generados en la polimerización por radicales libres, no puede ser tan grande que tengan una influencia significativa en la polimerización. Los estabilizantes adecuados tienen, por lo tanto, solamente una pequeña reactividad en las condiciones de polimerización o son inertes frente a los radicales producidos durante la polimerización.

Estabilizantes de este tipo son fundamentalmente conocidos por el experto en la materia. De acuerdo con la invención, estos son estabilizantes seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre, aminas estéricamente impedidas, óxidos de N, compuestos nitrosos, hidroxí-compuestos aromáticos o cetonas.

5 Ejemplos de compuestos de azufre comprenden tiourea, tioureas sustituidas tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difentiltiourea, tiocianatos tales como, por ejemplo, tiocianato de amonio o tiocianato de potasio, disulfuro de tetrametiltiurano o mercaptanos tales como 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobenzimidazol y sus sales respectivas, por ejemplo las sales de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol).

10 Otros ejemplos comprenden dicianodiamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinoleína, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(tamil)hidroquinona, dimedona, propil-3,4,5-trihidroxibenzoato, N-nitrosufenilhidroxilamina de amonio, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametioxilpiperidina, (N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol.

15 Preferiblemente son aminas estéricamente impedidas tales como 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y compuestos de azufre, preferiblemente compuestos mercapto, principalmente 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobenzimidazol y sus sales respectivas tales como, por ejemplo, las sales de sodio y particularmente se prefieren 2-mercaptobenzotiazol o las sales del mismo, por ejemplo las sales de sodio.

Iniciadores azoicos (C)

20 De acuerdo con la invención, la solución acuosa comprende además al menos un iniciador azoico (C) con una  $t_{1/2}$  de 10 h en agua de 40°C a 75°C, preferiblemente 50°C a 75°C. La temperatura del tiempo de semivida de 10 horas de iniciadores azoicos es una magnitud conocida por el experto la cual describe el comportamiento de los iniciadores. Los valores describen a cual temperatura después de respectivamente 10 h se desintegra la mitad de la cantidad de iniciador presente originalmente. Valores correspondientes pueden tomarse a manera de ejemplo de las hojas de datos para iniciadores azoicos. Debido a la  $t_{1/2}$  de 10 h de 40°C a 75°C, los iniciadores no se desintegran a temperatura ambiente o al menos no con una velocidad esencial. Los valores se refieren a una solución en agua.

25 Los iniciadores azoicos son de preferencia completamente hidrosolubles, pero es suficiente que sean solubles en la cantidad deseada en la solución de monómeros. Por ejemplo, AIBN (azo-bis-(isobutironitrilo)) es apenas soluble en agua, pero es bastante soluble en la solución acuosa que comprende 25 a 45 % en peso de monómeros.

30 Ejemplos de iniciadores azoicos adecuados comprenden 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] clorhidrato ( $t_{1/2}$  de 10 h (agua): 44°C), 2,2'-azobis(2-metil-propionamidina)dichlorhidrato ( $t_{1/2}$  de 10 h (agua): 56°C), 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina hidrato ( $t_{1/2}$  de 10 h (agua): 57°C), 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietyl)-2-imidazolin-2-il]propan}dichlorhidrato ( $t_{1/2}$  de 10 h (agua): 60°C), 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dichlorhidrato ( $t_{1/2}$  de 10 h (agua): 67°C) o azo-bis-(isobutironitrilo) ( $t_{1/2}$  de 10 h (tolueno): 67°C).

35 El valor de pH de la solución acuosa de monómeros se ajusta a un valor de pH < 7, por ejemplo 3 a 6,9, principalmente 5 a 6,9, preferiblemente 5 a 6,5, particularmente preferible 5,5 a 6,5 y a manera de ejemplo aproximadamente 6. Según el tipo y la cantidad de los monómeros usados, ésto se efectúa con ácidos o bases.

Además, la solución de monómeros se enfría a una temperatura de menos de 5°C, preferiblemente de -4°C a +4°C, particularmente preferible de -4°C a 0°C. La solución de monómeros se mantiene hasta el inicio de la polimerización a una temperatura de menos de 5°C.

40 En otro paso parcial, la solución de monómeros se vuelve inerte, es decir que se retira el oxígeno aún presente eventualmente en la solución de monómeros. Esto puede efectuarse, a manera de ejemplo, de una manera conocida fundamentalmente, haciendo pasar un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón a través de la solución. Pero esto también puede efectuarse usando aparatos correspondientes, por ejemplo el equipo descrito en el documento WO 03/066190 A1.

45 La preparación de la solución acuosa se efectúa mezclando los componentes con agua, así como opcionalmente con otros solventes miscibles con agua. La preparación de la solución acuosa puede efectuarse en el reactor designado para la polimerización. Pero puede efectuarse preferiblemente en dispositivos separados del mismo de modo que el reactor de polimerización se llene finalmente con la solución ya preparada.

