

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 350**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/32**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/FR2014/050338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO2014128400**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14713155 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2958948**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en emulsión inversa a baja concentración de polímeros poco neutralizados y emulsiones inversas obtenidas**

30 Prioridad:

**21.02.2013 FR 1351498**

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

**06.06.2017**

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)  
ZAC de Milieux  
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**BLONDEL, FRÉDÉRIC y  
CHAMPAGNON, LIONEL**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 615 350 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 de polimerización en emulsión inversa a baja concentración de polímeros poco neutralizados y emulsiones inversas obtenidas

5 La invención se refiere al campo técnico de los polímeros sintéticos que comprenden una función ácido débil, utilizados de forma clásica como agentes espesantes y/o estabilizantes para medios acuosos, y más concretamente, un procedimiento de fabricación de polímeros obtenidos mediante el procedimiento de polimerización en emulsión inversa, a partir de al menos un monómero portador de una función ácido débil, así como a los polímeros que se pueden obtener mediante dicho procedimiento.

15 Diferentes tipos de polímeros formados a partir de al menos un monómero que contiene una función ácido débil se utilizan como agentes espesantes y/o estabilizantes en diferentes tipos de aplicaciones. Se puede, por ejemplo, citar las patentes FR 2.810.545 y FR 2.873.126 o incluso la patente US 3,724,547. Con mayor frecuencia, para obtener el efecto espesante y/o estabilizante deseado, dichos polímeros se preparan directamente en forma de polímeros cuyas funciones ácidas están al menos parcialmente neutralizadas, lo más habitual con un índice de neutralización superior al 50 %, incluso con un índice de neutralización del 100 %. Efectivamente, se sabe de la técnica anterior que los espesantes sintéticos obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa y a partir de monómeros que contienen una función ácido como, por ejemplo, los polímeros de ácido acrílico, deben estar completamente neutralizados, o tener un índice de neutralización suficiente antes de su uso, y esto, para obtener un efecto espesante satisfactorio. Efectivamente, la transformación de la función ácido en sales, permite al polímero cambiar de estado y desarrollar viscosidad en un medio acuoso. La patente EP 161.038 describe estas propiedades.

25 Cuando la preparación de los polímeros se realiza directamente mediante una polimerización en emulsión inversa de agua en aceite, por razones de viabilidad, como se explicita especialmente en el documento US 5.216.070, es necesario que, cuando los polímeros deseados se realizan a partir de al menos un monómero que contiene una función ácido débil tal como el ácido acrílico, se utilizan para llevar a cabo la reacción de polimerización, monómeros cuya función ácido débil está en forma neutralizada, para evitar los problemas de precipitación durante el uso de un proceso de preparación por emulsión inversa. Las patentes US 5.380.465, US 4.539.368 y US 4.656.222, y la publicación de Chinese Chemical Letters Vol. 13, N.º 10, pp 993-996, 2002, por ejemplo, utilizan, todos ellos, un porcentaje de neutralización importante, incluso total, de los monómeros que contienen una función ácido débil para llevar a cabo una reacción de polimerización en emulsión inversa. Efectivamente, como se indica en la técnica anterior, y especialmente en la patente FR 5.216.070, la preparación de dichos polímeros en ausencia de neutralización de los monómeros que contienen una función ácido débil utilizados, directamente mediante el procedimiento de polimerización en emulsión inversa, supone un problema de precipitación/desestabilización. Efectivamente, como se indica especialmente en el documento US 3.284.393, la preparación de un látex de poli(ácido acrílico) mediante un procedimiento de ese tipo (como se precisa en el ejemplo 3) supone un problema de estabilidad, ya que el látex obtenido se debe flocular y concentrar con ácido clorhídrico para obtener el polímero por filtración.

40 Los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa se utilizan ampliamente como agente modificador de la reología. También, en este campo, siempre se han investigado polímeros que presenten propiedades en términos de viscosidad y de capacidades de espesamiento y/o estabilización mejoradas. La solicitud de patente WO 2005/097834, por ejemplo, proporciona un procedimiento de preparación de polímeros que contienen funciones ácidas en forma de emulsión inversa con propiedades espesantes mejoradas. Los polímeros presentan un porcentaje de neutralización del 25 al 100 %, preferentemente del 30 al 40 %.

El documento EP 161.038 describe un procedimiento similar al de la presente solicitud, que difiere, sin embargo, en que la concentración de monómeros en la fase acuosa es de 4,9 mmoles.

50 En este contexto, uno de los objetivos del solicitante fue desarrollar polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa que presenten comportamientos espesantes mejorados. La invención propone un nuevo procedimiento que permite alcanzar dicho objetivo.

55 En el marco de la invención, el solicitante se interesó por la preparación mediante polimerización en emulsión inversa, agua en aceite, de emulsiones inversas de polímeros que contienen un porcentaje molar elevado de monómeros portadores de una o varias funciones ácido débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados, y que incluye, en particular, al menos un 30 % molar de monómeros que contienen al menos una función ácido débil. Con una tasa de monómeros que contienen una función ácido débil de ese tipo, los inventores han puesto de manifiesto que las propiedades del polímero obtenido eran realmente dependientes, por una parte, del índice de neutralización de las funciones ácidas de los monómeros utilizados durante la polimerización y, por otra, de la concentración total de monómeros en la fase acuosa. De forma original en comparación con los planteamientos propuestos en la técnica anterior que preconizan llevar a cabo la polimerización con un índice de neutralización de las funciones ácido importante, el solicitante se ha orientado, en el marco de la invención, hacia un procedimiento de polimerización en emulsión inversa de polímeros que presentan un índice de neutralización bajo y, especialmente, un índice de neutralización de las funciones ácido presentes de al menos un 20 %.

En el marco de la invención, el solicitante propone un procedimiento de preparación de un polímero de ese tipo, mediante polimerización de una solución acuosa de monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, donde la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros comprendida en el intervalo de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa. Además, el solicitante ha demostrado que una gama de concentraciones de ese tipo, a diferencia de las concentraciones más importantes habitualmente utilizadas en la técnica anterior, era compatible con la obtención de polímero con un índice de neutralización bajo de las funciones ácido débil presentes, y permite abordar, por tanto, los problemas de estabilidad observados en la técnica anterior.

En este contexto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un polímero mediante polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, donde uno o varios de los monómeros utilizados incluyen al menos una función ácido, el porcentaje molar de los monómeros que contienen al menos una función ácido débil con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es al menos un 30 %, caracterizado por que:

- i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa comprendida en el intervalo de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
- ii) durante la polimerización, donde como máximo, un 20 % de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido utilizados se encuentran en forma neutralizada.

