

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 809**

51 Int. Cl.:

C08F 220/56 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2016 E 16156433 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3059267**

54 Título: **Procedimiento de producción de poliacrilamidas estabilizadas**

30 Prioridad:

20.02.2015 EP 15155999

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

19.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LANGLOTZ, BJÖRN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 659 809 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 producción de poliacrilamidas estabilizadas

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para preparar una composición que comprende al menos un polímero de acrilamida P y al menos un estabilizante St, en el cual el polímero de acrilamida P se obtiene en forma de un gel de polímero y el gel de polímero de acrilamida que tiene un contenido de agua de al menos 30 % en peso, en base a la totalidad del gel de polímero, es tratado con una solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St seleccionado del grupo que consiste en compuestos de azufre, óxidos de N, compuestos nitroso-orgánicos, compuestos hidroxilo aromáticos y cetonas.

Los copolímeros de homopoliacrilamida de alto peso molecular y poliacrilamida hidrosoluble, por ejemplo, copolímeros de acrilamida-ácido acrílico, son conocidos en teoría. Se usan en muchos campos de la industria, por ejemplo, como espesantes, floculantes, endurecedores para papel, para producción de petróleo o para aplicaciones en minería.

Adicionalmente se sabe que los copolímeros hidrosolubles de poli(met)acrilamida o de poli(met)acrilamida espesantes pueden usarse para producción terciaria de petróleo, especialmente en lo que se llama inundación por polímeros. Por ejemplo, es posible usar copolímeros de (met)acrilamida, ácido acrílico y/o monómeros sulfonofuncionales tales como ATBS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico, $H_2C=CH-CO-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3H$). Adicionalmente se conoce el uso de los llamados copolímeros de (met)acrilamida de asociación hidrófuga en el sector de producción de petróleo, especialmente para producción terciaria de petróleo (recuperación mejorada de petróleo, EOR). Estos copolímeros de asociación hidrófuga se describen, por ejemplo, en la publicación WO 2010/133527. Los detalles del uso de copolímeros de asociación hidrófuga para producción terciaria de petróleo se describen, por ejemplo, en el artículo de reseña de Taylor, K.C. y Nasr-El-Din, H.A. en J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

La inundación por polímeros incluye forzar soluciones acuosas de polímero a través de un pozo de inyección hacia una formación petrolífera subterránea. Estas soluciones de polímero fluyen a través de cavidades finas en la formación, en la dirección del pozo de producción. Al hacer esto, las soluciones de polímero fuerzan el petróleo, y posiblemente el agua de formación, en la dirección del pozo de producción de manera tal que se produce una mezcla de petróleo y agua por el pozo de producción. El uso de soluciones poliméricas viscosas, acuosas antes que de agua tiene la ventaja de que la solución polimérica normalmente fluye a través de la formación de manera más homogénea que el agua y, como resultado, se moviliza más petróleo que cuando se usa agua sola. Los procedimientos de inundación por polímeros se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO 2012/069478 y WO 2015/024865 A1.

Los polímeros de acrilamida usados en la inundación por polímeros tienen normalmente un alto peso molecular requerido para lograr la acción espesante deseada. De manera típica, el peso molecular (M_w) es al menos de 10^6 (1 millón) g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 30 millones g/mol. Incluso una menor degradación del polímero reduce notablemente el peso molecular en los polímeros de tan alto peso molecular.

Esto generalmente reduce de manera significativa la viscosidad de la solución del polímero, lo cual es extremadamente indeseable para el uso en producción petrolera terciaria (EOR).

El uso de polímeros de acrilamida en sitios de inundación por polímeros plantea altas exigencias a la estabilidad de los polímeros. La inundación por polímeros normalmente incluye bombear soluciones poliméricas acuosas a través de la formación rocosa subterránea durante un período de varios meses hasta varios años. La temperatura de depósito de los depósitos petrolíferos es normalmente superior a temperatura ambiente, por ejemplo, de 30 °C a 120 °C.

Una causa de la degradación química de los polímeros puede ser la presencia de oxígeno en la solución polimérica. Las soluciones poliméricas se producen normalmente en el campo petrolífero disolviendo polvos poliméricos sólidos en instalaciones de disolución adecuadas, durante lo cual se hacen intentos para excluir oxígeno, por ejemplo, trabajando bajo gas protector (por ejemplo, N_2) y/o usando barredor es de radicales libres (por ejemplo, bisulfito de sodio o hidrazina) y reactivos de sacrificio.

En vista de las grandes cantidades de solución polimérica que se necesitan en la inundación por polímeros, la producción de la solución polimérica bajo gas protector es inconveniente y costosa. Para asegurar la estabilidad de los polímeros de acrilamida a temperatura elevada y durante un largo período de tiempo, normalmente es necesario, por lo tanto, adicionar diversos estabilizantes para contrarrestar la influencia dañina de la luz, el oxígeno y el calor. Más particularmente, se usan barredores de oxígeno, barredores de radicales libres (por ejemplo, tiourea, mercaptobenzotiazol (MBT) o tiocianato de sodio ($NaSCN$)), reactivos de sacrificio (por ejemplo, alcoholes tales como 2-propanol, isopropanol), precipitantes y agentes formadores de complejos. Los diversos estabilizantes usados comúnmente en producción terciaria de petróleo se describen, por ejemplo, en la publicación WO 2010/133258.

La publicación WO 2015/024865 A1 describe estabilizantes para polímeros de acrilamida, especialmente derivados de piperidina estéricamente impedidos.

5 Los estabilizantes de este tipo pueden adicionarse por parte del usuario al disolver los polímeros sólidos. Sin embargo, muchos usuarios prefieren el uso de composiciones listas para usar que comprenden el polímero de acrilamida y de estabilizantes, porque esto reduce la complejidad al usar. La producción de composiciones de poliacrilamidas y copolímeros de poliacrilamida que ya comprenden uno o más estabilizantes puede efectuarse de diversas maneras.

10 La publicación JP 74027659 B describe la preparación de poliacrilamidas mediante polimerización de acrilamida en solución acuosa, en cuyo caso se adiciona un estabilizante a solución acuosa después de la polimerización. A continuación, se precipitan juntos el polímero y el estabilizante de la solución acuosa por medio de precipitantes adecuados y se secan.

La publicación WO 2015/158517 A1 describe un procedimiento de polimerización por radicales libres para preparar polímeros de acrilamida en la presencia de un estabilizante para impedir la degradación del polímero mediante oxígeno molecular.

15 La publicación US 2014/0080914 A1 se dirige a soluciones acuosas, estabilizadas de acrilamida (soluciones monoméricas) que comprenden acrilamida, 2 a 100 mg de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo y 0,2 a 2,0 mg de iones manganeso, cada uno en base a 1 kg de acrilamida. Dicha solución acuosa de acrilamida debe tener una calidad favorable y alta estabilidad con polimerización suprimida de acrilamida. El estabilizante puede adicionarse al polímero de acrilamida mediante adición a una solución acuosa.

20 La publicación DE 22 56 115 se refiere a un procedimiento para estabilizar homopolímeros o copolímeros de acrilamida frente a la degradación en solución acuosa, en la cual se menciona la adición de un fungicida, por ejemplo, triclorofenol, pentaclorofenol, 8-oxiquinolona, salicil-anilida o etilen-bis-ditiocarbamato.

25 La preparación puede efectuarse tratando pellas de polímero de acrilamida con una solución de los estabilizantes. Este procedimiento tiene el inconveniente de que el estabilizante ha sido aplicado sólo superficialmente. Durante el transporte de las pellas de polímero, la superficie puede erosionarse. Las fracciones finas que tienen un alto contenido de estabilizante normalmente se recogen en el fondo del recipiente de transporte, mientras que el material de polímero grueso de arriba tiene déficit de estabilizante.

También es posible disolver el polímero y el estabilizante en agua y precipitar una mezcla de polímero y estabilizante, pero esto incluye un paso procedimental adicional y complejo.

30 También hay técnicas en las cuales se adiciona un estabilizante tempranamente, en el transcurso de la preparación de las poliacrilamidas, por ejemplo, mediante el procedimiento de polimerización en gel.

35 La publicación US 5,296,577 describe un procedimiento para preparar acrilamidas mediante polimerización por radicales libres de acrilamida y opcionalmente de otros comonomeros en medio acuoso, en presencia de iniciadores azoicos y al menos 0,1 % en peso del estabilizante 2-mercaptobenzotiazol o una sal del mismo a un pH de al menos 6 dentro de un intervalo de temperatura de 5 a 100°C, en condiciones adiabáticas.

40 La publicación DE 30 21 767 A1 describe un procedimiento para preparar poliacrilamidas de alto peso molecular mediante polimerización por radicales libres en un medio acuoso, en el cual la polimerización se realiza en presencia de 2-mercaptobenzimidazol. La polimerización puede llevarse a cabo dentro del intervalo de temperaturas de 0 °C a 100 °C. En el procedimiento descrito a manera de ejemplo, en un primer paso se lleva a cabo la reacción de polimerización, seguido por la adición del estabilizante 2-mercaptobenzimidazol y luego amasando durante 3 horas a 65 °C, en cuyo caso ocurre una hidrólisis parcial.

45 Ahora se ha encontrado que, sorprendentemente, puede lograrse una estabilización ventajosa de soluciones de polímero de acrilamida, por ejemplo, para usar en inundación por polímeros, cuando el gel del polímero que se obtiene después de la polimerización en gel de los monómeros (met)acrílicos, preferiblemente sin secado previo, es tratado con el estabilizante o con una solución acuosa estabilizante. En este caso, es posible ventajosamente mantener la alta viscosidad de las soluciones de polímero de acrilamida que se necesita para la inundación por polímeros a elevada temperatura (alrededor de 80 °C) y durante un largo período (especialmente durante varias semanas).

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición que comprende al menos un polímero de acrilamida T y al menos un estabilizante St, que comprende los siguientes pasos:

55 a) proporcionar una solución monomérica acuosa MS que comprende 20 % a 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los componentes de la solución monomérica acuosa MS, de al menos un monómero etilénicamente insaturado, al menos un monómero que es (met)acrilamida, al menos un iniciador I para la polimerización por radicales libres, preferiblemente al menos un iniciador térmico para la polimerización por radicales libres y al menos un disolvente So que comprende al menos 50 % en peso, en base a la totalidad del disolvente So, de agua;

b) polimerizar la solución monomérica acuosa MS, preferiblemente en condiciones esencialmente adiabáticas, en una polimerización en gel para obtener el polímero de acrilamida P en forma de un gel de polímero;

5 c) tratar el gel de polímero que tiene un contenido de agua en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, en base a la totalidad del gel de polímero, con una solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St, en cuyo caso el estabilizante St es al menos un compuesto mercapto que se selecciona del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol y sales del mismo;

d) opcionalmente secar el gel de polímero del paso del paso c).

10 Mediante el procedimiento de la invención, es posible obtener polímeros de acrilamida P que tienen una estabilidad mejorada ante la degradación por radicales libres (estabilidad de almacenamiento) en comparación con la técnica anterior. Los polímeros de acrilamida P que se obtienen mediante el procedimiento de la invención tienen sorprendentemente las siguientes ventajas adicionales, en comparación con la técnica anterior:

- mejor capacidad de filtrarse (por ejemplo, proporción de filtración por Millipore, MPFR) de los polímeros de acrilamida P;

-disminución en las fracciones de gel insolubles en los polímeros de acrilamida P;

15 -incremento en la viscosidad de la solución polimérica resultante de los polímeros de acrilamida P.

20 El procedimiento de la invención para producir una composición que comprende al menos un polímero de acrilamida P y al menos un estabilizante St comprende la polimerización por radicales libres de la solución monomérica acuosa MS mediante un procedimiento de polimerización en gel. En este procedimiento, los monómeros se usan en una concentración comparativamente alta en solución acuosa, más precisamente, de manera típica, desde 20 % hasta 45 % en peso. Debido a la alta concentración, la mezcla no permanece líquida en el transcurso de la polimerización, sino que se vuelve un gel de polímero sólido, que contiene agua. Revolver la mezcla en el transcurso de la polimerización no es posible, por supuesto, debido a la alta viscosidad. El gel de polímero puede triturarse y secarse después de la polimerización. En este procedimiento, los adyuvantes y aditivos adicionados permanecen necesariamente en la preparación de polímero.

25 Un gel de polímero en el contexto de la presente invención significa una composición que comprende polímero y al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, en base a la totalidad del gel del polímero, de agua, donde el polímero y el agua forman una fase homogénea.

30 Un gel de polímero en el contexto de la presente invención significa particularmente una composición que comprende un polímero y en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, en base a la totalidad del gel de polímero, de agua, donde el polímero y el agua forman una fase homogénea.

La composición producida con la ayuda del procedimiento de la invención puede, de acuerdo con la presencia y la naturaleza del paso d) de secado opcional, comprenden 1 % a 80 % en peso, preferiblemente 5 % a 50 % en peso, de agua y opcionalmente uno de los disolventes homogéneamente miscibles con agua que se describe más adelante.