50 El mezclado de los monómeros y de los otros componentes puede efectuarse en un tanque de mezcla el cual se enfría de una manera adecuada, por ejemplo mediante refrigeración por circulación. Los iniciadores azoicos (C) pueden añadirse antes de la refrigeración, preferiblemente durante o después de la refrigeración. La inertización se efectúa preferiblemente después de la refrigeración sin que la invención deba restringirse a esto. La inertización puede efectuarse liberando de oxígeno la mezcla en dicho tanque de mezcla o en un aparato separado, por ejemplo haciendo pasar un gas inerte a través de la solución.

## Otros componentes

La solución acuosa de monómeros usada para la polimerización puede comprender obviamente otros aditivos y adyuvantes para la polimerización, por ejemplo antiespumantes o agentes de formación de complejos.

5 Si se trata de copolímeros de (met)acrilamida que comprenden monómeros (A2) anfífilicos, en una modalidad preferida de la invención los copolímeros se preparan en presencia de al menos un compuesto (T) surfactante, no polimerizable.

10 El compuesto (T) surfactante, no polimerizable es al menos un surfactante no iónico, aunque también son adecuados los surfactantes aniónicos y catiónicos siempre que no participen en la reacción de polimerización. Pueden ser principalmente surfactantes, preferiblemente surfactantes no iónicos de la fórmula general  $R^{18}-Y$  en la cual  $R^{18}$  representa un residuo de hidrocarburo con 8 a 32, preferiblemente 10 a 20 y particularmente preferible 12 a 18 átomos de carbono e Y representa un grupo hidrofílico, preferiblemente un grupo hidrofílico no iónico, principalmente un grupo polialcoxi.

15 El surfactante no iónico es preferiblemente un alcohol alifático, de cadena larga, etoxilado, que puede contener opcionalmente fracciones aromáticas. A manera de ejemplo pueden mencionarse: alcoholes etoxilados grasos de  $C_{12}C_{14}$ , alcoholes etoxilados grasos de  $C_{16}C_{18}$ , oxoalcoholes etoxilados de  $C_{13}$ , oxoalcoholes etoxilados de  $C_{10}$ , oxoalcoholes etoxilados de  $C_{13}C_{15}$ , alcoholes etoxilados de Guerbet de  $C_{10}$  y alquilo-fenoles etoxilados. Principalmente se han acreditado compuestos con 5 a 20 unidades de óxido de etileno, preferiblemente 8 a 18 unidades de óxido de etileno. Opcionalmente también pueden estar presentes cantidades pequeñas de unidades de óxido de alquileo superior, principalmente unidades de óxido de propileno y/o óxido de butileno; pero por lo regular la cantidad de unidades de óxido de etileno debería ser de al menos 80% molar respecto de todas las unidades de óxido de alquileo. Principalmente son adecuados los surfactantes seleccionados del grupo de alquilo-fenoles etoxilados, iso- alcoholes de  $C_{13}$ , saturados, etoxilados y/o alcoholes de Guerbet de  $C_{10}$ , etoxilados, en cuyo caso se encuentran presentes respectivamente de 5 a 20 unidades de óxido de etileno, preferiblemente 8 a 18 unidades de óxido de etileno en los residuos de óxido de alquileo.

25 La adición de compuestos (T) surfactantes, no polimerizables, durante la polimerización conduce a un mejoramiento ostensible de las propiedades de aplicación industrial de los copolímeros de (met)acrilamida, lo cual es principalmente útil en el caso de aplicaciones de campos petrolíferos, tal como la recuperación terciaria de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR). Principalmente se incrementa el efecto espesante y además se reduce el contenido de gel del copolímero. Este efecto puede explicarse supuestamente de la siguiente manera sin que por esto la invención tenga que comprometerse por esto. En el caso de una polimerización sin presencia de un surfactante, los monómeros (A2) anfífilicos forman micelas en el medio acuoso de reacción. Durante la polimerización esto conduce a que los monómeros (A2) anfífilicos no se incorporen de manera uniforme al polímero sino que el copolímero va a presentar una región con densidad superior de los monómeros anfífilicos. Si durante la preparación de los copolímeros se encuentra presente un compuesto surfactante adicional, con los monómeros anfífilicos se forman micelas mezcladas. Estas micelas mezcladas contienen fracciones polimerizables y no polimerizables. De esta manera, los monómeros (A2) anfífilicos se distribuyen de manera más uniforme por la cadena del polímero. Por lo tanto, la estructura de los copolímeros preparados en presencia de un surfactante se distingue de aquellos sin la presencia de un surfactante.