En particular, durante la polimerización, como máximo un 10 %, preferentemente como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %, de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido utilizados se encuentran en forma neutralizada, lo que permite obtener propiedades espesantes aún más ventajosas. De acuerdo con una realización particular, el 100 % de las funciones ácido presentes en los monómeros utilizados se encuentran en forma de ácido libre, durante la polimerización.

En el marco de la invención, de manera óptima, la polimerización se lleva a cabo con una concentración total de monómeros presentes en la solución acuosa que pertenece al intervalo comprendido entre 1,7 y 3,3 mmol por gramo de solución acuosa. En el marco de la invención, las concentraciones de monómeros se proporcionan con respecto a la masa total de solución acuosa (también denominada fase acuosa), es decir, la masa de los monómeros incluidos.

Especialmente es por tanto posible realizar la polimerización con las combinaciones siguientes:

- una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa comprendida en el intervalo de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa, teniendo como máximo un 20 %, ventajosamente como máximo un 10 %, preferentemente como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %, es decir, un 0 % de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido que se encuentran en forma neutralizada,
- una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa comprendida en el intervalo de 1,7 mmol a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa, teniendo como máximo un 20 %, ventajosamente como máximo un 10 %, preferentemente como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %, es decir, un 0 % de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido que se encuentran en forma neutralizada.

El porcentaje molar en monómeros que contienen al menos una función ácido débil con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es, preferentemente, al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, muy preferentemente al menos un 80 %. Se pueden utilizar dichos porcentajes molares con cualquiera de las combinaciones de concentración en monómeros/índice de neutralización anteriormente citados.

En el marco de la invención, se realizará, preferentemente, la polimerización con monómeros que tengan, todos ellos, al menos una insaturación etilénica.

De manera preferida, la polimerización se lleva a cabo con un solo monómero que contienen al menos una función ácido débil cuyo porcentaje molar con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es, al menos, del 30 %, que, en forma de ácido libre, se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido fumárico. El monómero que contiene al menos una función ácido débil es muy preferentemente ácido acrílico en forma de ácido libre o con un índice de neutralización de acuerdo con la invención. También es posible utilizar varios monómeros que contienen al menos una función ácido débil, especialmente seleccionados entre los anteriormente mencionados, cuyo porcentaje molar con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es, al menos, del 30 %. Preferentemente, uno de los monómeros es ácido acrílico en forma de ácido libre o con un índice de neutralización de acuerdo con la invención.

La polimerización se puede llevar a cabo con al menos un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte. En este caso, la polimerización preferentemente se lleva a cabo con una concentración de monómeros que contienen al menos una función ácido fuerte con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es al menos un 50 %, y preferentemente de menos del 30 %. La polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, con un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte que, en forma de ácido libre, se selecciona entre los ácidos

acrilamidoalquilsulfónicos, tal como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS). En este caso, la polimerización se puede realizar, por ejemplo, con una combinación de ácido acrílico/ATBS o ácido acrílico/ATBS/acrilamida, pudiendo encontrarse los monómeros en forma de ácido libre o con un índice de neutralización de acuerdo con la invención.

5 La invención también tiene por objeto los polímeros que se pueden obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, independientemente de cuáles sean las variantes de realización.

10 En el marco de la invención, Se ha comprobado que, si se selecciona una concentración de monómeros comprendida en el intervalo de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa para llevar a cabo la reacción de polimerización en emulsión inversa, es posible preparar emulsiones inversas de polímeros que tienen función ácido con un bajo índice de neutralización, incluso ninguna neutralización, que sean estables, es decir, sin observación de un fenómeno rápido de precipitación. Igualmente, se ha demostrado que una gama de concentraciones de ese tipo, a diferencia de las concentraciones más importantes habitualmente utilizadas en la técnica anterior, junto con una baja neutralización de las funciones ácido presentes, permite obtener polímeros que proporcionan una eficacia de espesamiento y/o estabilización, después de una etapa de neutralización al menos parcial, superior a la de los polímeros de la técnica anterior obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa.

20 Por "monómero que contiene al menos una función ácido", se entiende un monómero que contiene una o varias funciones(s) ácido libre o neutralizada (es decir, salificada por acción de una base). Cuando un monómero incluye más de una función ácido, es posible tener solamente una parte de las funciones ácido en forma neutralizada. La función o funciones ácido presente(s) puede(n) ser una función ácido débil o ácido fuerte. En general, los monómeros utilizados solamente incluyen funciones ácido débil o funciones ácido fuerte, y con frecuencia, se utilizarán monómeros que contienen una sola función ácido.

25 Como ejemplo de monómero que contiene al menos una función ácido débil en forma de ácido libre, del tipo -COOH, se pueden citar ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, que incluyen, todos ellos, una sola función ácido débil, y ácido maleico y ácido fumárico que incluyen, por su parte, dos funciones ácido débil.

30 Como ejemplo de monómero que contiene una función ácido fuerte en forma de ácido libre, se pueden citar los monómeros que contienen una función ácido fosfónico o ácidos sulfónico tales como los ácidos acrilamido alquilsulfónicos tal como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico.

35 En su forma neutralizada, las funciones ácido están en forma aniónica con un contra-ion o catión dependiendo de la base utilizada para la neutralización, por ejemplo, del tipo  $\text{Na}^+$  cuando se utiliza sosa, o de  $\text{NH}_4^+$  cuando se utiliza amoníaco. De manera clásica, el control del número de funciones ácido en forma neutralizada se garantiza por la elección del pH de la solución acuosa de los monómeros, que se ajusta dependiendo del pKa de las funciones ácido presentes.

40 La polimerización puede utilizar solamente un único tipo de monómero, seleccionado entonces entre los monómeros que contienen al menos una función ácido débil o diferentes tipos de monómeros de los que al menos uno contiene al menos una función ácido débil, con una proporción de funciones ácido presentes en los monómeros utilizados y, por tanto, en el copolímero obtenido, en una forma neutralizada que es menor o igual al 20 %. En particular, además del monómero o monómeros que contienen al menos una función ácido débil anteriormente descritos, el polímero obtenido puede incluir otros monómeros tales como monómeros que contienen al menos una función ácido fuerte, monómeros neutros (o no iónicos), monómeros catiónicos y/o monómeros de carácter hidrófobo. Cualquiera que sea el caso, las condiciones de formación de la fase acuosa y de la polimerización son tales que las funciones ácido de los monómeros utilizados siguen estando mayoritariamente en forma de ácido libre, y no quedan neutralizadas por formación de una forma salificada, o poco neutralizadas con un índice de neutralización limitado menor o igual al 20 %.