35 En una forma de realización de la invención, la composición producida con la ayuda del procedimiento de la invención puede ser una composición de polímero secada, por ejemplo, en la forma de polvo o de pellas, que comprende (preferiblemente que consiste en) los siguientes componentes:

70 % a 99,8 % en peso, preferiblemente 83 % a 98,8 % en peso, más preferiblemente 87 % a 94,5 % en peso, en base a la totalidad de la composición, de un polímero de acrilamida P que se describe más adelante;

40 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, más preferiblemente 0,25 a 1 % en peso, en base a la totalidad de la composición, de al menos un estabilizante St que se describe más adelante; y

0,1 % a 20 % en peso, preferiblemente 1 % a 15 % en peso, más preferiblemente 5 % a 12 % en peso, en base a la totalidad de la composición, de agua.

45 En una forma de realización de la invención, la composición producida con la ayuda del procedimiento de la invención puede ser un gel de polímero o un gel de polímero parcialmente secado, que comprende (que consiste preferiblemente en) los siguientes componentes:

20 % a 70 % en peso, preferiblemente 30 % a 50 % en peso, más preferiblemente 30 % a 40 % en peso, en base a la totalidad de la composición, del polímero de acrilamida P que se describe más adelante;

50 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, más preferiblemente 0,25 a 1 % en peso, en base a la totalidad de la composición, de al menos un estabilizante St que se describe más adelante; y

29,9 % a 79,9 % en peso, preferiblemente 48,8 % a 69,8 % en peso, más preferiblemente 55,5 % a 69,5 % en peso, en base a la totalidad de la composición, de agua.

5 La composición, así como también el estabilizante St, pueden comprender normalmente uno o más aditivos adicionales, por ejemplo, que se seleccionan de iniciadores, agentes de separación u otros aditivos estándar. De manera típica, los otros aditivos, si están presentes, se presentan en una cantidad de 0,01 a 150 000 ppm.

Polímero de acrilamida P y monómeros en la solución monomérica MS

10 Un polímero de acrilamida en el contexto de la presente invención es un polímero (homopolímero o copolímero) que comprende al menos un monómero de (met)acrilamida. En el contexto de la presente solicitud, la notación "(met)acrilamida" abarca acrilamida y/o metacrilamida. Más particularmente, "polímero de acrilamida" o "polímero de acrilamida P" en el contexto de la presente invención se refiere a un polímero que comprende al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de manera especialmente preferible más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P. En el contexto de la presente invención, un polímero que comprende un monómero significa un polímero que comprende una unidad monomérica (en forma polimerizado en la cadena de polímero) en base a dicho monómero. La persona versada en la técnica estará consciente de que esta redacción en el contexto de la invención no describe una parte de monómero residual no reaccionado.

En una forma de realización de la invención, el polímero de acrilamida P preparado puede ser un homopolímero que consiste esencialmente en (met)acrilamida.

20 Adicionalmente, el polímero de acrilamida P usado puede ser un copolímero que comprende (o que consiste en) (met)acrilamida y al menos otro monómero, más particularmente el polímero de acrilamida P es un copolímero que, así como (met)acrilamida, comprende un monómero aniónico (monómero ácido) como otro monómero, seleccionado especialmente de ácido acrílico, ácido vinilosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico las sales respectivas. Otros monómeros usados pueden ser también dimetilacrilamida o monómeros que comprenden grupos catiónicos.

25 En una forma preferida de realización el polímero de acrilamida P es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (monómero (b)). Más particularmente, el polímero de acrilamida P es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado (b). Preferiblemente, el copolímero de acrilamida P comprende (met)acrilamida y al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2) que comprende al menos un grupo ácido que se selecciona de -COOH, -SO₃H y -PO₃H₂ y sales de los mismos. De manera especialmente preferible, el polímero de acrilamida P es un copolímero que comprende (o consiste esencialmente en) (met)acrilamida y ácido acrílico, ATBS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico, H₂C=CH-CONH-C(CH₃)₂-CH₂-SO₃H) y/o las sales respectivas.

35 La expresión "monómero hidrófilo" en el contexto de esta invención significa que los monómeros correspondientes, por ejemplo, los monómeros (b) que se describen más adelante, deben ser solubles en la solución acuosa que va a usarse para la polimerización, es decir una solución acuosa que comprende 20 % a 45 % en peso de monómeros, a la concentración de uso deseada. Por lo tanto, no es absolutamente necesario que los monómeros hidrófilos se usen para hacer miscibles con agua sin interrupción; en lugar de esto, es suficiente cuando satisfacen los requisitos mínimos mencionados. En general, la solubilidad de los monómeros hidrófilos a temperatura ambiente debe ser de al menos 50 g/L, preferiblemente de al menos 100 g/L y más preferiblemente de al menos 150 g/L.

40 En una forma preferida de realización, el polímero de acrilamida P de la composición que se obtiene mediante el procedimiento de la invención tiene un peso molecular promedio de peso M_w de al menos 1*10⁶ g/mol, preferiblemente desde 1*10⁶ g/mol hasta 30*10⁶ g/mol, normalmente alrededor de 10-20*10⁶ g/mol.

45 Preferiblemente, el polímero de acrilamida P de la composición que se obtiene mediante el procedimiento de la invención tiene una anionicidad en el intervalo de 10 % a 60 %, preferiblemente de 20 % a 40 %, más preferiblemente de 20 % a 35 %. Se entiende que anionicidad significa la fracción molar de los monómeros que comprenden grupos ácidos en base a la cantidad total de polímero de acrilamida P.

El procedimiento de la invención comprende, en el paso a), proporcionar una solución monomérica acuosa MS que comprende 20 % a 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los componentes de la solución monomérica acuosa MS, de al menos un monómero etilénicamente insaturado, al menos un monómero que es (met)acrilamida.

50 Preferiblemente, la solución monomérica MS puede comprender, además de (met)acrilamida, al menos uno de los siguientes monómeros:

(a) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófuga (monomer (a));

(b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (monomer (b)); seleccionado de

(b1) monómeros no cargados, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b1), especialmente seleccionados del grupo de N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida;

(b2) monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b2), que comprenden preferiblemente al menos un grupo ácido seleccionado de -COOH, -SO₃H y -PO₃H₂ o sales de los mismos;

5 (b3) monómeros catiónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b3), que comprenden preferiblemente grupos amonio; por ejemplo, derivados de amonio de N-(ω -aminoalquil)(met)acrilamidas o ω -aminoalquil(met)acrilatos, por ejemplo, cloruro de 3-trimetilamoniopropilacrilamida (DIMAPAQUAT), cloruro de 2-trimetilamonioetil metacrilato (MADAME-QUAT) y dimetilaminoetil-acrilato cuaternizado (H₂C=CH-CO-OCH₂CH₂N(CH₃)₃⁺ Cl), (DMA3Q); y

10 (b4) monómeros hidrófilos, monoetilénicamente insaturados (b4) que comprenden preferiblemente grupos hidroxilo y/o éter, por ejemplo, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, alcohol alílico, hidroxivinil-etil-éter, hidroxivinil-propil-éter o hidroxivinil-butil-éter;

15 (c) al menos un monómero hidrófugo, monoetilénicamente insaturado (monómero (c)), especialmente seleccionados de N-alquil- y N,N'-dialquil(met)acrilamidas, donde el número de átomos de carbono en el residuo de alquilo conjuntamente es de al menos 3, preferiblemente de al menos 4, por ejemplo, N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida o N-bencil(met)acrilamida.

En una forma preferida de realización, la fracción de (met)acrilamida en la solución monomérica MS es de al menos 10 % en peso, preferiblemente de al menos 15 % en peso y de manera especialmente preferible más de 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P.

20 En una forma preferida de realización, la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros:

30 % a 100 % en peso, preferiblemente 45 a 75 % en peso, de (met)acrilamida;

0 % a 70 % en peso, preferiblemente 1 % a 55 % en peso, de al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2);

25 0 % a 70 % en peso, preferiblemente 1 % a 55 % en peso, de al menos un monómero catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b3);

0 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado distinto de (met)acrilamida y los monómeros (b2) y (b3);

30 donde las cantidades son cada una en base a las cantidades totales de todos los monómeros en la solución monomérica MS. En una forma preferida de realización, un a total de los monómeros antes mencionados es de 100 % en peso.

En una forma preferida de realización, la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros:

60 % a 75 % en peso de (met)acrilamida;

35 25 % a 40 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b) seleccionado de monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b2) y monómeros catiónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b3),

donde las cantidades son cada una en base a las cantidades totales de todos los monómeros en la solución monomérica MS. En una forma preferida de realización, la suma total de los monómeros antes mencionados es de 100 % en peso.

En una forma preferida de realización, la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros:

40 30 % a 100 % en peso, preferiblemente 30 % a 99,7 % en peso, de (met)acrilamida;

0 % a 15 % en peso, preferiblemente 0,1 % a 15 % en peso, de al menos de un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófuga (a);

0 % a 70 % en peso, preferiblemente 0,1 % a 50 % en peso, de manera especialmente preferible 10 % a 50 % en peso, de al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2);

45 0 % a 70 % en peso, preferiblemente 0,1 % a 50 % en peso, de manera especialmente preferible 10 % a 50 % en peso, de al menos un monómero catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b3);

0 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado distinto de la (met)acrilamida y los monómeros (a), (b2) y (b3);

donde las cantidades son cada una en base a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero, o en la solución monomérica MS, y con la condición de que la suma total de los monómeros mencionados sea de 100 % en peso.

Los monómeros (a), (b1), (b2), (b3), (b4) y (c) se describen detalladamente más adelante.

- 5 El polímero de acrilamida P puede comprender especialmente copolímeros de acrilamida de asociación hidrófuga, tal como se describe en las publicaciones WO 2010/133527 y WO 2012/069478. Adicionalmente, también es posible usar copolímeros de acrilamida que comprenden grupos catiónicos tal como se describe en la publicación US 7,700,702.

Monómero (a):

- 10 Los monómeros monoetilénicamente insaturados, de asociación hidrófuga (a) (también denominados monómeros anfífilicos (a)) son monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo hidrófugo, preferiblemente terminal. Los monómeros de este tipo sirven para impartir propiedades de asociación hidrófuga al polímero de acrilamida P o al copolímero de acrilamida P.

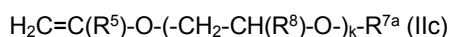
- 15 Los expertos en la técnica entienden que "copolímeros de asociación hidrófuga" significan copolímeros hidrosolubles que, además de unidades hidrofílicas (en una cantidad suficiente para asegurar solubilidad en agua), tienen grupos hidrófugos colgantes o terminales. En solución acuosa, los grupos hidrófugos pueden asociarse entre sí. Debido a esta interacción asociativa, la viscosidad de la solución acuosa del polímero se incrementa en comparación con un polímero equivalente que simplemente no tiene grupos asociativos.

- 20 Monómeros (a) adecuados tienen especialmente la fórmula general $H_2C=C(R^5)-R^6-R^7$ (IIa) en la cual R^5 es H o metilo, R^6 es un grupo hidrófilo de enlace y R^7 un grupo hidrófugo terminal. En otra forma de realización, el monómero (a) 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 son definidos tal como se indica, y R^8 es un grupo hidrófilo.

- 25 El grupo hidrófilo de enlace R^6 puede ser un grupo que comprende unidades de óxido de alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende 5 a 50 unidades de óxido de alquileo, unido al grupo $H_2C=C(R^5)$ de una manera adecuada, por ejemplo, mediante un enlace sencillo o un grupo de enlace adecuado, donde al menos 70 % molar, preferiblemente al menos 90 % molar, de las unidades de óxido de alquileo son unidades de óxido de etileno. Además, puede ser un grupo que comprende grupos de amonio cuaternario.

- 30 En una forma de realización de la invención, el grupo hidrófugo R^7 comprende residuos R^{7a} de hidrocarbilo de C_{8-40} , alifáticos y/o aromáticos, de cadena recta o ramificada, preferiblemente residuos de hidrocarbilo de C_{12-32} . En otra forma de realización, el grupo hidrófugo R^7 puede ser un grupo R^{7b} que comprende unidades de óxido de alquileo que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente al menos 4 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención, los monómeros (a) son monómeros de la fórmula general



o

- 35 $H_2C=C(R^5)-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-R^{7a} \text{ (IIId)}$.

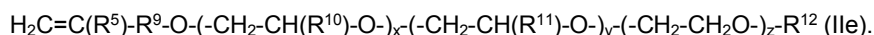
En las fórmulas (IIc) y (IIId), R^5 se define tal como se indicado antes, y los grupos $-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-$ y $-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k$ son grupos específicos de enlace R^6 , es decir que (IIc) es un éter de vinilo y (IIId) es un éster de acrílico.