40 Los compuestos (T) surfactantes, no polimerizables pueden emplearse por lo regular en una cantidad de 0,1 a 5% en peso respecto de la cantidad de todos los monómeros empleados. La proporción en peso de los compuestos (T) surfactantes, no polimerizables, empleados, a los monómeros (A2) anfífilicos por lo regular es 4:1 a 1:4, preferiblemente de 2:1 a 1:2, particularmente preferible de 1,5 : 1 a 1:1,5 y por ejemplo aproximadamente de 1:1.

## Paso (II) del procedimiento

45 Después de proporcionar la solución acuosa de monómeros en el paso de procedimiento (I), a la solución de monómeros enfriada, inertizada se le añade al menos un iniciador (D) rédox. Los iniciadores rédox pueden iniciar una polimerización por radicales libres incluso a temperaturas de menos de 5 °C.

50 Los iniciadores rédox para la polimerización por radicales libres son conocidos fundamentalmente por el experto en la materia. Ejemplos de iniciadores (D) rédox comprenden sistemas a base de  $Fe^{2+}/Fe^{3+} - H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+} -$  hidroperóxidos de alquilo, hidroperóxidos de alquilo-sulfito, tales como, por ejemplo, hidroperóxidos de t-butilo - sulfito de sodio, peróxidos - tiosulfato o hidroperóxidos de alquilo - sulfatos, tales como por ejemplo hidroperóxidos de alquilo/sulfatos de hidroximetano, tales como por ejemplo hidroperóxido de t- butilo – sulfato de hidroximetano de sodio.

55 La adición de iniciadores (D) rédox se efectúa primero inmediatamente antes de la polimerización. Preferiblemente se usa una solución, por ejemplo una solución acuosa de los iniciadores (D) rédox. Éstos pueden dosificarse, por ejemplo, durante o después de cargar el reactor de polimerización. De manera ventajosa, los iniciadores (D) rédox pueden dosificarse durante la carga del reactor al punto de alimentación de monómeros del reactor de

polimerización. Con el fin de garantizar un mezclador rápido de los iniciadores rédox, el punto de alimentación de monómeros puede estar equipado ventajosamente con un mezclador estático.

#### Paso (III) del procedimiento

5 En el paso de procedimiento (III) se polimeriza la solución acuosa de monómero, y se obtiene un gel de polímero sólido. Siempre que no se efectúe todavía en el transcurso del paso (I) o (II), la solución acuosa de monómeros preparada se carga a un reactor adecuado para la polimerización. El reactor y la solución de monómeros se inertizan antes de la polimerización, siempre que todavía no haya sucedido.

La polimerización en gel se efectúa normalmente sin agitar. Puede efectuarse, por ejemplo, en un reactor tubular tal como se describe en el documento GB 1,054,028.

10 De acuerdo con la invención, la polimerización de la solución acuosa de monómeros se realiza en condiciones adiabáticas o al menos en condiciones esencialmente adiabáticas; es decir que durante la reacción, al reactor no se suministra calor desde afuera y el reactor no se enfría durante la reacción. Para el experto en la materia es claro que dependiendo de la temperatura interna del reactor o de la temperatura ambiente, determinadas cantidades de calor pueden disiparse o absorberse debido a los gradientes de temperatura a través de las paredes del reactor, pero este efecto desempeña un papel cada vez más pequeño a medida que aumentan las dimensiones del reactor.

15 La temperatura de inicio de la polimerización es de menos de 5 °C, preferiblemente de -4°C a +4°C, particularmente preferible de -4°C a 0°C. Debido a los iniciadores (D) rédox añadidos, la polimerización inicia incluso a temperaturas tan bajas. La mezcla se calienta por el calor de polimerización que se disipa. Después de alcanzar una temperatura suficiente, el iniciador (C) azoico comienza a desintegrarse y también comienza en ese momento la polimerización. 20 La mezcla se calienta a una temperatura de 60 °C a 100 °C por el efecto del calor de polimerización formado.

Después de la polimerización, el gel de polímero formado puede retirarse del reactor. Esto puede efectuarse por medio de medios auxiliares mecánicos; por ejemplo, en caso de un reactor tubular con ayuda de un punzón. Además, el reactor puede disponer de válvulas de descarga dispuestas en la parte inferior y el polímero puede descargarse a presión del reactor con ayuda de gases tales como aire comprimido o nitrógeno.

25 Para la realización de la polimerización, de manera particularmente ventajosa pueden usarse reactores cónicos, tales como se describen, por ejemplo, en los documentos US 5,633,329 o US 7,619,046 B2.