50 Cuando se produce una neutralización igual o inferior al 20 %, esta se lleva a cabo, de forma general, en la fase acuosa, mediante la adición de una cantidad de base adecuada. Se puede utilizar una base tal como la sosa o el amoníaco puede.

55 Especialmente la reacción de polimerización se puede llevar a cabo con al menos un monómero neutro seleccionado entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilformamida, acetato de vinilo, diacetonaacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroxiometil) etil] propenamida, acrilato de (2-hidroxi-etilo), acrilato de (2,3-dihidroxi-propilo), metacrilato de metilo, metacrilato de (2-hidroxi-etilo), metacrilato de (2,3-dihidroxi propilo), vinilpirrolidona, u otros ésteres acrílicos, u otros ésteres de insaturación etilénica. Por ejemplo, la polimerización se puede llevar a cabo con de 30 al 99 % molar de al menos un monómero que tiene una o varias función(nes) ácido débil y del 1 al 70 % molar de al menos un monómero neutro. La polimerización se puede realizar, por ejemplo, con una combinación de ácido acrílico/acrilamida, estando el ácido acrílico en forma neutra o con índice de neutralización de acuerdo con la invención.

65 Es también posible realizar una copolimerización con al menos un monómero catiónico. A modo de ejemplo de monómeros catiónicos, se pueden citar las sales de dialquil amonio como cloruro de dialil dimetilamonio (DADMAC); las sales acidificadas o cuaternizadas de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, en particular acrilato de

dialquilaminoalquilo (ADAME) y de metacrilato de dialquilaminoalquilo (MADAME); las sales acidificadas o cuaternizadas de dialquil-aminoalquil-acrilamidas o metacrilamidas, como, por ejemplo, cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio (MAPTAC), cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio (APTAC) y los productos de Mannich como las dialquilaminometilacrilamidas cuaternizadas.

5 Las sales acidificadas se obtienen por medios conocidos del experto en la materia, y especialmente mediante protonación. Las sales cuaternizadas también se obtienen por medios conocidos del experto en la materia, especialmente, por reacción con cloruro de bencilo, cloruro de metilo (MeCl), cloruros de arilo, alquilo, o dimetilsulfato.

10 Es también posible realizar una copolimerización con al menos un monómero de tipo hidrófobo. Como ejemplo de monómeros de tipo hidrófobo, se pueden citar el ácido undecanoico acrilamida, el ácido undodecil metil acrilamida, los derivados de ácido acrílico como los acrilatos de alquilo o metacrilatos de metilo como, por ejemplo, metacrilato de behenilo 25 hidroxilado.

15 De acuerdo con una primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención, todos los monómeros que tienen al menos una función ácida utilizados para impulsar la polimerización son monómeros que contienen al menos una función ácido débil.

20 De acuerdo con una segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo con al menos un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte, además del al menos un monómero que contiene al menos una función ácido débil. En este caso, el porcentaje molar en monómeros que contienen al menos una función ácido fuerte con respecto al conjunto de los monómeros utilizados es, preferentemente, menor del 50 %, muy preferentemente menor del 30 %.

25 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención se pueden formar, especialmente, a partir de una combinación de al menos un monómero que contiene una función ácido débil y de la menos un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte, y especialmente una combinación de ácido acrílico/ATBS, estos monómeros neutros, puesto que están en forma neutra o tienen un índice de neutralización de acuerdo con la invención; de una combinación de al menos monómero que contiene al menos una función ácido débil con al menos un monómero neutro y, opcionalmente, un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte, y en particular de una combinación ácido acrílico/acrilamida o una combinación ácido acrílico/ATBS/acrilamida, estando el ácido acrílico y el ATBS en forma neutra o con un índice de neutralización de acuerdo con la invención; de una combinación de al menos un monómero que contiene al menos una función ácido débil con al menos un monómero catiónico y, opcionalmente al menos, un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte; o incluso de una combinación de al menos un monómero que contiene al menos una función ácido débil con al menos un monómero neutro y al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos un monómero que contiene al menos una función ácido fuerte.

40 Los monómeros se ponen en solución acuosa. Esta solución acuosa corresponde a la fase acuosa de la emulsión inversa. De acuerdo con la invención, en la solución acuosa utilizada para la polimerización, como máximo, un 20 % de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido se encuentran en forma neutralizada.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención está especialmente adaptado para la preparación de polímeros solubles en agua o hinchables en agua.

Por polímero hidrosoluble, se entiende un polímero que, puesto en solución mediante una agitación en agua a una temperatura de 25°C a una concentración de 50 g/l, proporciona una solución exenta de partículas insolubles.

50 Por polímero hinchable en agua, se entiende un polímero que, puesto en solución en agua a una temperatura de 25°C, se hincha y espesa la solución.

55 Los polímeros obtenidos en el marco de la invención pueden ser lineales, estructurados o reticulados. Por polímeros estructurados se entienden polímeros ramificados, en forma de estrella (star) o en forma de peine (comb). Estos polímeros ramificados son, de forma clásica, polímeros no lineales que tienen cadenas laterales. Por polímero reticulado, se entiende, de forma clásica, un polímero no lineal que se presenta en forma de una red tridimensional insoluble en agua, pero que se hincha en agua.

60 Cuando el polímero obtenido está ramificado o reticulado, lo está más especialmente con un monómero que incluye dos o más insaturaciones etilénicas. Para formar un polímero ramificado o reticulado, se integra en la fase acuosa al menos un monómero que tiene el papel de agente de ramificación. Un agente de ese tipo, por ejemplo, se selecciona entre metilbisacrilamida (MBA), diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetacrilato, trialilamina, formaldehído, glioxal, éteres de glicidilo como el etilenglicol diglicidil éter, los epoxis y sus mezclas.

65

Se debe precisar que, en el marco de la invención, la concentración total de monómeros incluye los monómeros que tienen el papel de agente de ramificación.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso para preparar cualquier estructura de polímeros lineales, estructurados o reticulados y está especialmente adaptado para la preparación de polímeros ramificados o reticulados.