- 40 La cantidad de unidades de óxido de alquileo k es un número de 10 a 80, preferiblemente 12 a 60, más preferiblemente 15 a 50 y, por ejemplo, 20 a 40. Para una persona experta en la técnica, en el campo de los óxidos de alquileo, será claro que los valores mencionados son promedios.

- 45 Los residuos R^8 son cada uno, independientemente, H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, con la condición de que al menos 70 % molar de los residuos R^8 se han H. Preferiblemente, al menos 80 % molar de los residuos R^8 son H, más preferiblemente al menos 90 % molar, y son, de la manera más preferible, exclusivamente H. Dicho bloque es, por lo tanto, un bloque de polioxietileno que también puede tener opcionalmente ciertas fracciones de unidades de óxido de propileno y/o de óxido de butileno, preferiblemente un bloque puro de polioxietileno.

- 50 R^{7a} es un residuo de hidrocarburo de cadena recta o ramificada, alifático y/o aromático, que tiene 8 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 32 átomos de carbono. En una forma de realización, comprende grupos de hidrocarbilo alifático que tienen 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de dichos grupos incluyen grupos n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o noctadecilo. En otra forma de realización, comprende grupos aromáticos, especialmente residuos de fenilo sustituidos, especialmente grupos de distirilfenilo y/o grupos de tristirilfenilo.

En otra forma de realización de la invención, los monómeros (a) son monómeros de la fórmula general



5 En los monómeros (a) de la fórmula (Ile), un grupo etilénico $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)$ - se une mediante un grupo $-\text{R}^9\text{-O}$ de enlace divalente a un residuo de polioalquileno que tienen estructura de bloque, donde los bloques de $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{10})\text{-O-})_x$ -, $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{11})\text{-O-})_y$ y opcionalmente $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_z\text{-R}^{12}$ están dispuestos en la secuencia mostrada en la fórmula (Ile). La transición entre los dos bloques puede ser abrupta o también continua.

En la fórmula (Ile), R^5 es tal como ya se ha definido, es decir que R^5 es H o un grupo metilo.

10 R^9 es un enlace sencillo o un grupo de enlace divalente que se selecciona del grupo que consiste en $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ -[grupo R^{9a}], $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ -[grupo R^{9b}] y $-\text{C}(\text{O})\text{-O}(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ - [grupo R^{9c}]. En cada una de dichas fórmulas, n es un número natural de 1 a 6, n' y n" son cada uno un número natural de 2 a 6. En otras palabras, el grupo de enlace comprende grupos hidrocarbilo alifático, de cadena recta o ramificada, que tienen 1 a 6 átomos de carbono, enlazados directamente al grupo etilénico $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)$ - por medio de un grupo éter $-\text{O}$ - o por medio de un grupo éster $-\text{C}(\text{O})\text{-O}$ -. Preferiblemente, los grupos $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ -, $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ - y $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ - son grupos hidrocarbilo alifáticos lineales.

15 Preferiblemente, el grupo R^{9a} es un grupo seleccionado de $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ - y $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, más preferiblemente un grupo metileno $-\text{CH}_2$ -.

Preferiblemente, el grupo R^{9b} es un grupo seleccionado de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ -, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - y $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, más preferiblemente $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -.

20 Preferiblemente, el grupo R^{9c} es un grupo seleccionado de $-\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ -, $-\text{C}(\text{O})\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - y $-\text{C}(\text{O})\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, más preferiblemente $-\text{C}(\text{O})\text{-OCH}_2\text{-CH}_2$ - y $-\text{C}(\text{O})\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - y de la manera más preferible $-\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ -.

Más preferiblemente, el grupo R^9 es un grupo R^{9b} , de la manera más preferible $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -.

25 En el bloque $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{10})\text{-O-})_x$, los residuos R^{10} son cada uno independientemente H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, con la condición de que al menos 70 % molar de los residuos R^{10} se han H. Preferiblemente, al menos 80 % molar de los residuos R^{10} son H, más preferiblemente al menos 90 % molar, y son de la manera más preferible exclusivamente H. Dicho bloque es, por lo tanto, un bloque de polioxitileno que opcionalmente también puede tener ciertas fracciones de unidades de óxido de propileno y/o unidades de óxido de butileno, preferiblemente un bloque puro de polioxitileno.

30 La cantidad de unidades de óxido de alquileno x es un número de 10 a 50, preferiblemente 12 a 40, más preferiblemente 15 a 35, incluso más preferiblemente 20 a 30 y, por ejemplo, alrededor de 22 a 25. Para una persona versada en la técnica, en el campo de los poli(óxidos de alquileno), es claro que los números mencionados son promedios de distribuciones.

35 En el segundo bloque $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{11})\text{-O-})_y$, los residuos R^{11} son cada uno independientemente residuos de carbonilo de al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo, 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono. Este puede ser un residuo hidrocarbilo alifático y/o aromático, lineal o ramificado. Se da preferencia a residuos alifáticos.

Ejemplos de residuos R^{11} adecuados incluyen etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo o n-decilo, y también fenilo. Ejemplos de residuos preferidos incluyen etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y se da preferencia particular a residuos etilo y/o n-propilo. Por lo tanto, el bloque $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{11})\text{-O-})_y$ es un bloque que consiste en unidades de óxido de alquileno que tienen al menos 4 átomos de carbono.

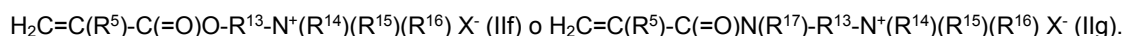
40 La cantidad de unidades de óxido de alquileno y es un número de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 25.

45 En la fórmula (Ile), z es un número de 0 a 5, por ejemplo, 1 a 4, es decir que el bloque terminal de unidades de óxido de etileno se encuentra presente, por lo tanto, de manera simplemente opcional. En una forma preferida de realización de la invención, puede usarse una mezcla de al menos dos monómeros (a) de la fórmula (Ile), en cuyo caso los residuos R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y los índices x e y son iguales en cada caso el, solamente en uno de los monómeros $z = 0$ mientras que $z > 0$ en el otro, preferiblemente de 1 a 4.

El residuo R^{12} es H o preferiblemente un residuo hidrocarbilo alifático que tiene 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10 y más preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente, R^{12} es H, metilo o etilo, más preferiblemente H o metilo y de la manera más preferible H.

50 Los monómeros de asociación hidrófuga (a) de las fórmulas (IIc), (II d) y (Ile), los copolímeros de acrilamida que comprenden estos monómeros y la preparación de los mismos se conocen en teoría por aquellos versados en la técnica, por ejemplo, por las publicaciones WO 2010/133527 y WO 2012/069478.

En otra forma de realización, el monómero asociativo (a) es un monómero catiónicos de la fórmula general



En las fórmulas (IIf) y (IIg), R^5 es tal como se ha definido antes.

5 R^{13} es un residuo de alquileo, especialmente un residuo de 1, ω -alquileo que tienen 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y especialmente 2 o 3 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Se da preferencia particular a $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno, independientemente, H o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente H o metilo. R^{13} es preferiblemente H y R^{14} y R^{15} son cada uno, preferiblemente, metilo. X^- es un contra-ión cargado negativamente, especialmente un ion haluro que se selecciona de F^- , Cl^- , Br^- o I^- , preferiblemente Cl^- y/o Br^- .

10 R^{16} es un grupo hidrocarbilo, alifático y/o aromático, lineal o ramificado, que tiene 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. R^{16} puede comprender especialmente residuos de hidrocarbilo alifático, que tienen 8 a 18, preferiblemente 12 a 18, átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos incluyen grupos de n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo, preferiblemente grupos de n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

15 Se da preferencia a un monómero de la fórmula general (IIg). Ejemplos de tales monómeros comprenden cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-dodecilamonio, cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-tetradecilamonio, cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-hexadecilamonio o cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-octadecilamonio o los bromuros correspondientes. Los monómeros de este tipo y los copolímeros de acrilamida que tienen tales monómeros son conocidos y se describen, por ejemplo, en la publicación US 7,700,702 B2.

20 Más preferiblemente, el polímero de acrilamida P puede ser un copolímero tal como se describe en la publicación WO 2012/069478. Preferiblemente, la solución monomérica MS comprende en calidad de monómeros:

(a) 0,1 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófuga (a), y

25 (b) 85 % a 99,9 % en peso de al menos dos monómeros diferentes monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b), donde los monómeros (b) son al menos

(b1) al menos un monómero no cargado, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b1) que se selecciona del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida y N-metilol(met)acrilamida, con la condición de que al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de modo especialmente preferible que esté presente más de 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P, de (met)acrilamida;

30 (b2) al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2) que intercambie al menos un grupo ácido que se selecciona del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sales de los mismos,

en donde las cifras indicadas, a menos que se indique de otra manera, son, cada una en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero, o en la solución monomérica MS.

35 Monómeros (b):

El copolímero de acrilamida o la solución monomérica MS puede comprender preferiblemente al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b), con la condición de que al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de modo especialmente preferible que se encuentre presente más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero, de acrilamida P o en la solución monomérica MS.

45 Preferiblemente, los monómeros hidrófilos (b) tienen grupos funcionales que se seleccionan del grupo que consiste en grupos carbonilo $>\text{C}=\text{O}$, grupos éter $-\text{O}-$, especialmente grupos de poli(óxido de etileno) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ donde n es preferiblemente un número de 1 a 200, grupos hidroxilo $-\text{OH}$, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos amonio, grupos amida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, grupos de carboxamida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ o grupos ácidos tales como grupos carboxilo $-\text{COOH}$, grupos sulfo $-\text{SO}_3\text{H}$, grupos de ácido fosfónico $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o grupos de ácido fosfórico $-\text{OP}(\text{OH})_3$. Ejemplos de grupos funcionales preferidos comprenden grupos hidroxilo $-\text{OH}$, grupos carboxilo $-\text{COOH}$, grupos sulfo $-\text{SO}_3\text{H}$, grupos carboxamida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, grupos amida $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ y grupos de poli(óxido de etileno) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ H donde n es preferiblemente un número de 1 a 200.

50 Los grupos funcionales pueden adherirse directamente al grupo etilénico, o como alternativa se enlazan por medio de uno o más grupos hidrocarbilo al grupo etilénico.

Más preferiblemente, los monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos (b) usados son miscibles con agua en cualquier proporción. Sin embargo, es suficiente para la ejecución de la invención que los monómeros (b) se han solubles en la solución monomérica MS usada para polimerización a la concentración de uso deseada. En general,

la solubilidad de los monómeros (b) en agua a temperatura ambiente debe ser de al menos 50 g/l, preferiblemente de al menos 100 g/l y más preferiblemente de al menos 150 g/l.

5 La cantidad de todos los monómeros hidrófilos (b) en el polímero de acrilamida P o en la solución monomérica MS es normalmente de 85 % a 99,9 % en peso en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero, de acrilamida P, preferiblemente 90 % a 99,8 % en peso, con la condición de que se encuentre presente al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de modo especialmente preferible más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida.

10 La cantidad de los monómeros no cargados, hidrófilos (b1) es aquí generalmente de 10 a 95 % en peso, preferiblemente de 30 a 95 % en peso, preferiblemente de 30 a 85 % en peso y más preferiblemente de 30 a 70 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros usados, con la condición de que se encuentre presente al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de modo especialmente preferible más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P.

15 Si el copolímero de acrilamida P comprende solamente monómeros (b1) sin carga y monómeros (b2) aniónicos, se ha encontrado útil pasar los monómeros (b1) sin carga que incluyen (met)acrilamida en una cantidad de 30 a 95 % en peso y los monómeros (b2) aniónicos en una cantidad de 4,9 a 69,9 % en peso, y la cantidad se basa en cada caso en la cantidad total de todos los monómeros usados. En esta forma de realización, los monómeros (b1) se usan preferiblemente en una cantidad de 30 a 80 % en peso y los monómeros (b2) aniónicos en una cantidad de 19,9 a 69,9 % en peso, y los monómeros (b1) se usan más preferiblemente en una cantidad de 40 a 70 % en peso y los monómeros (b2) aniónicos en una cantidad de 29,9 a 59,9 % en peso.

20 Si el copolímero comprende monómeros (b1) sin carga, monómeros (b2) aniónicos y monómeros (b3) catiónicos, se ha encontrado útil usar los monómeros (b1) sin carga que incluyen (met)acrilamida en una cantidad de 30 a 95 % en peso y los monómeros (b2) aniónicos y catiónicos (b3) juntos en una cantidad de 4,9 a 69,9 % en peso, con la condición de que la proporción molar (b2) / (b3) sea de 0,7 a 1,3. Preferiblemente, la proporción molar (b2) / (b3) sea de 0,8 a 1,2 y, por ejemplo, de 0,9 a 1,1. Esta medida hace posible obtener copolímeros que son particularmente insensibles a la carga de sal. En esta forma de realización, los monómeros (b1) se usan preferiblemente en una cantidad de 30 a 80 % en peso y los monómeros aniónicos y catiónicos (b2) + (b3) juntos en una cantidad de 19,9 a 69,9 % en peso, y los monómeros (b1) se usan de manera más preferible en una cantidad de 40 a 70 % en peso y los monómeros aniónicos y catiónicos (b2) + (b3) juntos en una cantidad de 29,9 a 59,9 % en peso, y la proporción molar ya mencionada debe cumplirse en cada caso.