30 La figura 1 muestra un reactor cónico que puede usarse para realizar la polimerización en gel. Éste es un reactor tubular (1) vertical con un diámetro D1, el cual presenta un estrechamiento cónico (2) en el extremo inferior, en cuyo caso el diámetro en el extremo del estrechamiento cónico es igual a D2. La proporción de D1 / D2 por lo regular es de 2:1 a 25:1, preferiblemente de 2:1 a 20:1 y por ejemplo de 3:1 a 10:1. El ángulo  $\alpha$  entre las paredes en la parte (1) cilíndrica y las paredes en la región del estrechamiento cónico (2) es de más de 120° y de menos de 180°, principalmente 135° a 175°, preferiblemente 150° a 175° y por ejemplo 155° a 170°. La proporción de altura a diámetro D1 de la parte (1) cilíndrica del reactor puede ser de 4 a 40. El volumen interno de los reactores es escogido por el experto en la materia dependiendo de la capacidad deseada de producción y puede ser de 1 a 100 35 m<sup>3</sup>, por ejemplo de 5 a 50 m<sup>3</sup>, sin que la invención deba restringirse a esto.

El área interna del reactor está provista preferiblemente con un revestimiento para reducir la adhesión de la mezcla de reacción a las paredes del reactor, por ejemplo con un revestimiento de teflón.

40 En el extremo inferior, el reactor tiene un dispositivo (3) de cierre. Además, el reactor comprende al menos un punto de alimentación (4). A través de este punto de alimentación (4) pueden conducirse hacia el reactor la solución acuosa de monómeros y/o los gases y/o los otros componentes. Los gases son principalmente gases inertes tales como nitrógeno, argón o CO<sub>2</sub>. El reactor puede lavarse con gases inertes para inertización. Obviamente, también pueden estar presentes diferentes puntos de alimentación para diferentes componentes, por ejemplo puntos de alimentación separados para la solución acuosa de reacción y los gases. El punto de alimentación (4), al menos uno, 45 puede instalarse preferiblemente en la parte superior del reactor o lateralmente en la región superior del reactor, pero obviamente también son posibles otras colocaciones.

El reactor puede comprender además obviamente otros elementos estructurales, por ejemplo otros puntos de alimentación, por ejemplo para aire comprimido o solventes o dispositivos de descarga para el gel tal como, por ejemplo, un punzón móvil dispuesto en el reactor, tal como esté descrito en el documento GB 1,054,028.

50 La figura 2 muestra un reactor completamente cónico. Éste está estructurado de manera similar al reactor parcialmente cónico que se acaba de describir, pero ya no tiene una sección cilíndrica en cuyo caso el diámetro en el extremo superior del reactor cónico es igual a d1 y en el extremo inferior igual a d2. La proporción d1 / d2 por lo regular es desde 1,1:1 hasta 25:1, principalmente de 2:1 a 25:1, preferiblemente de 2.1 a 10:1 y por ejemplo de 3.1 a 10:1. El ángulo  $\beta$  entre el diámetro d1 superior y las paredes del reactor es de más de 45° y menos de 90°, preferiblemente de 60° a 89°, un ejemplo de 70° a 88°. Por lo demás, se hace referencia a la descripción anterior.

Para realizar la polimerización, la solución de monómeros enfriada se transfiere a través del punto de alimentación (4), o algún otro punto de alimentación, al reactor completa o parcialmente cónico. Antes y/o durante el llenado, el reactor ha de lavarse con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, argón o dióxido de carbono.

La polimerización transcurre como ya se ha descrito antes.

- 5 Para retirar el gel del polímero del reactor después de terminada la polimerización se abre el dispositivo (3) de cierre. Por lo regular, el gel de polímero obtenido es sólido y no fluye del reactor sin medidas adicionales. Siempre que el reactor usado disponga de medios auxiliares mecánicos, tales como por ejemplo un punzón móvil dispuesto en el reactor, tal como está descrito en el documento GB 1,054,028, el gel del polímero puede descargarse a presión usando medios auxiliares de este tipo.
- 10 Del reactor completa o parcialmente cónico, descrito anteriormente, la descarga por presión del gel de polímero puede realizarse preferiblemente usando gases o líquidos. Para esto, en la cabeza del reactor tubular, se inyecta un gas por el punto de alimentación (4) o algún otro punto de alimentación. Para este propósito pueden usarse todos los gases que no puedan reaccionar con el gel de polímero. Para esto pueden inyectarse ventajosamente gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono o argón a través del punto de alimentación (4) puesto que este punto de alimentación ya está presente. Sin embargo también es posible usar otros gases tales como, por ejemplo, aire comprimido. Como alternativa también puede inyectarse un líquido inerte en la cabeza del reactor, principalmente un agente de precipitación para el polímero. La presión del gas o de líquido puede ser elegida de manera adecuada por el experto en la materia y puede ser, por ejemplo, de  $2 \cdot 10^5$  a  $65 \cdot 10^5$  Pa, principalmente de  $4 \cdot 10^5$  a  $25 \cdot 10^5$  Pa. La presión se elige principalmente de tal manera que el gel de polímero se descargue del reactor de modo uniforme.
- 15
- 20

Paso (IV) del procedimiento

- El gel de polímero obtenido se seca en otro paso del procedimiento. Antes de secar, el gel de polímero se tritura preferiblemente. El secado ha de efectuarse preferiblemente a temperaturas por debajo de 100 °C. Para impedir la adhesión, para este paso puede usarse un agente de separación adecuado. Se obtiene homo- o copolímero hidrosoluble de (met)acrilamida en forma de gránulos o de polvo.
- 25

Otros pasos del procedimiento

El procedimiento según la invención puede comprender obviamente otros pasos procedimentales.