10 También es posible utilizar un agente de transferencia, también denominado agente limitador de la cadena. La utilización de un agente de transferencia es especialmente ventajosa para controlar el peso molecular del polímero obtenido. Como ejemplo, de agente de transferencia, se puede citar metanol, isopropanol, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, metalosulfonato de sodio, y sus mezclas. El experto en la materia ajustará, de forma continua, las cantidades utilizadas del agente de ramificación y, opcionalmente, del agente de transferencia, dependiendo de si se desea obtener un polímero ramificado o reticulado.

15 De forma más detallada, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas siguientes:

- a) Disponer una solución acuosa del o de los monómeros seleccionados, denominada fase acuosa,
- b) Emulsionar dicha solución acuosa en una fase no miscible con agua, denominada fase aceite,
- c) Realizar la reacción de polimerización.

20 Evidentemente, la solución acuosa de la etapa a) presenta una concentración total de monómeros, un porcentaje molar de monómeros que contienen al menos una función ácido débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados y un índice de neutralización de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácida de acuerdo con la invención.

25 Para obtener el efecto espesante deseado, con mucha frecuencia, la pulverización va seguida de una etapa de neutralización, también denominada etapa posterior a la neutralización, para al menos una parte, e incluso la totalidad, de las funciones ácido libres que contiene el polímero. En el caso en que una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácido libre presentes en el polímero obtenido se realice después de la reacción de polimerización, esto conduce, preferentemente, a un porcentaje de neutralización, con respecto a la totalidad de las funciones ácido presentes en el polímero, del 30 al 100 %.

Una etapa de neutralización posterior de este tipo se puede llevar a cabo de diferentes formas:

- 35 – la neutralización posterior se puede hacer sobre la emulsión inversa obtenida como resultado del procedimiento de acuerdo con la invención. En general, este será el caso cuando el fabricante neutraliza por sí mismo el polímero en forma de emulsión inversa,
- la neutralización posterior se puede llevar a cabo con una solución acuosa obtenida después de la inversión de la emulsión inversa en el agua. En general, este es el caso cuando el usuario final aplica la emulsión inversa, o el polvo derivado, en una solución acuosa, denominada solución madre, antes de añadir esta última al medio a estabilizar o espesar. Tiene, por tanto, la libertad de ajustar la concentración de polímero de la solución, el índice de neutralización y la naturaleza de los agentes neutralizantes.
- 40 – La neutralización posterior también se puede llevar a cabo sobre la composición que contiene la emulsión inversa o el polvo derivado. Una composición de ese tipo comprende otros ingredientes dependiendo de la aplicación prevista. En general, este es el caso cuando el usuario final aplica la emulsión inversa, o el polvo derivado, directamente a una composición a espesar o estabilizar. De la misma manera que el caso anterior, el usuario tiene la libertad de ajustar el índice de neutralización y la naturaleza de los agentes neutralizantes.

50 La neutralización se realiza mediante una base, de forma análoga a la neutralización de los monómeros anteriormente descritos, cuya naturaleza y cantidades selecciona el experto en la materia.

En general, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un agente emulsionante de agua en aceite. Este último se introduce frecuentemente en la fase oleosa donde la solución acuosa está emulsionada. Por agente emulsionante de tipo agua en aceite (E/H), se entiende un agente emulsionante que tiene un valor HLB lo suficientemente débil para proporcionar emulsiones de agua en aceite, et especialmente un valor HLB inferior a 10.

55 E valor del HLB se calcula de acuerdo con la relación siguiente:

$$\text{HLB} = (\% \text{ en peso de la parte hidrófila} / 5$$

60 Siendo el porcentaje en peso de la parte hidrófila la relación entre el peso molecular de la parte hidrófila con respecto a l peso molecular total de la muñeca.

65 Como ejemplos de dichos agentes emulsionantes de agua en aceite, se pueden citar los polímeros tensioactivos tales como los poliésteres de peso molecular comprendido entre 1000 et 3000, productos de la condensación entre un ácido poli(isobutenil)succínico o su anhídrido y un polietilenglicol, los copolímeros de bloques de peso molecular comprendido entre 2500 et 3500, por ejemplo, los comercializados con los nombres HYPERMER®, los extractos de

sorbitán, como el monooleato de sorbitán, isoestearato de sorbitán o sesquioleato de sorbitán, algunos ésteres de sorbitán polioxi-etilenados, como el monooleato de sorbitán pentaetoxilado o el estearato de sorbitán pentaetoxilado, o incluso el alcohol oleocetílico dietoxilado, acrilato de laurilo tetraetoxilado.

- 5 La solución acuosa contiene el o los monómero(s) y, opcionalmente, el agente de ramificación y el agente de transferencia. También puede incluir agentes complejantes como etilendiamina o ácido etilendiaminotetraacético.

10 Con mayor frecuencia, la reacción de polimerización de la etapa c) se ceba mediante la introducción en la emulsión formada en la etapa b) de un iniciador de radicales libres. Como ejemplos de agente iniciador de radicales libres, se pueden citar los pares oxidante/reductor entre los oxidantes de hidroperóxido de cumeno o butilhidroxiperóxido terciario y, entre los reductores, los persulfatos tales como el metabisulfito de sodio y la sal de Mohr. También se pueden usar compuestos azoicos tales como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y el clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).

15 De manera clásica, la polimerización se realiza normalmente de forma isoterma, adiabática o a temperatura controlada, es decir, que se mantiene la temperatura constante generalmente entre 10 et 50°C (isoterma), o bien, se deja que la temperatura aumente de forma natural (adiabático) y, en este caso, la reacción se inicia generalmente a una temperatura inferior a 10°C y la temperatura final es por lo general superior a 50°C, o finalmente, se controla el aumento de temperatura para disponer de una curva de temperatura entre la de la isoterma y la de la adiabática.

20 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, al finalizar la reacción de polimerización, es posible introducir uno o varios agentes emulsionantes de aceite en agua, preferentemente a una temperatura inferior a 50°C.

25 Por agente emulgente del tipo aceite en agua (O/A), se entiende que un agente emulsionante tiene un valor HLB suficientemente elevado para facilitar las emulsiones aceite en agua y en particular, un valor HLB superior a 10. Como ejemplos de dichos agentes emulsionantes de aceite en agua, se pueden citar los ésteres de sorbitán etoxilados como el oleato de sorbitán etoxilado con 20 equivalentes de óxido de etileno (EO 20), laurato de sorbitán polietoxilado con 20 moles de óxido de etileno, aceite de ricino polietoxilado con 40 moles de óxido de etileno, alcohol oleodécilico decaetoxilado, alcohol láurico heptaetoxilado, o el monoestearato de sorbitán polietoxilado con 20 moles de óxido de etileno.