30 Monómeros (b1):

La solución monomérica MS puede comprender normalmente, además de (met)acrilamida, al menos un monómero sin carga, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b1) que se selecciona del grupo de N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)-acrilamida, con la condición de que esté presente al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y especialmente preferiblemente más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P.

Adicionalmente, es posible usar, como monómero (b1), de manera exclusiva (met)acrilamida, en especial, acrilamida.

Monómeros (b2):

40 En una forma preferida de realización, la solución monomérica MS comprende, además de (met)acrilamida, adicionalmente al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, aniónico (b2) que comprende al menos un grupo ácido que se selecciona del grupo de -COOH, -SO₃H y -PO₃H₂ o sales de los mismos. Se da preferencia a monómeros que comprenden grupos -COOH y/o grupos -SO₃H, preferencia particular a monómeros que comprenden grupos -SO₃H. Se apreciará que también pueden incluirse las sales de los monómeros ácidos. Contraiones adecuados comprenden especialmente iones de metal alcalino, tales como Li⁺, Na⁺ o K⁺, y también iones de amonio, tales como NH₄⁺ o iones de amonio que tienen residuos orgánicos.

Ejemplos de monómeros que comprenden grupos COOH incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se da preferencia a ácido acrílico y/o sales del mismo, especialmente acrilato de sodio.

50 Ejemplos de monómeros (b2) que comprenden grupos sulfo incluyen ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico. Se da preferencia a ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y preferencia particular a ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS) o sales de los mismos.

Ejemplos de monómeros (b2) que comprenden grupos de ácido fosfónico incluyen ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o ácidos (met)acriloiloxialquilfosfónicos, preferiblemente ácido vinilofosfónico.

5 Preferiblemente, el monómero (b2) puede seleccionarse del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico, ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos y ácidos (met)acriloiloxialquilfosfónicos, más preferiblemente de ácido acrílico y/o ATBS o sales de los mismos.

10 Más preferiblemente, la solución monomérica MS comprende, como monómeros, (met)acrilamida y al menos dos otros monómeros (b2) que comprenden diferentes grupos ácidos. Más particularmente, los monómeros (b2) que comprenden grupos ácidos son un monómero que comprende el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ (por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS)) y un monómero que comprende el grupo $-\text{COOH}$ (por ejemplo, ácido acrílico).

15 Especialmente preferiblemente, la solución monomérica MS comprende al menos un monómero que se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS), ácido acrílico y las sales respectivas de los mismos, con la condición de que se encuentre presente al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y especialmente preferiblemente más de 45 % en peso de (met)acrilamida, en base a la cantidad total de todos los monómeros en el polímero de acrilamida P. De manera especialmente preferible, la solución monomérica MS comprende (met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS), ácido acrílico y/o las sales respectivas de los mismos.

20 En beneficio de la completitud, debe mencionarse que los monómeros (b1) pueden hidrolizarse en ciertas circunstancias, al menos parcialmente, en ácido (met) acrílico durante la preparación y el uso. El copolímero de acrilamidas preparados de acuerdo con la invención puede comprender, por consiguiente, unidades de ácido (met) acrílico incluso si no han sido usadas del todo unidades de ácido (met) acrílico para la síntesis. La tendencia de los monómeros (b1) a hidrolizarse se incrementa con el contenido creciente de grupos sulfo. Por consiguiente, es aconsejable la presencia de grupos sulfo en el copolímero de acrilamida usado.

Monómeros (b3):

La solución monomérica MS puede comprender opcionalmente, además de (met)acrilamida, al menos un monómero (b3) catiónico, monoetilénicamente insaturado, que tienen grupos amonio.

30 Los monómeros (b3) catiónicos adecuados comprenden especialmente monómeros que tienen grupos de amonio, especialmente derivados de amonio de N-(ω -aminoalquil)(met)acrilamidas o ω -aminoalquilo (met)acrilatos.

Más particularmente, los monómeros (b3) que tienen grupos amonio pueden ser compuestos de las fórmulas generales

35 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{8\text{P}})-\text{CO}-\text{NR}^{9\text{P}}-\text{R}^{10\text{P}}-\text{N}(\text{R}^{11\text{P}})_3^+ \text{M}^-$ (Va) y/o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{8\text{P}})-\text{COO}-\text{R}^{10\text{P}}-\text{N}(\text{R}^{11\text{P}})_3^+ \text{X}^-$ (Vb). En estas fórmulas, $\text{R}^{8\text{P}}$ es H o metilo, $\text{R}^{9\text{P}}$ es H o un grupo alquilo de C_1 a C_4 , preferiblemente H o metilo y $\text{R}^{10\text{P}}$ es un grupo alquilenos de C_1 a C_4 , preferiblemente lineal, por ejemplo, un grupo 1,2-etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o un grupo 1,3-propileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

40 Los residuos $\text{R}^{11\text{P}}$ son cada uno, independientemente, residuos de alquilo de C_1 a C_4 , preferiblemente metilo o un grupo de la fórmula general $-\text{R}^{12\text{P}}-\text{SO}_3\text{H}$ en la cual $\text{R}^{12\text{P}}$ es un grupo alquilenos de C_1 a C_4 , preferiblemente lineal, o un grupo fenilo, con la condición de que en términos generales no más de uno de los sustituyentes $\text{R}^{11\text{P}}$ sea un sustituyente que tiene grupos sulfo. Más preferiblemente, los tres sustituyentes $\text{R}^{11\text{P}}$ son grupos metilo, lo que significa que el monómero tiene un grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. M^- en la fórmula anterior es un anión monovalente, por ejemplo, Cl^- . Se apreciará que M^- también puede ser una fracción correspondiente de un anión polivalente, aunque esto no se prefiere. Ejemplos de monómeros (b3) preferidos de la fórmula general (Va) o (Vb) comprenden sales de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamidas o 2-trimetilamonioetilo (met)acrilatos, por ejemplo, los cloruros correspondientes, tales como cloruro de 3-trimetilamoniopropilacrilamida (DIMAPAQUAT) y cloruro de 2-trimetilamonioetil-metacrilato (MADAME-QUAT).

En una forma preferida de realización, la solución monomérica MS comprende al menos una (met)acrilamida y al menos una poliacrilamida modificada catiónicamente, especialmente DMA3Q, dimetilaminoetilo-acrilato cuaternizado, $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-)$, generalmente $-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{R}$ (R= alquilo de cadena larga).

50 Monómeros (b4)

La solución monomérica MS puede comprender adicionalmente otros monómeros (b4) monoetilénicamente insaturados, hidrófilos distintos de los monómeros (b1), (b2) y (b3) hidrófilos. Ejemplos de tales monómeros incluyen monómeros que comprenden grupos hidroxilo y/o éter, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, éter de hidroxivinilo-etilo éter, éter de hidroxivinilo-propilo, éter de hidroxivinilo-butilo o compuestos de la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{1\text{P}})-\text{COO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{13\text{P}})-\text{O})_b-\text{R}^{14\text{P}}$ (VIa) o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{1\text{P}})-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{13\text{P}})-\text{O})_b-$

- R^{14P} (Vlb) en las cuales R^{1P} es H o un grupo metilo y b es un número de 2 a 200, preferiblemente 2 a 100. Los residuos de R^{13P} son cada uno, independientemente, H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, con la condición de que al menos 50 % molar de los residuos R^{13P} se han H. Preferiblemente al menos 75 % molar de los residuos R^{13P} son H, más preferiblemente al menos 90 % molar, y ellos son, de la manera más preferible, exclusivamente H.
- 5 El residuo R^{14P} es H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo. Otros ejemplos de monómeros (b4) incluyen derivados de N-vinilo, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama, y también ésteres de vinilo, por ejemplo, formiato de vinilo o acetato de vinilo. Los derivados de N-vinilo pueden hidrolizarse después de la polimerización en unidades de vinilamina, y los ésteres de vinilo en unidades de alcohol vinílico.
- 10 Monómeros (c)
- Además de los monómeros antes descritos, la solución monomérica MS puede comprender otros monómeros (c) monoetilénicamente insaturados. Se apreciará que también es posible que se encuentren presentes las mezclas de una pluralidad de monómeros (c) diferentes.
- 15 Tales monómeros pueden usarse para control fino de las propiedades del polímero de acrilamida P. Si se encuentran presentes del todo, la cantidad de tales monómeros (c) opcionales puede ser hasta de 14,9 % en peso, preferiblemente hasta de 9,9 % en peso, más preferiblemente hasta de 4,9 % en peso, con base respectivamente en la cantidad total de todos los monómeros. Del modo más preferiblemente, no se encuentran presentes monómeros (c).
- 20 Los monómeros (c) pueden ser, por ejemplo, monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un carácter más hidrófugo que los monómeros (b) hidrófilos y que, por consiguiente, son sólo ligeramente hidrosolubles. En términos generales, la solubilidad de los monómeros (c) en agua a temperatura ambiente es de menos de 50 g/l, especialmente menos de 30 g/l. Ejemplos de tales monómeros incluyen N-alquil- y N,N'-dialquil(met)acrilamidas, en cuyo caso la cantidad de átomos de carbono en los residuos alquilo conjuntamente es de al menos 3, preferiblemente de al menos 4. Ejemplos de tales monómeros incluyen N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida o N-bencil(met)acrilamida.
- 25 Paso a)
- El procedimiento de la invención comprende, en el paso a), proporcionar una solución monomérica MS que comprende (met)acrilamida y opcionalmente otros monómeros (a), (b) y/o (c) descritos más adelante, al menos un iniciador I, preferiblemente un iniciador térmico para polimerización por radicales libres y al menos un disolvente So.
- 30 La solución monomérica MS tiene una concentración de monómeros en el intervalo de 20 % a 45 % en peso, preferiblemente 25 % a 40 % en peso, más preferiblemente 30 % a 40 % en peso, en base a la totalidad de solución monomérica MS. De acuerdo con la invención, la solución monomérica MS comprende, como monómero, (met)acrilamida y opcionalmente uno o más de los monómeros (a), (b) y/o (c) descritos, preferiblemente uno más de los monómeros (a) y (b), de modo especialmente preferible uno o más de los monómeros (b1), (b2) y (b3) descritos.
- 35 Preferiblemente, la solución monomérica MS comprende 2 % a 39,5 % en peso, en base a la totalidad de solución monomérica MS, de (met)acrilamida y 0,5 % a 23 % en peso, en base a la totalidad de solución monomérica MS, de uno o más de los monómeros (a) y (b) descritos.
- Las proporciones cuantitativas adecuadas de las composiciones en las soluciones monoméricas MS ya han sido descritas en detalle antes y se hace referencia explícita en este punto a dicha descripción.
- 40 Los monómeros ácidos o básicos pueden ser neutralizados total o parcialmente antes de la polimerización. Preferiblemente, el pH de la solución monomérica MS se encuentra en el intervalo de 4 a 9, preferiblemente en el intervalo de 5 a 8.
- Preferiblemente, la solución monomérica MS antes descrita comprende al menos un iniciador I estándar para polimerización por radicales libres, que se selecciona especialmente de iniciadores de peróxido, iniciadores azoicos e iniciadores de redox. Se da preferencia particular a usar un iniciador azoico, especialmente al menos un iniciador azoico que se selecciona de ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico) (ACVA), azobis(isobutironitrilo) (AIBN), peróxido de dibenzoilo (DBPO) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).
- 45 Más preferiblemente, el iniciador I usado es una combinación de al menos un iniciador azoico y al menos un iniciador redox.
- 50 Iniciadores de peróxido típicos son, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo (DBPO), peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo (SPO), peroxidicarbonato de diisopropilo (DIPP), peroxipivalato de butilo, peróxido de dilaurilo (DLPO), hidroperóxido de tert-butilo (t-BHP) y hidroperóxido de cumeno. Los iniciadores azoicos típicos son, por ejemplo, ácido 4,4'-azobis-4-cianovalérico (ACVA), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(cianociclo-hexano), 1,1'-azobis(N,N-dimetilformamida), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4,4-
- 55

trimetilpentano). Los iniciadores redox típicos son, por ejemplo, mezclas de un agente oxidante tal como hidroperóxido, peroxodisulfatos o los compuestos de peróxido antes mencionados, y un agente de reducción tal como las sales de hierro (II) sales de plata (I), sales de cobalto (II) sulfitos, hidrosulfitos o tiosulfatos.

5 Preferiblemente, la solución monomérica MS comprende 300 a 1000 ppm, preferiblemente 600 a 800 ppm, en base a la totalidad de la solución monomérica MS, de al menos un iniciador, especialmente que se selecciona de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (ACVA), azobis(isobutironitrilo) (AIBN), peróxido de dibenzoilo (DBPO), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) e hidroperóxido de ter-butilo (t-BHP), más preferiblemente ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (ACVA), azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y diclorhidrato 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina).