- Puesto que el polvo o los gránulos de polímero obtenidos se usan por lo regular como solución acuosa durante su aplicación en el sitio de empleo, el polímero tiene que disolverse en agua en el sitio. En este caso pueden producirse apelmazamientos o grumos no deseados con los polímeros de alto peso molecular descritos.
- 30

Con el fin de evitar esto, a los polímeros de la invención, ya durante la síntesis, puede añadirse un agente auxiliar que acelera o mejora la disolución del polímero seco en agua. Este agente auxiliar puede ser por ejemplo urea.

Los siguientes ejemplos han de explicar más detalladamente la invención:

Procedimientos usados:

- 35 Determinación del contenido de gel:

Se disolvieron 0,1 g del polímero en 1 l de agua del grifo a 25 °C (concentración: 1000 ppm). La solución se filtró por un tamiz de 315 µm y se determinó la cantidad del gel de polímero que quedó en el tamiz.

Determinación de MPFR (Millipore filtration ratio o proporción de filtración de mili poros)

- La capacidad de filtrarse de las soluciones poliméricas se estudió con ayuda del valor de MPFR (Millipore filtration ratio). El valor de MPFR (Millipore filtration ratio) indica la desviación de una solución polimérica del comportamiento ideal de filtración y en el comportamiento ideal de filtración no tiene lugar una reducción de la velocidad de filtración interviniendo en el filtro.
- 40

- Para determinar los valores de MPFR se filtraron aproximadamente 200 ml de solución de polímero con una concentración de 1.000 ppm a una presión de  $1,38 \cdot 10^5$  Pa a través de un filtro de policarbonato con un tamaño de poro de 5 µm. Dependiendo del tiempo, se registró la cantidad del filtrado. El cálculo del valor de MPFR se efectuó de acuerdo con la siguiente fórmula:
- 45

$$\text{MPFR} = (t_{180g} - t_{160g}) / (t_{80g} - t_{60g}),$$

5 en la cual  $t_{\text{índice}}$  = tiempo en el que se midió la cantidad indicada de filtrado, es decir que  $t_{180\text{g}}$  es el tiempo para que se midieran 180 g de filtrado. De acuerdo con el documento API RP 63 ("Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations" (Prácticas recomendadas para evaluación de polímeros usados en operaciones de recuperación avanzada de petróleo), American Petroleum Institute) son aceptables valores menores que 1,3.

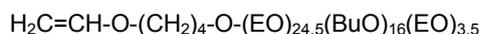
Determinación de la viscosidad:

La viscosidad se midió respectivamente a una concentración de polímero de 1000 ppm en agua de grifo a 25°C y a 60 °C en agua marina artificial con un viscosímetro Brookfield LVDV-II con un adaptador UL. En este caso se empleó un número de revoluciones de 6 rpm.

10 Almacenamiento a largo plazo

Se emplearon soluciones acuosas del polímero que iba ensayarse (concentración 1000 ppm) usando agua de grifo. A continuación se transfirió la solución a un tubo de ensayo y se selló fundiéndolo. Las muestras se almacenaron en un horno a 80 °C por un tiempo de hasta 120 días. Después de transcurrido el ensayo se determinó respectivamente la viscosidad.

15 Preparación de un monómero (A2) anfífilico



Abreviaturas

HBVE Éter de hidroxibutil-vinilo,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$

EO Óxido de etileno

20 BuO Óxido de butileno (> 85 % en peso de óxidos de 1,2-butileno)

Procedimiento: alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, seguido de 16 BuO, seguido de 3,5 EO

Instructivo de preparación:

25 En una autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se cargaron previamente 135,3 g (1,16 mol) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se puso en marcha el agitador. Se agregaron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH), corresponde a 0,0048 mol de potasio) y el depósito de agitación se evacuó a una presión de 10 - 20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó 70 min a 65 °C y a una presión de 10 - 20 mbar. Se retiró MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con  $\text{N}_2$  (nitrógeno). Después se verificó que el recipiente fuera hermético a la presión, se ajustó a 0,5 bar de sobrepresión (1,5 bar absolutos) y se calentó a 120 °C. Se despresurizó a 1 bar absoluto y se dosificaron 30 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta una de pmax 3.9 bar absolutos y Tmax fue de 150 °C. Después de dosificar 300 g de EO se suspendió la dosificación (aproximadamente 3 h después de iniciar), se esperó durante 30 min y se despresurizó a 1,3 bar absolutos. Después se terminó de dosificar el EO restante. La dosificación de EO duró en total 10 h, incluyendo la despresurización. Siguió agitándose hasta que fue constante la presión aproximadamente 145-150 °C (1 h), se refrigeró 100 °C y a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h se 35 liberaron las sustancias con puntos bajos de ebullición. El producto se envasó a 80 °C bajo  $\text{N}_2$ . Los análisis (índice de OH, GPC, RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , RMN de  $^1\text{H}$  en MeOD) confirmaron la estructura de HBVE - 22 EO.