30 En el marco de la invención, las cantidades de agente(s) emulsionante(s) introducidas son tales que se obtiene una emulsión inversa del polímero, contendrá por lo general de 1 % al 10 % en masa, y preferentemente del 2,5 % al 9 % en masa, de agentes emulsionantes del tipo agua en aceite (A/O) y, opcionalmente, del 2 % al 10 % en masa, y preferentemente del 2,5 % al 6 % en masa de agentes emulsionantes del tipo aceite en agua (O/A).

35 En general, la relación másica entre la fase acuosa y la fase oleosa es de 50/50 a 90/10.

40 La fase oleosa puede estar compuesta, por ejemplo, de un aceite mineral, especialmente comercial, que contiene hidrocarburos saturados de tipo parafínico, isoparafínico, cicloparafínico, naftálico, que tiene a temperatura ambiente (22°C), una densidad entre 0,7 y 0,9; de un aceite vegetal; de un aceite sintético como el polideceno hidrogenado o poliisobuteno hidrogenado; el éster como estearato de octilo u oleato de butilo; de un aceite vegetal como el escualano de origen vegetal; o una mezcla de varios de estos aceites.

45 Al finalizar la reacción de polimerización, también es posible que la emulsión obtenida sea diluida o concentrada. En particular, es posible concentrar mediante destilación la emulsión obtenida o bien, secarla completamente, para obtener un polvo. Una concentración o secado de ese tipo se maneja con o sin introducción previa de agente emulsionante del tipo aceite en agua (O/A).

50 La presente invención tiene también por objeto los polímeros en forma de emulsión inversa de agua en aceite obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención, independientemente de su variante de realización.

55 Lo polímeros obtenidos según el procedimiento de la invención necesitan, en general, una etapa de neutralización antes de su uso como agentes espesante y/o estabilizante. Sin etapa de neutralización adicional, en los polímeros de acuerdo con la invención, como máximo, un 20 % de las funciones ácido presentes están en forma neutralizada, preferentemente como máximo un 10 %, de manera aún más preferida como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %. Este bajo índice de neutralización de las funciones ácido presentes ofrece al usuario una gran flexibilidad de uso, permitiéndole ajustar las propiedades del polímero y, por tanto, el efecto deseado, normalmente espesando y/o estabilizando en el momento del uso, ajustando, posteriormente según necesidad, el índice de neutralización. Un planteamiento de este tipo también permite al usuario seleccionar la naturaleza del agente neutralizante utilizado, compatible con el uso diana. La invención se refiere también a dichos polímeros sometidos posteriormente a una etapa de neutralización que lleva a un porcentaje de funciones ácido neutralizadas con respecto a la totalidad de las funciones ácido presentes en el polímero comprendida entre 30 y 100 %.

65 Estos polímeros así neutralizados ofrecen propiedades espesantes mucho mejores, además por igual para todas las condiciones, en comparación con los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa que no

5 cumplen las condiciones de concentración y neutralización de los monómeros que se han definido en el procedimiento de acuerdo con la invención. Especialmente después de la neutralización, los polímeros ofrecen propiedades ventajosas con respecto a los polímeros compuestos por los mismos monómeros, pero preparados mediante polimerización en emulsión inversa directamente a índices de neutralización superiores y/o a una concentración total de monómeros diferente.

10 De manera ventajosa, Los polímeros obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención permiten la neutralización completa de las funciones ácido libre presentes, o al menos la neutralización más importante, para espesar y/o estabilizar mucho más eficazmente los medios acuosos.

15 Las emulsiones inversas obtenidas a partir del procedimiento de acuerdo con la invención también pueden concentrarse, por ejemplo, por destilación. En ese momento se obtienen emulsiones inversas cuya concentración de polímero puede estar comprendida entre 30 y 75 % en masa, preferentemente entre 40 y 65 % en masa.

20 Los polímeros obtenidos a partir de las emulsiones inversas de la invención sometidas posteriormente a una etapa de aislamiento, para presentarse en forma de polvo, también forma parte íntegra de la invención. Una etapa de aislamiento de ese tipo puede, por ejemplo, seleccionarse entre las técnicas de precipitación, de destilación azeotrópica y secado por atomización y pulverización.

25 Efectivamente, en el marco de la invención, es posible obtener o concentrar el polímero en forma de una emulsión inversa obtenida directamente a la salida del procedimiento de acuerdo con la invención, sin perder las propiedades ventajosas de los polímeros obtenidos. Existen, en particular, numerosos procedimientos de obtención de polvo a partir de emulsiones inversas de polímeros que consisten en aislar la materia activa de los otros componentes de la emulsión, como por ejemplo:

- la precipitación en un medio no disolvente como la acetona, el metanol o cualquier otro disolvente polar en el cual el polímero no sea soluble. Una mera filtración permite, por tanto, aislar la partícula de polímero,
- la destilación azeotrópica en presencia de agente aglomerante y de polímero estabilizante permite llegar a los aglomerados, que se aíslan fácilmente mediante filtración antes de proceder al secado de la partícula,
- 30 – el "secado con pulverización" o el secado por atomización, consisten en crear una nube de finas gotículas en una corriente de aire caliente, durante un periodo de tiempo controlado.

#### 1. Ejemplos de preparación de homopolímero a base de ácido acrílico / acrilato de sodio

##### 35 Ejemplo 1:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 150 g de ácido acrílico glacial
- 40 – 605 g de agua desionizada
- 0,023 g de hipofosfito de sodio
- 0,10 g de dietilentiainapentacetato de sodio
- 0,075 g de metilénbisacrilamida
- 0,15 g de bromiato de sodio

45 A continuación, en un reactor de vidrio de 1 L, con agitación mecánica, la fase orgánica se prepara con:

- 102 g de hidrocarburo alifático (Isopar L)
- 98 g de aceite mineral blanco (Marcol 152)
- 50 – 20 g de monooleato de sorbitol
- 25 g de estabilizante polimérico (Hypermer 1083).

La fase acuosa se transfirió progresivamente a la fase orgánica. La preemulsión así formada se sometió entonces a elevada cizalladura durante 1 minuto (Ultra Turrax, IKA).

55 La emulsión inversa se desgasifica a continuación durante 30 minutos mediante un simple borboteo de nitrógeno.

Se añade a continuación una solución acuosa que contiene 1,0 % en masa de metabisulfito de sodio a un caudal de 2,5 ml/h durante un periodo de 1h30. Una vez que se ha alcanzado la temperatura máxima, se mantendrá la temperatura de la mezcla de reacción durante 60 minutos antes de enfriamiento.