10 Preferiblemente, la solución monomérica MS comprende, como iniciador redox, 1 a 50 ppm, en base a la totalidad de solución monomérica MS, de al menos un agente oxidante, preferiblemente un compuesto de peróxido antes mencionado, por ejemplo, hidroperóxido de ter-butilo (t-BHP), y 1 a 50 ppm, en base a la totalidad de solución monomérica MS, de al menos un agente reductor, preferiblemente un sulfito antes mencionado.

Preferiblemente, la solución monomérica MS comprende, como iniciador I, una combinación de un iniciador azoico y un iniciador redox en los intervalos de cantidad antes descritos.

15 En el contexto de la presente invención, ppm significa mg/kg.

20 Como disolvente So, la solución monomérica MS preferiblemente comprende agua, o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos inmiscibles con agua, donde la fracción de agua es generalmente de al menos 85 % en peso, preferiblemente de al menos 95 % en peso, más preferiblemente de al menos 98 % en peso, en base a cada caso en la suma total de todos los disolventes So. Los solventes orgánicos usados pueden ser solventes polares, miscibles con agua, conocidos, tales como alcoholes o sulfóxido de dimetilo (DMSO). Los solventes orgánicos usados pueden ser especialmente alcoholes miscibles con agua, tales como metanol, etanol o propanol. En una forma preferida de realización, el disolvente So usado es exclusivamente agua.

25 Se da preferencia a usar una solución monomérica MS que comprende 20 % a 45 % en peso, preferiblemente 25 % a 40 % en peso, más preferiblemente 30 % a 40 % en peso, en base a la totalidad de solución monomérica MS, de monómeros, especialmente que se seleccionan de (met)acrilamida y los monómeros (a) a (c) opcionales descritos, preferiblemente (a) y (b), de manera especialmente preferible (b1), (b2) y/o (b3), con la condición de que al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de manera especialmente preferible más de 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros, es (met)acrilamida, 1 a 1000 ppm de un iniciador I de radicales libres antes mencionado y al menos un disolvente So, preferiblemente agua en cuyo caso todas las cifras se dan en base a la totalidad de la solución monomérica MS. En una forma preferida de realización, las cantidades de monómeros de (met)acrilamida, de otros monómeros (a), (b) y/o (c), opcionales, el iniciador I y el disolvente suman 100 % en peso.

Paso b)

35 El procedimiento de la invención comprende, en el paso b), la polimerización de la solución monomérica MS para obtener el polímero de acrilamida P en forma de un gel de polímero.

La polimerización de la solución monomérica MS puede iniciarse, por ejemplo, directamente adicionando el al menos un iniciador I para la polimerización por radicales libres (parte del paso a)) o incrementando la temperatura de la solución monomérica MS que ya comprende el iniciador I. La polimerización de la solución monomérica MS puede iniciarse adicionalmente mediante irradiación con luz UV.

40 La polimerización de (met)acrilamida y opcionalmente de los otros monómeros (a), (b) y/o (c) descritos más adelante por medio de la polimerización por radicales libres en lo que se llama una polimerización en gel se describe en teoría en la técnica anterior. La polimerización en el paso b) puede efectuarse, por ejemplo, tal como se describe en las publicaciones WO 2012/069478 y WO 2010/133527.

45 Preferiblemente, la polimerización en el paso b) se lleva a cabo en condiciones adiabáticas o al menos en condiciones esencialmente adiabáticas, en cuyo caso la solución monomérica se calienta bajo la influencia del calor de la polimerización formada y se obtiene un gel de polímero. De modo preferible, el paso b) es una polimerización de gel adiabática.

50 La persona versada en la técnica entiende que condiciones adiabáticas o condiciones al menos esencialmente adiabáticas significan que no se suministra calor al reactor desde afuera durante la polimerización y el reactor no se enfría durante la reacción. De acuerdo con la temperatura interna del reactor y la temperatura ambiente, para la persona versada en la materia será claro que determinadas cantidades de calor pueden liberarse y absorberse a través de la pared del reactor debido a los gradientes de temperatura. Este efecto normalmente desempeña un papel menor con el tamaño creciente del reactor.

55 De manera típica se enfría la solución monomérica MS a -5°C hasta 5°C, preferiblemente hasta alrededor de 0°C, y luego se polimeriza de modo fotoquímico y/o térmico. De modo preferible, la polimerización se efectúa adicionando

5 iniciadores I adecuados para la polimerización por radicales libres, por ejemplo, peróxidos (tales como hidroperóxido de éter-butilo), compuestos azoicos (tales como azobis(isobutironitrilo)) o iniciadores de redox. Se da preferencia al uso de una combinación de uno o más compuestos azoicos y de uno o más iniciadores de redox. Iniciadores I adecuados han sido descritos antes. La polimerización fotoquímica es iniciada normalmente a temperaturas de -5 a 10°C; la polimerización térmica es iniciada normalmente a temperaturas de -5 a 50°C. También es posible combinar la polimerización fotoquímica y térmica entre sí. Durante la polimerización, la temperatura generalmente se incrementa debido al calor de reacción a 60 hasta 100°C, preferiblemente 80 hasta 95°C.

10 Normalmente, la solución monomérica MS o la mezcla de reacción no se revuelven durante la polimerización. La polimerización en gel puede efectuarse, por ejemplo, en un reactor tubular tal como se describe en la publicación GB 1,054,028. De manera particularmente ventajosa, la polimerización puede efectuarse usando reactores cónicos tal como se describe, por ejemplo, en la publicación US 5,633,329 o en la publicación US 7,619,046.

Más detalles respecto del desempeño de una polimerización de gel se describen, por ejemplo, en la publicación WO 2010/133527 (páginas 18 y 19) y la publicación DE 10 2004 032 304 A1 (de párrafos [0037] a [0041]).

15 La polimerización en el paso b), especialmente la polimerización en gel adiabática, puede efectuarse normalmente en un procedimiento continuo o en uno por lotes.

En términos generales, el gel de polímero que se obtiene en el paso b) se enfría lentamente a temperatura ambiente después de la polimerización. En particular, el gel del polímero que se obtienen el paso b) no se mantiene a una temperatura que sea esencialmente más alta que la temperatura ambiente, por ejemplo, 65 °C.

20 En términos generales, el gel del polímero que se obtiene en el paso b) es sólido y no fluye fuera del reactor de polimerización sin medidas adicionales. Si el reactor de la polimerización usado tiene ayudas mecánicas, por ejemplo, un pistón extraíble dispuesto en el reactor (por ejemplo, tal como se describe en la publicación GB 1,054,028), el gel de polímero puede expresarse usando dichas ayudas.

25 La expresión del gel de polímero del reactor de polimerización también puede efectuarse, por ejemplo, usando gases. Para este propósito se inyecta normalmente un gas en la parte superior del reactor de polimerización. Para este propósito, es posible usar gases cualesquiera que no pueden reaccionar con el gel del polímero. De manera ventajosa, es posible para este propósito inyectar gases inertes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono o argón, en la parte superior del reactor. Pero también es posible usar otros gases como, por ejemplo, aire comprimido. Como alternativa, un líquido inerte, especialmente un precipitante para el polímero de acrilamida P, puede inyectarse en la parte superior del reactor. La presión del caso del líquido se selecciona adecuadamente por parte de la persona versada en la técnica y puede ser, por ejemplo, de $2 \cdot 10^5$ a $65 \cdot 10^5$ Pa, especialmente de $4 \cdot 10^5$ a $25 \cdot 10^5$ Pa. La presión se selecciona especialmente de manera que el gel del polímero se descargue homogéneamente del reactor. La expresión del gel de polímero del reactor de polimerización se efectúa especialmente en el caso de una polimerización por lotes en el paso b). Es posible efectuar una primera trituración gruesa del gel de polímero (paso opcional e)) después de retirarlo.

35 En el caso de una polimerización continua en el paso b), el gel de polímero resultante se descarga normalmente del reactor de polimerización con la ayuda de un tornillo (tornillo transportador).

Paso c)

40 El procedimiento de la invención comprende, en el paso c), el tratamiento del de polímero que tiene un contenido de agua de al menos 30 % en peso, preferiblemente de al menos 50 % en peso, en base a la totalidad del gel de polímero, con una solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St.

De manera particular, el procedimiento de la invención comprende, en el paso c), el tratamiento del gel de polímero que tiene un contenido de agua en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, en base a la totalidad de gel de polímero, con una solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St.

Estabilizante St

45 De acuerdo con la invención, la solución acuosa SS comprende al menos un estabilizante St en el cual el estabilizante St es al menos un compuesto mercapto que se selecciona del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol y sales del mismo. Pueden adicionarse otros estabilizantes que se seleccionan del grupo que consiste de compuestos de azufre (compuestos orgánicos de azufre o compuestos inorgánicos de azufre tales como, por ejemplo, sales de tiocianato), en particular compuestos orgánicos de azufre, óxidos de N, compuestos nitroso-orgánicos, compuestos aromáticos de hidroxilo y cetonas.

55 Los estabilizantes St son estabilizantes que son adecuados para impedir la degradación del polímero por el oxígeno molecular. Más particularmente, el estabilizante St es lo que se llama un barredor de radicales libres, es decir compuestos que pueden reaccionar con radicales libres de modo que estas especies reactivas de oxígeno ya no puedan atacar y, por lo tanto, degradar el polímero. Los radicales libres pueden ser, por ejemplo, especies reactivas de oxígeno que se forman mediante luz ultravioleta o procedimientos de redox. Normalmente, tal como se describe

antes, en el transcurso de la inundación por polímeros, hay una degradación de la poliacrilamida y, por lo tanto, una caída no deseada en la viscosidad de la solución polimérica en el transcurso de la inundación.

Los expertos en la materia conocen teóricamente los estabilizantes de este tipo. Por ejemplo, pueden ser compuestos de azufre, aminor estéricamente impedidas, óxidos de N, compuestos nitroso, compuestos aromáticos de hidroxilo o cetonas.

Otras aminor estéricamente impedidas (estabilizantes HALS) se describen como estabilizantes, tales como derivados de piperidina, por ejemplo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol (PMP).

Otros estabilizantes pueden seleccionarse de compuestos de azufre, en particular compuestos de azufre que se seleccionan de tiourea; tioureas sustituidas tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea; tiocianatos, por ejemplo tiocianato de amonio o tiocianato de potasio; disulfuro de tetrametiltiuram; mercaptanos tales como 2-mercaptobenzimidazol o las sales de metal alcalino de los mismos (por ejemplo, las sales de sodio), dimetilditiocarbamato de sodio; 2,2'-ditiobis(benzotiazol) y 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol).

Otros estabilizantes pueden ser un compuesto orgánico de azufre. Un compuesto orgánico de azufre en el contexto de la presente invención es un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo funcional que contiene azufre, especialmente un grupo que se selecciona de -SCN (grupo tiocianato), -NCS (grupo isotiocianato), -NR'-C(=S)-NR' (grupo tiourea); -NR'-C(=S)-NR'₂ S-H (grupo tiol), -S-M (grupo tiolato) donde M es un ion de metal, especialmente un ion de metal alcalino, -S-S-R' (grupos disulfuro), -NR'-C(=O)-S-R' (grupo tiouretano), -NR'-C(=S)-O-R' (tionouretano), -NR'-C(=S)-S-R' (grupo ditiouretano), donde R' es H o un residuo orgánico de hidrocarbilo. Por ejemplo, otros estabilizantes pueden ser un compuesto orgánico de azufre que se selecciona de tioles, tiofenoles, sulfuros, disulfuros, sulfóxidos, tioureas y tiouretanos (tiocarbamatos), por ejemplo, tiouretanos, tionouretano, ditiouretanos.

Otros ejemplos de estabilizantes incluyen diciandiamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolina, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, dimedona, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo, amonio N-nitrosifenilhidroxilamina.

Otros estabilizantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en tiourea; N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea; tiocianatos, tetrametiltiuram disulfuro, 2-mercaptobenzimidazol o sales de los mismos (especialmente 2-mercaptobenzimidazol de sodio); dimetilditiocarbamato de sodio; 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), diciandiamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolina, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, dimedona, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo y amonio N-nitrosifenilhidroxilamina.

En una forma preferida de realización, el estabilizante St es al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en tiourea; N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea; tiocianatos, tetrametiltiuram disulfuro; 2-mercaptobenzotiazol o sales del mismo (especialmente 2-mercaptobenzotiazol de sodio); dimetilditiocarbamato de sodio; 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), diciandiamida, guanidina, cianamida, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolina, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo y amonio N-nitrosifenilhidroxilamina.

Por ejemplo, otros estabilizantes se seleccionan de compuestos de mercapto, y el compuesto de mercapto no representa un derivado de piperidina, especialmente no un derivado estéricamente impedidos de piperidina.