40 En una autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla, se cargaron previamente 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22 EO y se encendió el agitador. Después se añadieron 2,39 g de solución de NaOH al 50% (0,030 mol de NaOH, 1,19 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min con el fin de retirar agua mediante destilación. Se lavó tres veces con  $\text{N}_2$ . Después se verificó la hermeticidad a presión del recipiente, se ajustó a 0,5 bar de sobrepresión (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión 1,6 bar absolutos. Se dosificaron 59,7 g (1,358 mol) de EO a 127 °C, pmax fue de 3,9 bar absolutos. Se esperó durante 30 minutos hasta que se estableció una presión constante, después se despresurizó a 1,0 bar absoluto. Se dosificaron 45 625,5 g (8,688 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, pmax fue de 3,1 bar absolutos. Entretanto, se realizó una despresurización a causa de un aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de BuO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante y se despresurizó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de BuO. Pmax fue en adelante de 3,1 bar (la primera despresurización después de 610 g de BuO, tiempo total de dosificación de BuO fue de 8 h incluyendo la pausa de despresurización). Después de terminar la dosificación de BuO se dejó seguir reaccionando durante 8 h y se calentó luego a 135 °C. Se despresurizó a 1,6 bar 50 absoluto. Después se dosificaron 83,6 g (1,901 mol) de EO (óxido de etileno) a 135 °C, pmax fue de 3,1 bar absolutos. Después de finalizar la dosificación de EO se dejó seguir reaccionando durante 4 h. Se refrigeró a 100 °C, se sacó el óxido residual hasta que la presión durante al menos 10 min se encontró debajo de 10 mbar. Luego se

efectuó la adición de 0,5 % de agua a 120°C y a continuación se extrajo hasta que la presión durante al menos 10 minutos se encontró por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se efectuó la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se efectuó a 80 °C bajo N<sub>2</sub>. Los análisis (espectro de masas, GPC, RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de <sup>1</sup>H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE -24,5 EO - 16 BuO - 3,5 EO.

#### 5 Ejemplo 1:

Preparación de un copolímero a partir de 67 % en peso de acrilamida y 33 % en peso de acrilato de sodio

Trampa de radicales-oxígeno: 2-mercaptobenzotiazol de sodio (0,35 % en peso respecto de los monómeros)

Iniciación a: 0°C

pH 6,5

10 Concentración de monómero: 30 % en peso

En un cubo de plástico con agitador magnético, pH-metro y termómetro se cargaron 112,8 g de una solución acuosa al 35% de acrilato de sodio y a continuación se añadieron sucesivamente 108,3 g de agua destilada, 164,0 g de acrilamida (solución acuosa al 49,1%), 1,2 g de ácido dietilentiainpentaacético, sal pentasódica (como una solución acuosa al 5%), 1,3 g de 2-mercaptobenzotiazol de sodio y 4 ml de una solución acuosa al 4% de ácido 4,4'-azobis(4-cianoalérico, t<sub>1/2</sub> de 10 h en agua: 69°C). Después de ajustar la solución a pH 6,5 con una solución de ácido sulfúrico al 20% o al 2%, añadiendo agua se estableció una concentración de monómeros de 30% en peso de monómeros respecto de la suma de todos los componentes de la solución de monómeros y la solución de monómeros se refrigeró a -2 °C.

20 La solución de monómeros refrigerada se traspasó a un termo, se colocó la sonda térmica para el registro de temperatura y la solución se lavó con nitrógeno durante 30 minutos. Al final de lavado la temperatura era de 0 °C. Después se añadieron: 1 ml de una solución al 4% de AIBN en metanol (t<sub>1/2</sub> de 10 h de AIBN en tolueno: 67°C), 0,1 ml de una solución acuosa al 1% de hidroperóxido de t-butilo y 0,2 ml de una solución acuosa al 1% de sulfito de sodio, y se entremezclaron. Después de arrancar la polimerización, en el transcurso de 25 minutos la temperatura subió de 0 °C a 80 hasta 90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido. Después de alcanzar el máximo de temperatura, el gel se mantuvo todavía durante 2 horas a 80 °C en una cabina de secado.