60 Por último, se añaden a aproximadamente 30°C, 40 g de alcohol tridecílico etoxilado (6 moles).

Ejemplo 2:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 5
- 175 g de ácido acrílico glacial
  - 580 g de agua desionizada
  - 0,03 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentiainapentacetato de sodio
- 10
- 0,087 g de metilendisacrilamida
  - 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

15 Ejemplo 3:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 20
- 100 g de ácido acrílico glacial
  - 655 g de agua desionizada
  - 0,02 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentiainapentacetato de sodio
  - 0,05 g de metilendisacrilamida
- 25
- 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

30 Ejemplo 4: Neutralización 3,5 %/concentración 2,76

Se realiza el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, añadiendo a la base acuosa 5,83 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 %, conservando el mismo peso de la fase acuosa ajustando la cantidad de agua desionizada.

35 Ejemplo 5: Neutralización 19 %/concentración 3.5

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 40
- 190 g de ácido acrílico glacial
  - 40 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
  - 525 g de agua desionizada
  - 0,03 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentiainapentacetato de sodio
  - 0,095 g de metilendisacrilamida
- 45
- 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

50 Ejemplo comparativo 1:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 55
- 50 g de ácido acrílico glacial
  - 705 g de agua desionizada
  - 0,01 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentiainapentacetato de sodio
  - 0,043 g de metilendisacrilamida
- 60
- 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 5
- 199 g de ácido acrílico glacial
  - 115 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
  - 441 g de agua desionizada
  - 0,03 g de hipofosfito de sodio
- 10
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
  - 0,15 g de metilbisacrilamida
  - 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

15

Ejemplo comparativo 3:

Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 20
- 199 g de ácido acrílico glacial
  - 556 g de agua desionizada
  - 0,03 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
  - 0,1 g de metilbisacrilamida
- 25
- 0,15 g de bromiato de sodio

A continuación, para la preparación de la fase orgánica, se procederá según el ejemplo 1.

30 La fase acuosa se transfirió progresivamente a la fase orgánica. La preemulsión así formada se sometió entonces a elevada cizalladura durante 1 minuto (Ultra Turrax, IKA).

La emulsión inversa se desgasifica a continuación durante 30 minutos mediante un simple borboteo de nitrógeno.

35 Se añade a continuación una solución acuosa que contiene 1,0 % en masa de metabisulfito de sodio a un caudal de 2,5 ml/h. Inmediatamente después de iniciar la adición de esta solución reductora, la emulsión se desestabiliza y después coagula. La polimerización es imposible, el sistema no es estable.

Ejemplo comparativo 4:

40 Se introducen en un matraz de 1 l con agitación magnética los ingredientes de la fase acuosa:

- 150 g de ácido acrílico glacial
  - 83 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
  - 522 g de agua desionizada
- 45
- 0,023 g de hipofosfito de sodio
  - 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
  - 0,75 g de metilbisacrilamida
  - 0,15 g de bromiato de sodio

50 A continuación, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procederá según el ejemplo 1.

Características de los polímeros

55 Procedimiento: Medición de la viscosidad de la solución acuosa de polímero en isoconcentración [0,16 % en masa]

En un matraz de 400 ml se introducen 250 g de agua desionizada, después, con agitación mecánica (tripala - 500 revoluciones por minuto), se añade progresivamente la cantidad de emulsión inversa deseada para obtener una solución que contenga un 0,16 % en masa de polímero activo. El pH se ajusta a continuación a 7 +/-0,1 con hidróxido de sodio. A este pH, el 100 % de las funciones ácido presentes en el polímero quedan neutralizadas. La solución se deja durante 15 minutos en agitación, y luego 5 minutos en reposo. La viscosidad se mide a continuación mediante un viscosímetro Brookfield de tipo RVT con el módulo 4 y una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto.

60

Los resultados se indican en la Tabla 1.

65

Tabla 1

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido (%)	Concentración de monómero en mmol/g de fase acuosa	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
1	0 %	2,8	6500
2	0 %	3,2	4000
3	0 %	1,8	6200
4	3,5 %	2,8	6500
5	19 %	3,5	2500
Comparativo 1	0 %	0,9	1700
Comparativo 2	52 %	3,7	500
Comparativo 3	0 %	3,7	Emulsión no estable
Comparativo 4	50 %	2,8	1500
Comparativo 5 ET75	50 %	3,8	50

ET75 es una emulsión inversa comercial de homopolímero de ácido acrílico cuyo 50 % de las funciones ácido se han neutralizado antes de la polimerización.

- 5 Los polímeros obtenidos mediante el procedimiento de polimerización en emulsión inversa de acuerdo con la invención tienen un efecto espesante muy superior a los polímeros obtenidos mediante procedimientos de emulsión inversa, que no cumplen las condiciones de la invención.

Los polímeros obtenidos de acuerdo con la invención son muy eficaces a concentración muy baja.

- 10 II. Estudio comparativo con respecto a los procedimientos y polímeros en emulsión inversa propuestos en la técnica anterior

- 15 Se comparó el efecto espesante de los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa tales como se han descrito en la técnica anterior, y de los polímeros obtenidos de acuerdo con la invención, siendo iguales el resto de condiciones.

- 20 Los ejemplos de diferentes documentos de la técnica anterior se han reproducido y, a continuación, solamente se han modificado la concentración y/o el porcentaje de neutralización para corresponder a la invención. A continuación, la aplicación de las emulsiones inversas y las mediciones de la viscosidad se realizaron según el mismo protocolo que se ha descrito anteriormente.

En lo sucesivo, AA designa el ácido acrílico, AM acrilamida, ATBS el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

- 25 a. Documento EP 161.038

Se han reproducido los ejemplos 1A y 1B describen las páginas 5-6 de la patente EP 161.038. A continuación, estos ejemplos 1A y 1B se han modificado para corresponder a la invención.

- 30 Ejemplo 6

El ejemplo 6 se corresponde con el ejemplo 1A donde las cantidades de monómeros de acrilamida, ácido acrílico y MBA era menores, y se sustituyeron por agua desionizada, para obtener la misma cantidad de fase acuosa, una concentración total de monómeros de 2,8 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,9.

- 35 Ejemplo 7

El ejemplo 7 corresponde al ejemplo 1A donde se ha realizado el mismo tipo de ajuste que en el ejemplo 6, para obtener una concentración total de monómeros de 3,5 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,9.