Más preferiblemente, el estabilizante St es 2-mercaptobenzotiazol de sodio (Na-MBT). En una forma preferida de realización, al menos uno, preferiblemente exactamente uno, compuesto de mercapto se selecciona del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol y sales de los mismos, preferiblemente 2-mercaptobenzotiazol de sodio (Na-MBT), se usa como el único estabilizador St.

Un compuesto mercapto en el contexto de la presente invención es un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo -SH (grupo tiol) y/o un grupo -S-M donde M es un ion de metal, especialmente un-de metal alcalino.

El estabilizante usado es de manera preferible exclusivamente uno o más de los estabilizantes St antes descritos. Como alternativa es posible combinar el estabilizante St antes descrito con otros estabilizantes conocidos, por ejemplo, reactivos de sacrificio (tales como alcoholes).

El polímero de acrilamida P es tratado de acuerdo con la invención con el estabilizante St en la forma de una solución acuosa SS, preferiblemente usando agua como disolvente, o una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos miscibles con agua, donde la fracción de agua es generalmente al menos de 85 % en peso, preferiblemente al menos de 95 % en peso y más preferiblemente al menos de 98 % en peso, en base a la totalidad del disolvente. Las formas de realización antes descritas del disolvente So aplican al disolvente para la solución acuosa SS.

Preferiblemente, en el paso c), el gel de polímero es tratado con una solución acuosa SS que comprende 20 % a 60 % en peso, preferiblemente 30 % a 55 % en peso, más preferiblemente 40 % a 50 % en peso, en base a la totalidad de solución acuosa SS, del al menos un estabilizante St.

5 Preferiblemente, la concentración del estabilizante St se encuentra en el intervalo de 0,1 % a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 % a 2 % en peso, de modo especialmente preferible de 0,25 % a 1 % en peso, en base a el polímero de acrilamida P, donde la masa total se usa en base a la suma total de todos los monómeros. Como alternativa, también es posible tomar la masa total del polímero de acrilamida seco P como la base. La concentración del estabilizante St en base a el polímero de acrilamida normalmente se determina por medio de la cantidad de la solución acuosa SS con la cual se trata el gel de polímero y la cual se aplica al gel de polímero en el procedimiento.

Preferiblemente, el gel de polímero es tratado en el paso c) rociando la solución acuosa SS sobre el gel de polímero o mezclando el gel de polímero con la solución acuosa SS,

15 En una forma preferida de realización, el gel de polímero es tratado en el paso c) adicionando la solución acuosa SS al gel de polímero en un tornillo. Ventajosamente, la adición de la solución acuosa SS en un tornillo, por ejemplo, un tornillo transportador o un tornillo de extrusión, da lugar a un buen mezclado del gel de polímero con la solución acuosa SS. Los tornillos normalmente comprenden una canaleta o un cilindro, un eje roscado y una unidad de accionamiento.

20 La solución acuosa SS puede adicionarse al gel de polímero en un tornillo de transporte, en cuyo caso el tornillo de transporte sirve, por ejemplo, para retirar el gel de polímero del reactor de polimerización o para alimentarlo y/o retirarlo de los otros pasos de trituración y/o de secado después de la polimerización. La adición se efectúa normalmente a través de agujeros en el cilindro exterior. La adición de la solución acuosa SS al gel de polímero en el tornillo puede efectuarse, por ejemplo, mediante boquillas de aspersión.

25 En otra forma preferida de realización, el gel de polímero es tratado con la solución acuosa SS (paso c)) en un aparato de granulación. En una forma de realización, un aparato de granulación tiene una placa perforada y un cuchillo para triturar el gel de polímero (de una manera similar a un molino de carne). Con frecuencia, un aparato de granulación comprende un tornillo (tornillo transportador, tornillo de extrusión) que mueve el gel de polímero en la dirección de la placa perforada. Más particularmente, en esta forma de realización, la solución acuosa SS puede adicionarse directamente en dirección ascendente del cuchillo o en dirección ascendente de la placa perforada del aparato de granulación y/o en la región del tornillo transportador del aparato de granulación. Más particularmente, dicho mezclado profundo del gel de polímero y la solución acuosa SS puede efectuarse antes y/o durante la trituración del gel de polímero. Esta forma de realización es adecuada tanto en el caso de una polimerización continua, como en el caso de una polimerización por lotes (véase paso b).

30 En otra forma preferida de realización, la polimerización (paso b) se efectúa continuamente y la solución acuosa SS que comprende el estabilizante St se adiciona al gel de polímero en un tornillo transportador con el cual el gel de polímero se descarga continuamente del reactor de polimerización.

35 En otra forma preferida de realización, la polimerización (paso b) se efectúa por lotes, el gel de polímero se saca del reactor de polimerización tal como se ha descrito antes y la solución acuosa SS que comprende el estabilizante St es adicionada en un aparato para triturar el gel de polímero, especialmente en un aparato en el cual se tritura el gel de polímero con cuchillos rotantes (de una manera similar a un molino de carne). En el caso de una polimerización por lotes en el paso b), el gel de polímero también puede tratarse con la solución acuosa SS en la región de un tornillo transportador con el cual se envía el gel de polímero a otros pasos procedimentales, por ejemplo, un aparato de granulación y/o un aparato de secado.

En otra forma preferida de realización, el gel de polímero es tratado en el paso c) rociando la solución acuosa SS sobre el gel de polímero.

45 La aplicación por aspersión de la solución acuosa SS puede efectuarse aquí, por ejemplo, después de la primera trituración gruesa del gel de polímero después de retirar del reactor de polimerización para obtener partículas de gel de polímero que tienen un diámetro mediano en el intervalo de 5 a 50 μ m.

50 En otra forma de realización, la solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St puede aspergerse sobre el gel de polímero en un secador de correa; la aplicación de la aspersión se efectúa típicamente aquí sobre el gel de polímero distribuido sobre la correa, antes y/o al comienzo del secado. Normalmente, esta forma de realización da lugar a pellas de gel de polímero que tienen un tamaño mediano de las partículas de gel de polímero en el intervalo de 0,2 a 3 cm.

55 En otra forma de realización, la solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St puede aspergerse sobre el gel de polímero en un secador de lecho fluidizado; la aplicación por aspersión se efectúa normalmente aquí sobre el gel de polímero antes y/o al comenzar el secado. Normalmente, esta forma de realización da lugar a pellas de gel de polímero que tienen un tamaño mediano de las partículas de gel de polímero en el intervalo de 0,2 a 3 cm.

En una forma particularmente preferida de realización, la solución acuosa SS es rociada sobre el gel de polímero en el paso c) con trituración previa del gel de polímero para obtener un tamaño mediano de las partículas del gel de polímero en el intervalo de 0,2 a 3 cm.

5 En una forma preferida de realización, el gel de polímero en el paso c) tiene un contenido de agua en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, preferiblemente de 60 % a 75 % en peso, más preferiblemente de 60 % a 70 % en peso, en base a la totalidad de gel de polímero.

En una forma preferida de realización, el gel de polímero en el paso c) tiene un contenido de agua en el intervalo de 60 % a 75 % en peso, más preferiblemente de 60 % a 70 % en peso, en base a la totalidad de gel de polímero.

10 Preferiblemente, el producto de polimerización obtenido en el paso b) (polímero de acrilamida P en forma de un gel de polímero) se usa sin secar en los pasos que van a continuación, especialmente en el paso c) que va a continuación. Como alternativa es posible retirar una porción del disolvente So del gel de polímero, si el contenido de agua del gel de polímero es tal como se requiere en el paso c).

Paso opcional d) -secado

15 El tratamiento del gel de polímero con la solución acuosa SS es seguido preferiblemente por el secado del gel de polímero en el paso opcional d). El secado puede efectuarse, por ejemplo, en un secador de lecho fluido o un secador de correa. La persona versada en la técnica es consciente de los procedimientos y aparatos para secar el gel de polímero. Preferiblemente, el gel de polímero es granulado antes de secar para obtener pellas de gel de polímero que tienen un diámetro de partícula mediano en el intervalo de 0,3 a 2 cm.

20 Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende, como paso d), el secado del gel de polímero a temperaturas por debajo de 100°C, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 40 a 60°C. Para evitar un engrudamiento puede adicionarse un agente de separación adecuado a composición. Normalmente, el agente de separación se usa en la granulación de la composición. Normalmente, el secado proporciona una composición que comprende al menos un copolímero de acrilamida P y al menos un estabilizante St en forma de pellas o de polvo.

Paso opcional e) -trituración del gel de polímero

25 El procedimiento de la invención puede comprender, en uno o más pasos opcionales e), la trituración del gel de polímero formado en el paso b) y/o paso c).

30 Normalmente, el gel de polímero después de la polimerización antes descrita (paso b) se encuentra en forma de un bloque de gel. Este gel de polímero puede primero triturarse en uno o más pasos e). La trituración puede efectuarse con la ayuda de los procedimientos conocidos por aquellos versados en la técnica, por ejemplo, con la ayuda de un tornillo de extrusión, un aparato en el cual el gel de polímero es triturado con cuchillos giratorios (de una manera similar a un molino de carne) y/o un aparato de granulación.

35 En una forma de realización, el gel de polímero es triturado en el paso e) de manera tal que primero se efectúa una trituración gruesa del bloque de gel de polímero. Se obtiene una trituración gruesa, por ejemplo, en un aparato en el cual el gel de polímero se tritura con cuchillos giratorios (de una manera similar a un molino de carne). Normalmente, esta trituración gruesa puede proporcionar partículas de gel de polímero que tienen un diámetro mediano en el intervalo de 5 a 50 cm.

40 Es posible seguir triturando el gel de polímero antes o después del tratamiento con la solución acuosa SS (paso procedimental c de la invención), por ejemplo, en un aparato de granulación. Normalmente, un aparato de granulación tiene una placa perforada y un cuchillo para triturar el gel de polímero (de una manera similar a un molino de carne). El tamaño de las partículas resultantes del gel de polímero puede determinarse normalmente seleccionando la placa perforada, es decir el tamaño de los agujeros en la placa perforada. Normalmente, un aparato de granulación puede proporcionar partículas de polímero que tienen un diámetro mediano en el intervalo de 0,3 a 2 cm, preferiblemente 0,5 a 2 cm.

Otros pasos procedimentales

45 El procedimiento de la invención puede comprender opcionalmente otros pasos procedimentales, por ejemplo, mezcla, extrusión y/o molienda. Es posible, por ejemplo, moler el gel de polímero, especialmente después del secado (paso opcional d)), para proporcionar un polvo de polímero. Esto puede efectuarse con la ayuda de aparatos adecuados conocidos por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo, con la ayuda de un molino de centrifuga.

50 La composición obtenida mediante el procedimiento de la invención, que comprende al menos un polímero de acrilamida P y al menos un estabilizante St, se usa normalmente en forma de una solución acuosa en el transcurso del empleo (inundación por polímeros) en el sitio de uso y, por lo tanto, se disuelve normalmente en agua en el sitio. En el transcurso de esto, normalmente puede haber formación de grumos no deseada. Para evitar esto, puede adicionarse un auxiliar que acelera o mejora la disolución del polímero secado en agua en la etapa temprana de la síntesis a las composiciones descritas que comprenden polímero de acrilamida P y estabilizante St.

La solución acuosa SS es preferiblemente producida disolviendo al menos un estabilizante St y opcionalmente otros aditivos en agua o una mezcla de agua con un solvente orgánico miscible con agua.

La presente invención es esclarecida detalladamente por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos

5 Ejemplo 1 Preparación de los copolímeros de acrilamida

1.1 Preparación del macromonómero usado (monómero a))

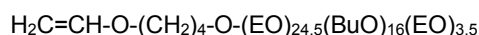
Abreviaturas

HBVE hidroxibutilviniléter, $H_2C=CH-O-(CH_2)_4-OH$

EO óxido de etileno

10 BuO óxido de butileno (> 85 % en peso de óxido de 1,2-butileno)

Mediante alcoxilación de HBVE con 24,5 unidades de EO, seguido por 16 unidades de BuO, seguido por 3,5 unidades de EO, fue preparado un macromonómero (monómero (a)) de la siguiente fórmula:



15 Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de ancla fue cargada inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador fue encendido. Fueron alimentados 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), corresponden a 0,0048 mol de potasio) y el recipiente agitado fue evacuado a una presión de 10-20 mbares, calentado a 65°C, y operado a 65°C y una presión de 10-20 mbares durante 70 min. El MeOH se retiró mediante destilación. El recipiente fue purgado tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente fue verificado para
20 detectar la retención de presión, se estableció una presión de 0,5 bares (1,5 bar absolutos) y el recipiente fue calentado a 120 °C. El recipiente fue descomprimido a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{max} pueden 3,9 bares absolutos y T_{max} fue de 150°C. Después de dosificar 300 g de EO la adición dosificada fue detenida (alrededor de 3 h después de comenzar), y la mezcla fue dejada durante 30 min y descomprimida a 1,3 bares absolutos. Después, fue dosificado el resto del EO. La adición dosificada de EO que
25 incluía la descompresión logró un total de 10 h.