25 Después de finalizar la polimerización, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. En este caso se obtuvo un granulado blanco, duro, el cual fue transferido a estado pulverulento por medio de un molino de centrifuga. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

30 Se realizó además un ensayo de almacenamiento a largo plazo del polímero. Los resultados se representan en la figura 3.

#### Ejemplo 2:

Preparación de un copolímero a partir de 67 % en peso de acrilamida y 33 % en peso de acrilato de sodio

Trampa de radicales-oxígeno: 2-mercaptobenzotiazol de sodio (0,35 % en peso respecto de los monómeros)

35 Iniciación a: 0°C

pH 6,5

Concentración de monómero: 30 % en peso

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar homo- o copolímeros hidrosolubles que comprenden (met)acrilamida, mediante polimerización con radicales libres de una solución acuosa de monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos (met)acrilamida en presencia de al menos un estabilizante para impedir la degradación del polímero por parte del oxígeno molecular, caracterizado porque es una polimerización en gel y el procedimiento comprende al menos los siguientes pasos:
- 5 (I) proporcionar una solución acuosa de monómero que comprende al menos
- agua,
  - 10 • 25 a 45 % en peso - respecto de la cantidad de todos los componentes de la solución acuosa -de monómeros (A) etilénicamente insaturados, en la cual al menos el 70 % en peso de los monómeros son monómeros (A1) hidrofílicos, monoetilénicamente insaturados, con una solubilidad en agua a temperatura ambiente de al menos 50 g/l, con la condición de que al menos uno de los monómeros (A1) sea (met)acrilamida,
  - 15 • 0,1 a 2 % en peso - respecto de la suma de todos los monómeros - de al menos un estabilizante (B) para impedir la degradación de polímero por parte del oxígeno molecular, seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre, aminos estéricamente impedidos, óxidos de N, compuestos nitrosos, hidrox-compuestos aromáticos o cetonas,
  - un iniciador azoico (C) con una  $t_{1/2}$  de 10 h de 40°C a 75°C,
- en cuyo caso la solución acuosa de monómero
- presenta un valor de pH < 7,
  - 20 • se enfría a una temperatura < 5°C y
  - se vuelve inerte,
- (II) añadir al menos un iniciador (D) rédox para la polimerización por radicales libres a la solución de monómero enfriada a menos de 5°C,
- (III) polimerizar la solución acuosa de monómero en condiciones esencialmente adiabáticas, en donde durante la polimerización al reactor no se aplica calor desde el exterior y durante la polimerización el reactor no se enfría, y en donde la temperatura de inicio de la polimerización es de menos de 5 °C y la mezcla se calienta a una temperatura de 60 °C a 100 °C por efecto del calor formado de la polimerización y se forma un gel de polímero; y
- 25 (IV) secar el gel de polímero obtenido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizante (B) es al menos un compuesto seleccionado del grupo de tiourea, N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difentiltiourea, tiocianatos, disulfuro de tetrametilurano, 2-mercaptobenzotiazol y sales de los mismos, 2-mercaptobenzimidazol y sales de los mismos, dimetilditiocarbamato de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), dicianidamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinoleína, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(tamil)hidroquinona, dimedona, propil-3,4,5-trihidroxibenzoato, amonio N-nitrosifenilhidroxilamina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametioxilpiperidina, (N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizante (B) es 2-mercaptobenzotiazol o una sal del mismo.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la polimerización se inicia a una temperatura de -4°C a +4°C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la combinación de componentes de reacción se calienta a una temperatura de 80 °C 100 °C por el efecto del calor de polimerización.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el valor de pH se ajusta a entre 6 y 6,5.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la concentración de los monómeros es del 30 al 40 % en peso.
- 45

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el contenido de (met)acrilamida es de al menos el 30 % en peso respecto de la suma de todos los monómeros.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el contenido de (met)acrilamida es de al menos el 50 % en peso respecto de la suma de todos los monómeros.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la polimerización se realiza en un reactor cónico.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el reactor cónico es un reactor tubular (1) con un diámetro D1 el cual presenta un estrechamiento cónico (2) en el extremo inferior, en cuyo caso el diámetro en el extremo del estrechamiento cónico es D2, la proporción de D1 / D2 es desde 2:1 a 25:1 y el ángulo  $\alpha$  entre las paredes en la sección cilíndrica (1) y las paredes en la zona del estrechamiento cónico (2) es de más de 120° y menos de 180° y el reactor comprende además un dispositivo de cierre (3) dispuesto en el extremo inferior del estrechamiento cónico y al menos un punto de alimentación (4) en el lado superior del reactor, y en este caso
- 10
- se efectúa al menos el paso (I) en dispositivos adecuados de mezcla y de refrigeración por fuera del reactor cónico,
  - se transfiere al reactor desde allí la solución de monómero enfriada a través del punto de alimentación (4), y
- 15
- después de la polimerización, abriendo el dispositivo de cierre (3) e inyectando al menos un gas a través del punto de alimentación (4), se empuja fuera del reactor el gel de polímero (5) formado a través del dispositivo de cierre abierto.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque se efectúa el paso (II) inyectando al punto de alimentación una solución del iniciador redox (D) durante la carga de la solución de monómero a través del punto de alimentación (4).
- 20