- 40 Ejemplo 8

El ejemplo 8 corresponde al ejemplo 1B donde se ha realizado el mismo tipo de ajuste relativo a los monómeros que anteriormente, así como una adición de amoníaco para neutralizar el 20 % de las funciones ácido, para obtener una concentración total de monómeros de 2,8 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,9.

- 45 Ejemplo 9

- 50 El ejemplo 9 corresponde al ejemplo 1B donde se ha realizado el mismo tipo de ajuste que en el ejemplo 8, para obtener una concentración total de monómeros de 3,5 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,9.

Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido (%)	Relación de monómeros (mol %)	[monómeros] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej1A del documento EP 161 038	0 %	AA: 80 % AM: 20 %	4,9	Coagulación - la emulsión no es estable
6	0 %	AA: 80 % AM: 20 %	2,8	6800
7	0 %	AA: 80 % AM: 20 %	3,5	4500
Ej1B del documento EP 161 038	20 %	AA: 80 % AM: 20 %	4,9	50
8	20 %	AA: 80 % AM: 20 %	2,8	6800
9	20 %	AA: 80 % AM: 20 %	3,5	5500

5 Estos ejemplos confirman el interés de asociar una concentración de monómeros baja con una baja neutralización de los monómeros que tienen una función ácido. Una elección de este tipo permite mejorar de forma notable las propiedades espesantes obtenidas.

**b. Documento EP 503.853**

10 Se han reproducido los ejemplos 1, 2 y 7 descritos en las páginas 5-6 de la patente EP 161.038. A continuación, Los ejemplos 1, 2 y 7 se han modificado para corresponder a la invención.

Ejemplo 10

15 El ejemplo 10 corresponde al ejemplo 1, donde las cantidades de monómero de ácido acrílico y de NaOH se han disminuido y se han sustituido por agua desionizada para obtener la misma cantidad de fase acuosa, una concentración total de monómeros de 3,4 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,3 y una neutralización de las funciones ácido del 15 % en lugar del 100 %.

20 Ejemplo 11

25 El ejemplo 11 se corresponde con el ejemplo 2 donde las cantidades de monómero de ácido acrílico, NaOH y MBA se han reducido y se han sustituido por agua desionizada para obtener la misma cantidad de fase acuosa, una concentración total de monómeros de 3,4 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,3 y una neutralización de las funciones ácido del 15 % en lugar del 100 %.

Ejemplo 12

30 El ejemplo 12 se corresponde con el ejemplo 7 donde las cantidades de monómeros de acrilamida, ácido acrílico y MBA, así como de NaOH, se han disminuido y se han sustituidas por agua desionizada para obtener una concentración total de monómeros de 3,4 mmol/g de fase acuosa, en lugar de 4,3 y una neutralización de las funciones ácido del 15 % en lugar del 100 %.

35 Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido (%)	Relación de monómero(s) (mol %)	[monómero(s)] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej 1 del documento EP 503.853	100 %	AA: 100 % Sin agente de ramificación	4,3	10
10	15 %	AA: 100 % Sin agente de ramificación	3,4	20
Ej 2 del documento EP 503.853	100 %	AA: 100 % Con agente de ramificación	4,3	20
11	15 %	AA: 100 % Con agente de ramificación	3,4	6500

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido (%)	Relación de monómero(s) (mol %)	[monómero(s)] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej 7 del documento EP 503.853	100 %	AM: 50 % AA: 50 % Con agente de ramificación	4,3	50
12	15 %	AM: 50 % AA: 50 % Con agente de ramificación	3,4	4500

5 Estos ensayos siguen mostrando el interés del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a los procedimientos de la técnica anterior. Incluso en el caso de los polímeros lineales (ejemplo 1 del documento EP 503.853 y el ejemplo 10) donde la viscosidad sigue siendo baja, la viscosidad obtenida es el doble cuando se utiliza el procedimiento de acuerdo con la invención, lo que corresponde a una mejora notable del comportamiento. La asociación de las dos características fundamentales de la invención, es decir, una baja concentración de monómeros en la fase acuosa junto con un índice de neutralización bajo de los monómeros que tienen funciones ácido permite obtener polímeros que proporcionan un efecto espesante considerablemente mejorado, y esto se consigue en ausencia o presencia de agente de ramificación.

c. Documento WO 2005/097834

15 Se ha reproducido el ejemplo 2 descrito en la página 14 de la patente WO 2005/097834. A continuación, el porcentaje de neutralización y la concentración de monómeros se disminuyó para corresponder a la invención (ejemplo 13).

Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Neutralización	Relación de monómero (mol %)	[monómero] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej 2 del documento WO 2005/097834	37,5 %	AA: 100 %	4,7	20
Ejemplo 13	18 %	AA: 100 %	3,4	2500

20 De nuevo, estos ensayos muestran el interés del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, ya que permiten mejorar de forma notable la capacidad espesante de los polímeros obtenidos.

d. Documento US 4.677.152

25 Se ha reproducido el ejemplo 2 columna 8 de la patente US 4.677.152. A continuación, el porcentaje de neutralización y la concentración de monómeros se disminuyó para corresponder a la invención (ejemplo 14).

Los resultados se indican en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido	Relación de monómeros	[monómeros] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej 2 del documento EP 4.677.152	76 %	AM: 20 % AA: 80 %	3,7	1500
Ejemplo 14	18 %	AM: 20 % AA: 80 %	3,4	5500

Aquí también, La asociación de las dos características fundamentales de la invención, es decir, una baja concentración de monómeros en la fase acuosa junto con un índice de neutralización bajo de los monómeros que tienen funciones ácido permite obtener polímeros que proporcionan un efecto espesante superior.

35

e. Documento EP 0.645.429

Se ha reproducido el ejemplo 3 página 5 de la patente EP 645.429. A continuación, el porcentaje de neutralización se disminuyó para corresponder a la invención (ejemplo 15 y 16).

5

Los resultados se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	Neutralización de funciones ácido	Relación de monómeros (mol %)	[monómeros] mmol/g fase ac.	Viscosidad al 0,16 % en agua (cps)
Ej 3 del documento EP 0645429	73 %	AA: 90 % ATBS: 10 %	3,6	500
Ejemplo 15	10 %	AA: 90 % ATBS:10 %	2,3	6000
Ejemplo 16	20 %	AA: 90 % ATBS:10 %	3,6	3000

Aplicando las condiciones de la invención, el polímero obtenido tiene un efecto espesante muy mejorado.