La mezcla fue agitada a aproximadamente 145-150°C hasta que la presión fue constante (1 h), fue enfriada a 100°C y liberada de componentes con bajo punto de ebullición a una presión de menos de 10 mbares durante 1 h. El material fue colocado a 80 °C bajo N₂.

El análisis (número de OH, GPC, RMN 1H en CDCl₃, RMN 1H en MeOD) confirmó la estructura HBVE-22EO.

30 Una autoclave de presión de 2 l con agitador de ancla fue cargada inicialmente con 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22EO, y el agitador fue encendido. Después, se adicionaron 2,39 g de solución de NaOH al 50 % (0,030 mol de NaOH, 1,19 g de NaOH), fue aplicada una presión reducida de <10 mbares, y la mezcla fue calentada a 100°C y mantenida a esta temperatura durante 80 minutos para destilar el agua. El recipiente fue purgado tres veces con N₂. Después, el recipiente fue verificado para retención de presión, se calibró una presión de 0,5 bares (1,5 bares absolutos) y la mezcla fue calentada a 127°C y luego fue ajustado a presión a 1,6 bares absolutos. Fueron dosificados 59,7 g (1,358 mol) de EO a 127°C; p_{max} fue de 3,9 bares absolutos. La mezcla fue dejada durante 30 minutos hasta que fue establecida una presión constante, luego fue despresurizada a 1,0 bar absoluto. Fueron dosificados 625,5 g (8,688 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127°C; p_{max} fue de 3,1 bares absolutos. Se realizó una descompresión intermedia debido al incremento en el nivel de llenado. La adición dosificada de BuO fue detenida y
40 la mezcla fue dejada para que reaccionara durante 1 hora hasta que la presión fue constante y fue despresurizada a 1,0 bar absoluto. Después, fue continuada la adición dosificada de BuO. P_{max} fue todavía de 3,1 bares (primera despresurización después de 610 g de BuO, tiempo total de dosificación para BuO 8 h, lo que incluye la espera de la despresurización). Después que hubo terminado la adición dosificada de BuO, se permitió que la reacción continuará durante 8 horas y luego la mezcla fue calentada a 135 °C. El recipiente fue presurizado a 1,6 bares absolutos. Después, fueron dosificados 83,6 g (1,901 mol) de EO (óxido de etileno) a 135°C; p_{max} fue de 3,1 bares absolutos. Después de que hubo terminado la adición dosificada de EO, se permitió que la reacción continuará durante 4 horas. La mezcla fue enfriada a 100 °C; el óxido residual fue sacado hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbares durante al menos 10 min. Luego fue adicionada 0,5 % de agua a 120 °C, seguido de la extracción hasta que la presión estuvo por debajo de 10 milibares durante al menos 10 min. El vacío fue roto con N₂,
50 y se adicionaron 100 ppm de BHT. El suministro fue efectuado a 80°C en N₂.

El análisis (espectro de masas, GPC, RMN 1H en CDCl₃, RMN 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5EO-16 BuO-3,5 EO.

1.2 Preparación de copolímeros de acrilamida

En los ejemplos P1 a P5 y los ejemplos comparativos C1 a C5 que sigue a continuación, fueron preparados copolímeros de acrilamida que comprenden 47,6 % en peso de acrilamida, 50,5 % en peso de la sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (Na-ATBS) y 1,9 % en peso del macromonómero descrito antes en 1.1.

5 En los ejemplos P6 a P10 y los ejemplos comparativos C6 a C11 que siguen a continuación, fueron preparados copolímeros de acrilamida que comprenden 69,4 % en peso de acrilamida y 30,6 % en peso de acrilato de sodio (monómero b2).

Cada polimerización fue efectuada por medio de polimerización adiabática de gel.

10 El estabilizante St usado fue 2-mercaptobenzotiazol de sodio (Na-MBT), con adición de diversas cantidades de 2-mercaptobenzotiazol de sodio (Na-MBT) en el intervalo de 0 % a 1 % en peso, en base a el peso total de los monómeros, de diferentes maneras.

Los copolímeros de acrilamida P1 a P10 y C1 a C11 fueron caracterizados tal como se describe en la publicación del ejemplo 2. Los resultados se recopilan en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo C1 Sin adición de Na-MBT (experimento en blanco)

15 Un balde plástico que tenía un agitador magnético, pH-metro y termómetro fue cargado inicialmente con 146,36 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 % y luego fueron adicionados los siguientes de manera sucesiva: 105,8 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g del macro monómero descrito anteriormente, 132,47 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminepentaacético, sal pentasódica, y 3,0 g del tensioactivo no iónico Lutensol® TO 15 (iC₁₃-(EO)₁₅H).

20 Después de ajustar a pH 6.4 con una solución de ácido sulfúrico de 20 % o 2 % y adición del resto del agua para obtener la concentración deseada de monómero de 37 % en peso (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya adicionada, menos la cantidad de ácido requerido), la solución monomérica fue ajustada a temperatura de iniciación de 2°C. La solución fue transferida a un matraz Thermos, fue adherido el sensor de temperatura para el registro de la temperatura y la mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización fue iniciada con 1,6 mL de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 mL de una solución al 1 % de t-BHPO (hidroperóxido de ter-butilo) y 0,24 mL de una solución al 1 % de sulfito de sodio. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a un valor de 80 °C a 90 °C dentro de aproximadamente 25 minutos. Fue obtenido un gel de polímero blanco.

25 Después de la polimerización, fue triturado el bloque de gel con la ayuda de un molino de carne. Las pellas de gel obtenidas fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto dio pellas blancas duras que fueron convertidas a un estado pulverulento por medio de un molino de centrifuga.

Ejemplo comparativo C2 Adición de Na-MBT a la mezcla de polimerización en una cantidad de 0,1 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida

35 [0190] Un balde plástico que tenía un agitador magnético, pH-metro y termómetro fue cargado inicialmente con 146,36 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 % y luego fueron adicionados los siguientes de manera sucesiva: 105,8 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g del macromonómero descrito anteriormente de acuerdo con 1.1, 132,47 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminepentaacético, sal pentasódica, y 3,0 g del tensioactivo no iónico Lutensol® TO 15 (iC₁₃-(EO)₁₅H). A continuación, fueron adicionados 0,16 g de 2-mercaptobenzotiazol de sodio (Na-MBT).

40 Después de ajustar a pH 6.4 con una solución de ácido sulfúrico de 20 % o 2 % y adición del resto del agua para obtener la concentración deseada de monómero de 37 % en peso (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya adicionada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica fue ajustada a temperatura de iniciación de 2°C. La solución fue transferida a un matraz Thermos, el sensor de temperatura fue adherido para el registro de temperatura y la mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización fue iniciada con 1,6 mL de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 mL de una solución al 1 % de t-BHPO y 0,24 mL de una solución al 1 % de sulfito de sodio. Con el inicio de la polimerización, la temperatura se incrementó a 80°C a 90°C dentro de aproximadamente 25 minutos.

50 Fue obtenido un gel de polímero sólido. Después de la polimerización fue triturado el bloque de gel con la ayuda de un molino de carne. Las pellas de gel obtenidas fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto proporcionó pellas blancas duras que fueron convertidas en un estado pulverulento por medio de un molino de centrifuga.

Ejemplos comparativos C3 a C5 Adición de Na-MBT a la mezcla de polimerización

Copolímeros de acrilamida C3 a C5 fueron preparados tal como se ha descrito antes en el ejemplo C2, excepto que fueron adicionadas diferentes cantidades de 2-mercaptobenzotiazol de sodio a la mezcla de polimerización. Fueron obtenidas concentraciones de Na-MBT de 0,25 % en peso, 0,5 % en peso y 0,75 % en peso, en cada caso en base a el copolímero de acrilamida.

5 **Ejemplo P1 Aplicación por aspersion de una solución acuosa de Na-MBT Alfacell de polímero húmedo**

Un balde plástico que tenía un agitador magnético, pH-metro y termómetro fue cargado inicialmente con 146,36 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 % y luego fueron adicionados los siguientes de manera sucesiva: 105,8 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g del macromonómero descrito anteriormente, 132,47 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminepentaacético, sal pentasódica, y 3,0 g del tensioactivo no iónico Lutensol® TO 15 (iC₁₃-(EO)₁₅H).

Después de ajustar a pH 6.4 con una solución de ácido sulfúrico de 20 % o 2 % y adición del resto del agua para obtener la concentración deseada de monómero de 37 % en peso (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya adicionada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica fue ajustada a temperatura de iniciación de 2°C. La solución fue transferida a un matraz Thermos, el sensor de temperatura para el registro de temperatura fue adherido y la mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos, y fue iniciada la polimerización con 1,6 mL de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (Wako V-50), 0,12 mL de una solución al 1 % de t-BHPO y 0,24 mL de una solución al 1 % de sulfito de sodio. Con el inicio de la polimerización, la temperatura se incrementó a 80°C a 90°C dentro de aproximadamente 25 minutos. Fue obtenido un gel de polímero sólido.

Después de la polimerización, fue triturado el bloque de gel con la ayuda de un molino de carne. Después, sobre el gel de polímero húmedo fue rociada una solución SS que comprendía 30 % en peso de Na-MBT y mezclada con el gel de polímero. Fue obtenida una concentración de Na-MBT de 0,1 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida.

El tamaño mediano de las partículas de gel se encontró en el intervalo de 5 a 20 mm. El contenido de agua de cada gel de polímero corresponde al contenido de agua en la solución monomérica MS.

Las pellas de gel resultantes fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55°C durante dos horas. Esto proporcionó pellas blancas duras que fueron convertidas en un estado pulverulento por medio de un molino de centrífuga.

30 **Ejemplos P2 a P5 Aplicación por aspersion de una solución acuosa de Na-MBT al gel de polímero húmedo**

Fueron preparados copolímeros de acrilamida P2 a P5 tal como se ha descrito antes en el ejemplo P1, excepto por la aplicación por aspersion de diferentes cantidades de 2-mercaptobenzotiazol de sodio al gel de polímero húmedo. Fueron obtenidas concentraciones de Na-MBT de 0,25 % en peso, 0,5 % en peso, 0,75 % en peso y 1,00 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida.

35 **Ejemplo comparativo C6 Sin adición de Na-MBT (experimento en blanco)**

Un balde plástico que tenía un agitador magnético, pH-metro y termómetro fue cargado inicialmente con 104,92 g de una solución al 35 % de acrilato de sodio luego fueron adicionados los siguientes de manera sucesiva: 108,33 g de agua destilada, 160,16 g de acrilamida (solución al 50 %), 1,2 g de Trilon C (solución al 5 %) y 3 mL de una solución al 4 % de ACVA.

Después de ajustar a pH 6.0 con una solución de ácido sulfúrico de 20 % o 2 % y adición del agua residual (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya adicionada, menos la cantidad de ácido requerido), la solución monomérica fue ajustada a temperatura de iniciación de 0°C. La solución fue transferida a un matraz Thermos, el sensor de temperatura para el registro de temperatura fue adherido y la mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización fue iniciada con 3 mL de una solución al 4 % de AIBN en metanol, 0,09 mL de una solución al 1 % de t-BHP y 0,18 mL de una solución al 1 % de sulfito de sodio.

Después, fue triturado el bloque de gel con la ayuda de un molino de carne y las pellas de gel resultantes fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55°C durante dos horas. Esto proporcionó pellas blancas duras que fueron convertidas en un estado pulverulento por medio de un molino de centrífuga.

Ejemplos comparativos C7 a C10 Adición de Na-MBT a la mezcla de polimerización

50 Fueron preparados copolímeros de acrilamida C7 a C10 tal como se ha descrito antes en el ejemplo C6, excepto por la adición de diferentes cantidades de 2-mercaptobenzotiazol de sodio a la mezcla de polimerización, más precisamente 0,25 % en peso, 0,5 % en peso y 0,75 % en peso, en cada caso en base a el copolímero de acrilamida. La adición de Na-MBT fue efectuada de acuerdo con el ejemplo C2.

Ejemplo comparativo C 11 Aplicación por aspersión de una solución acuosa de Na-MBT al gel de polímero secado

5 Un copolímero de acrilamida C11 fue preparado tal como se describe en el ejemplo C6 de la publicación, excepto por la aplicación por aspersión de una solución acuosa de 2-mercaptobenzotiazol de sodio al gel de polímero secado. Fue obtenida una concentración de Na-MBT de 0,75 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida.

El bloque de gel que fue obtenido después de la polimerización como en el ejemplo comparativo C6 fue triturado con la ayuda de un molino de carne y las pellas de gel resultantes fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55°C durante dos horas. Esto proporcionó pellas blancas duras que fueron convertidas en un estado pulverulento por medio de un molino de centrifuga.

10 En una mezcladora de rueda con paletas, fue rociada una solución al 30 % en peso de Na-MBT sobre el polvo del polímero y mezclada con el polvo de polímero mediante el movimiento de las ruedas con paleta. Después de secar, el polvo de polímero tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 92 % en peso. Este contenido de sólidos cayó a aproximadamente 89 % en peso como resultado de la adición de la solución de Na-MBT.