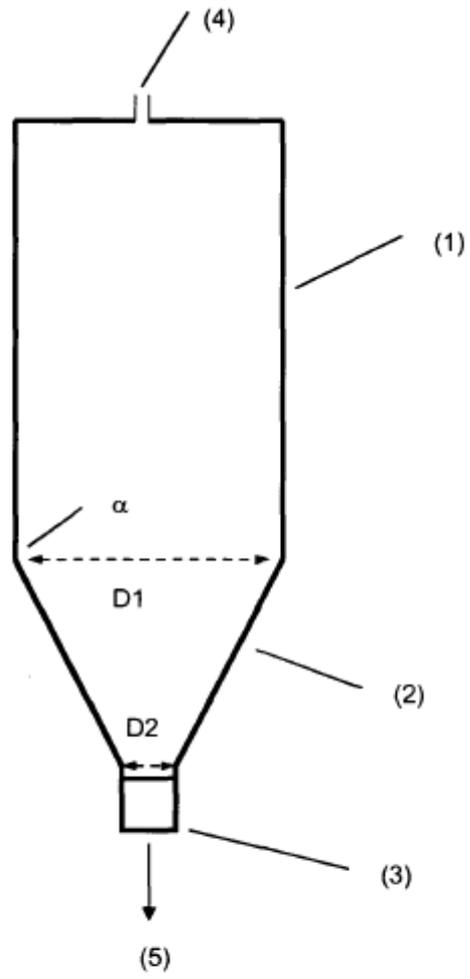


Figura 1: Reactor parcialmente cónico

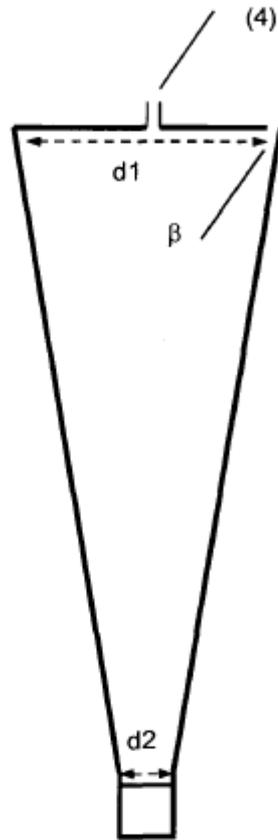


Figura 2: Reactor completamente cónico

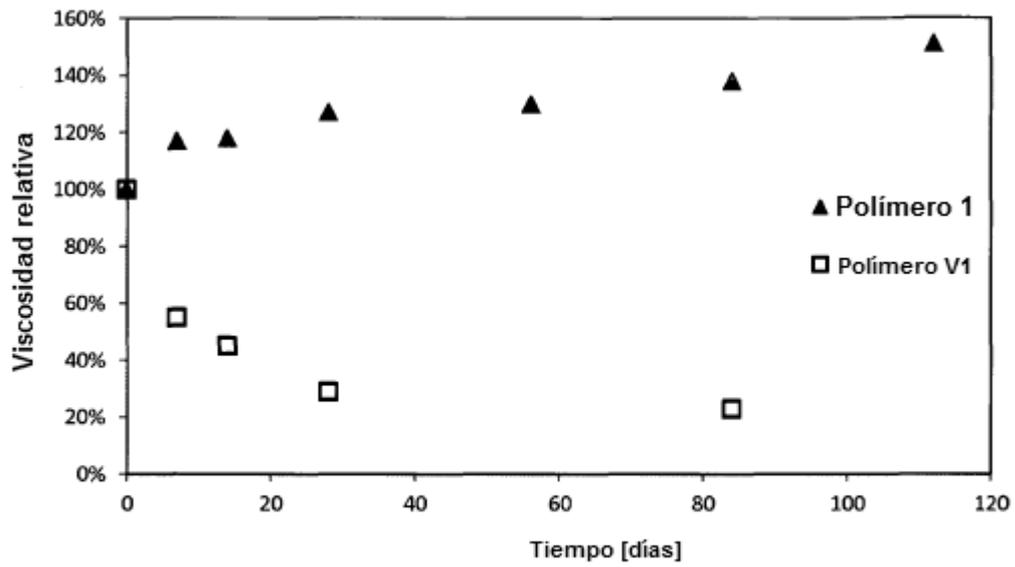


Figura 3: Viscosidad de los polímeros 1 y V1 en el ensayo a largo plazo