10

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un polímero mediante polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, donde uno o varios de los monómeros utilizados incluyen al menos una función ácido, el porcentaje molar de los monómeros que contienen al menos una función ácido débil con respecto al conjunto de los monómeros utilizado es al menos un 30 %, **caracterizado por que:**
- 5
- i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa comprendida en el intervalo de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
- 10 ii) durante la polimerización, como máximo, un 20 % de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido se encuentran en forma neutralizada.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que**, durante la polimerización, como máximo un 10 %, preferentemente como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %, de las funciones ácido presentes en los monómeros que tienen al menos una función ácido se encuentran en forma neutralizada.
- 15
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 **caracterizado por que** todas las funciones ácido presentes en los monómeros se encuentran en la forma de ácido de ácido libre, durante la polimerización.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa comprendida en el intervalo de 1,7 a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa.
- 25
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el porcentaje molar de los monómeros que tienen una o varias función(es) ácido débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados que tienen una función ácido es al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, muy preferentemente al menos un 80 %.
- 30
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** todos los monómeros utilizados son monómeros que tienen al menos una insaturación etilénica.
- 35
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el monómero que contiene al menos una función ácido débil, en forma de ácido libre, se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido fumárico, prefiriéndose el ácido acrílico.
- 40
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo con al menos un monómero neutro seleccionado entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilformamida, acetato de vinilo, diacetonaacrilamida, N-isopropil acrilamida, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil) etil] propenamida, acrilato de (2-hidroxietilo), acrilato de (2,3-dihidroxi-propilo), metacrilato de metilo, metacrilato de (2-hidroxietilo), metacrilato de (2,3-dihidroxi propilo) y vinilpirrolidona.
- 45
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** todos los monómeros utilizados que tienen al menos una función ácida son monómeros que tienen una o varias funciones ácido débil.
- 50
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo con una mezcla de monómeros de ácido acrílico/acrilamida, con un índice de neutralización de las funciones de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3.
- 55
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo con al menos un monómero que tiene una o varias funciones ácido fuerte.
- 60
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado por que** la polimerización se realiza con un porcentaje molar de monómeros que tienen una o varias funciones ácido fuerte con respecto al conjunto de monómeros utilizados de menos del 50 %, y preferentemente de menos del 30 %.
- 65
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 **caracterizado por que** le monómero que tiene una o varias funciones ácido fuerte, en forma de ácido libre, se selecciona entre los ácidos acrilamidoalquilsulfónico como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico.
- 60
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, 11 o 12 **caracterizado por que** la polimerización se realiza con una mezcla de monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico/ácido acrílico o una mezcla de monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico/ácido acrílico/acrilamida, con un índice de neutralización de las funciones de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3.
- 65
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la fase acuosa contiene al menos un monómero que tiene el papel de agente de ramificación, de forma que la polimerización lleva a

un polímero reticulado.

- 5 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 **caracterizado por que** el agente de ramificación se selecciona entre metilbisacrilamida (MBA), diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetacrilato, trietilamina, formaldehído, glioxal, éteres de glicidilo como el etilenglicol diglicidil éter, los epoxis y sus mezclas.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la reacción de polimerización se realiza en presencia de un agente emulsionante de agua en aceite.
- 15 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** se realiza una etapa de neutralización de al menos una parte de las funciones ácido libre presentes en el polímero, después de la polimerización.
- 20 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** utiliza un agente de transferencia seleccionado entre metanol, alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, metalosulfonato de sodio, y sus mezclas.
- 25 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** comprende las etapas siguientes:
- a) disponer una solución acuosa del o de los monómeros seleccionados, denominada fase acuosa,
  - b) emulsionar dicha solución acuosa en una fase no miscible con agua, denominada fase aceite,
  - c) realizar la reacción de polimerización.
- 30 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 **caracterizado por que** la relación en masa entre la fase acuosa y la fase oleosa es de 50/50 a 90/10.
- 35 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 o 21 **caracterizado por que** la fase oleosa se compone de un aceite mineral que contiene hidrocarburos saturados de tipo parafínico, isoparafínico, cicloparafínico, naftálico, que tiene a temperatura ambiente, una densidad entre 0,7 y 0,9; de un aceite vegetal; de un aceite sintético como el polideceno hidrogenado o poliisobuteno hidrogenado; uno o varios ésteres tales como estearato de octilo u oleato de butilo; de un aceite vegetal como el escualano de origen vegetal, o una mezcla de varios de estos aceites.
- 40 23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 22 **caracterizado por que** la fase oleosa donde se emulsiona la fase acuosa contiene un agente emulsionante de agua en aceite.
- 45 24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 23, la reacción de polimerización de la etapa c) se ceba mediante la introducción en la emulsión formada en la etapa b) de un iniciador de radicales libres.
- 50 25. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** después de la polimerización, se introducen uno o varios agentes emulsionantes de aceite en agua.
- 55 26. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 25 **caracterizado por que** después de la reacción de polimerización, la emulsión obtenida se diluye o se concentra.
- 60 27. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 26 **caracterizado por que**, después de la reacción de polimerización, se realiza una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácido libre presentes en el polímero.
- 65 28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27 **caracterizado por que** la etapa de neutralización lleva a un porcentaje de funciones ácido neutralizadas con respecto a la totalidad de las funciones ácido presentes en el polímero comprendida entre 30 y 100 %.
29. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 28 **caracterizado por que** incluye, después de la polimerización, una etapa de aislamiento posterior a cuya finalización el polímero se encuentra en forma de un polvo.
30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29 **caracterizado por que** la etapa de aislamiento se selecciona entre las técnicas de precipitación, de destilación azeotrópica y secado por atomización y pulverización.
31. Polímero obtenido mediante el procedimiento que se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 30.
32. Polímero de acuerdo con la reivindicación 31, donde como máximo, un 20 % de las funciones ácido presentes están en forma neutralizada, preferentemente como máximo un 10 %, de manera aún más preferida como máximo un 5 %, y con preferencia como máximo un 2 %.

## ES 2 615 350 T3

33. Polímero de acuerdo con la reivindicación 31 que comprende un porcentaje de funciones ácido neutralizadas con respecto a la totalidad de las funciones ácido presentes en el polímero comprendida entre 30 y 100 %, debido a la neutralización posterior de las funciones ácido, por aplicación de un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18.
- 5 34. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 33 caracterizado por que está ramificado o reticulado.
35. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 34 caracterizado por que es hidrosoluble o se hincha con agua.
- 10 36. Emulsión inversa de agua en aceite que comprende el polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 35.
37. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 35 caracterizado por que está en forma de un polvo, debido a una etapa de aislamiento posterior, por aplicación de un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29 o 30.