Ejemplo P6 Aplicación por aspersión de una solución acuosa de Na-MBT al gel de polímero húmedo

15 Un balde plástico que tenía un agitador magnético, pH-metro y termómetro fue cargado inicialmente con 104,92 g de una solución al 35 % de acrilato de sodio, y luego fueron adicionados los siguientes de manera sucesiva: 108,33 g de agua destilada, 160,16 g de acrilamida (solución al 50 %), 1,2 g de Trilon C (solución al 5 %) y 3 mL de una solución al 4 % de ácido 4,4'-azobis-4-cianoaléxico (ACVA).

20 Después de ajustar a pH 6.0 con una solución de ácido sulfúrico de 20 % o 2 % y adición del agua residual (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya adicionada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica fue ajustada a temperatura de iniciación de 0°C. La solución fue transferida a un matraz Thermos, el sensor de temperatura para el registro de temperatura fue adherido y la mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización fue iniciada con 3 mL de una solución al 4 % de AIBN en metanol, 0,09 mL de una solución al 1 % de t-BHP y 0,18 mL de una solución al 1 % de sulfito de sodio.

25 Después de la polimerización, fue triturado el bloque de gel con la ayuda de un molino de carne. Después, sobre el gel de polímero húmedo fue rociada una solución SS que comprendía 30 % en peso de Na-MBT y mezclada con el gel de polímero. Fue obtenida una concentración de Na-MBT de 0,1 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida.

30 El tamaño mediano de las partículas de gel estuvo en el intervalo de 5 a 20 mm. El contenido de agua de cada gel de polímero corresponde al contenido de agua en la solución monomérica MS.

Las pellas de gel resultantes fueron secadas en un secador de lecho fluidizado a 55°C durante dos horas. Esto proporcionó pellas blancas duras que fueron convertidas en un estado pulverulento por medio de un molino de centrifuga.

Ejemplos P7 a P10 Aplicación por aspersión de una solución acuosa de Na-MBT al gel de polímero húmedo

35 Fueron preparados copolímeros de acrilamida P7 a P10 tal como se ha descrito antes en el ejemplo P6, excepto por la aplicación por aspersión de diferentes cantidades de 2-mercaptobenzotiazol de sodio al gel de polímero húmedo. Fueron obtenidas concentraciones de Na-MBT de 0,25 % en peso, 0,5 % en peso, 0,75 % en peso y 1.00 % en peso, en base a el copolímero de acrilamida.

2 Caracterización de los copolímeros de acrilamida**40 2.1 Determinación de viscosidad**

La viscosidad de los copolímeros de acrilamida C1 a C5 y P1 a P5 fue medida en agua marina sintética a 60 °C, con una concentración de polímero de 2000 ppm. La viscosidad de los copolímeros de acrilamida C6 a C11 y P6 a P10 fue medida en una solución salina que comprendía 12 261 ppm de NaCl, 362 ppm de CaCl₂ y 309 ppm de MgCl₂, a 25°C con una concentración de polímero de 1500 ppm.

45 La viscosidad fue medida con un viscosímetro Brookfield LVDV-II que tenía un adaptador UL. Se usó una velocidad de rotación de 6 rpm.

2.2 Determinación del contenido de gel

50 En cada caso, 0,1 g de los copolímeros de acrilamida obtenidos en 1.2 (copolímeros de acrilamida C1 a C11 y P1 a P10) se disolvieron en 1 l de agua corriente a 25°C (1000 ppm concentración). La solución fue filtrada a través de un tamiz de 200 µm y se determinó la cantidad de gel de polímero que quedaba sobre el tamiz.

2.3 Determinación de la capacidad de filtrarse - MPFR (proporción de filtración Millipore)

Además, fue examinada la capacidad de filtrarse de los copolímeros de acrilamida C1 a C11 y P1 a P10 con la ayuda del valor MPFR (proporción de filtración Millipore). El valor de MPFR (proporción de filtración de Millipore) indica la desviación de una solución polimérica con una conducta ideal de filtración, sin reducción en la velocidad de filtración como resultado de bloqueo del filtro en el caso de la conducta ideal de filtración.

- 5 Para determinar los valores de MPFR, fueron filtrados aproximadamente 200 ml de solución polimérica que tenía una concentración de 1000 ppm a una presión de 1.38×10^5 Pa a través de un filtro de policarbonato que tenía un tamaño de poro de 5 μm . Mientras tanto, la cantidad de filtrado fue registrada como una función de tiempo. El valor de MPFR fue calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

- 10 En la cual $t_{\text{índice}}$ = tiempo antes de la medición de la cantidad de filtrado registrada, es decir que t_{180g} es el tiempo antes de que se midieran 180 g de filtrado. De acuerdo con API RP 63 ("Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations" [Prácticas recomendadas para la evaluación de polímeros usados en las operaciones mejoradas de recuperación de petróleo], American Petroleum Institute), son aceptables valores de menos de 1,3. En el caso de una capacidad de filtración ideal, el valor de MPFR es 1.

15 3. Resultados

Los copolímeros de acrilamida (C1 a C11 y P1 a P10) que fueron obtenidos de acuerdo con ejemplo 1.2 se caracterizaron tal como se ha descrito antes. Los resultados se recopilan en las tablas 1 y 2 dadas a continuación.

Tabla 1: Copolímeros de acrilamida (C1 a C5 y P1 a P5) formados a partir de acrilamida, Na-ATBS y macromonomero de acuerdo con 1.1

Ejemplo	Adición de Na-MBT		Viscosidad [mPas]	Contenido de gel [mL]	MPFR
	Modo de adición	% en peso en base a el polímero			
C1	-	0	190	1	1,30
C2	a la solución monomérica	0,10	200	<1	1,30
C3	a la solución monomérica	0,25	210	0	1,25
C4	a la solución monomérica	0,50	150	0	1,20
C5	a la solución monomérica	0,75	120	0	1,22
P1	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,10	220	0	1,27
P2	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,25	230	0	1,16
P3	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,50	250	0	1,0
P4	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,75	270	0	1,0
P5	aplicación por aspersión al gel húmedo	1,00	270	0	1,0

20 Tabla 2: Copolímeros de acrilamida (C6 a C11 y P6 a P10) formados a partir de acrilamida y acrilato de sodio

Ejemplo	Adición de Na-MBT		Viscosidad [mPas]	Contenido de gel [mL]	MPFR
	Modo de adición	% en peso en base a el polímero			
C6	-	0	25	1	1,29
C7	a la solución monomérica	0,10	27	<1	1,20
C8	a la solución monomérica	0,25	28	0	1,15

C9	a la solución monomérica	0,50	Na-MBT se precipita		
C10	a la solución monomérica	0,75	Na-MBT se precipita		
C11	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,75	24	1	1,30
P6	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,10	28	0	1,21
P7	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,25	31	0	1,14
P8	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,50	32	0	1,02
P9	aplicación por aspersión al gel húmedo	0,75	34	0	1,01
P10	aplicación por aspersión al gel húmedo	1,00	34	0	1,04

5 Se ha encontrado que, sorprendentemente, la aplicación por aspersión de Na-MBT al gel de polímero húmedo incrementa la viscosidad del polímero y reduce el valor de MPFR. Este no es el caso cuando Na-MBT se rocía solamente sobre el polímero secado (véase C11). Los ejemplos comparativos C1 a C10 muestran que, dada la misma cantidad del estabilizante, se obtienen viscosidades más altas y valores más bajos de MPFR cuando el estabilizante (Na-MBT) no se adiciona directamente a la solución monomérica, sino que se aplica al gel de polímero húmedo directamente después de la polimerización en gel. El tratamiento del gel de polímero húmedo con el estabilizante tiene un efecto ventajoso en las propiedades del polímero. Se ha encontrado que las fracciones insolubles de gel en el copolímero de acrilamida pueden reducirse distintivamente con la ayuda del procedimiento de preparación de la invención. Esta variante del procedimiento condujo, por lo tanto, a un mejoramiento distintivo en las propiedades de los copolímeros de acrilamida con respecto al uso de los mismos en la producción de petróleo terciaria.

10 Adicionalmente es ventajoso que puedan obtenerse concentraciones más altas de Na-MBT mediante el procedimiento de la invención, mientras que la adición de Na-MBT a la solución monomérica es limitada debido a otros factores. Por ejemplo, el Na-MBT puede precipitarse a las concentraciones relativamente altas en la mezcla de polimerización (solución monomérica MS) (véase tabla 2).

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición que comprende al menos un polímero de acrilamida hidrosoluble y al menos un estabilizante St, el cual comprende los siguientes pasos:

5 a) proporcionar una solución monomérica MS acuosa que comprende 20 % a 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los componentes de la solución monomérica MS acuosa, de al menos un monómero etilénicamente insaturados, al menos un monómero que es (met)acrilamida, al menos un iniciador I para la polimerización por radicales libres y al menos un disolvente So que comprende al menos 50 % en peso, en base a la totalidad de disolvente So, de agua;

10 b) polimerizar la solución monomérica MS acuosa para obtener el polímero de acrilamida P en la forma de un gel de polímero;

c) tratar el gel de polímero que tiene un contenido de agua en el intervalo de 50 % a 80 % en peso, en base a la totalidad de gel de polímero, con una solución acuosa SS que comprende al menos un estabilizante St, en cuyo caso el estabilizante St es al menos un compuesto mercapto que se selecciona del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol y sales del mismo,

15 d) opcionalmente secar el gel de polímero del paso c.

2. El procedimiento de producción de una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros:

30 % a 100 % en peso, preferiblemente 59 % a 75 % en peso, de (met)acrilamida;

20 0 % a 70 % en peso, preferiblemente 1 % a 40 % en peso, de al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2);

0 % a 70 % en peso, preferiblemente 1 % a 40 % en peso, de al menos un monómero catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b3);

0 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado distinto de (met)acrilamida y los monómeros (b2) y (b3);

25 en el que las cantidades son cada una en base a las cantidades totales de todos los monómeros en la solución monomérica MS.

3. El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros: 60 % a 75 % en peso de (met)acrilamida; 25 % a 40 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b) que se selecciona de monómeros aniónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b2) y monómeros catiónicos, monoetilénicamente insaturados, hidrófilos (b3), en el que las cantidades totales son cada una en base a las cantidades totales de todos los monómeros en la solución monomérica MS.

35 4. El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la solución monomérica MS comprende, además de (met)acrilamida, adicionalmente al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, aniónico (b2) que comprende al menos un grupo ácido que se selecciona de -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ y sales de los mismos, y/o comprende al menos un monómero catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b3) que comprende grupos amonio.

40 5. El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la solución monomérica MS comprende al menos un monómero que se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido acrílico y sus sales respectivas, con la condición de que se encuentre presente al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 15 % en peso y de modo especialmente preferible más de 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros, de (met)acrilamida.

45 6. El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la solución monomérica MS comprende los siguientes monómeros:

30 % a 100 % en peso de (met)acrilamida;

0 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, de asociación hidrófuga (a);

0 % a 70 % en peso de al menos un monómero aniónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b2);

0 % a 70 % en peso de al menos un monómero catiónico, monoetilénicamente insaturado, hidrófilo (b3);

0 % a 15 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado distinto de (met)acrilamida y de los monómeros (a), (b2) y (b3);

en el que las cantidades son cada una en base a las cantidades totales de todos los monómeros en la solución monomérica MS, y con la condición de que la suma total de los monómeros mencionados sea de 100 % en peso.

- 5 **7.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la fracción de (met)acrilamida en la solución monomérica MS es al menos de 45 % en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros.
- 10 **8.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la solución acuosa SS comprende 20 % a 60 % en peso, preferiblemente 30 % a 55 % en peso, más preferiblemente 40 % a 50 % en peso, en base a la totalidad de la solución acuosa SS, del al menos un estabilizante St.
- 15 **9.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el estabilizante St es 2-mercaptobenzotiazol de sodio.
- 15 **10.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual la concentración del estabilizante St se encuentra en el intervalo de 0,1 % a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 % a 2 % en peso, de modo especialmente preferible de 0,25 % a 1 % en peso, en base a el polímero de acrilamida P, donde la masa total es en base a la suma total de todos los monómeros usados.
- 20 **11.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el tratamiento del gel de polímero en el paso c) se efectúa adicionando la solución acuosa SS al gel de polímero en un tornillo.
- 20 **12.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el tratamiento del gel de polímero en el paso c) se efectúa rociando la solución acuosa SS sobre el gel de polímero.
- 25 **13.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el gel de polímero en el paso c) tiene un contenido de agua en el intervalo de 60 % a 75 % en peso, en base a la totalidad de gel de polímero.
- 25 **14.** El procedimiento para producir una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual el procedimiento comprende, como paso d), el secado del gel de polímero a temperaturas por debajo de 100°C.