

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 194**

51 Int. Cl.:

C09K 8/588 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/EP2014/076772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14809822 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3080227**

54 Título: **Procedimiento para la extracción de petróleo**

30 Prioridad:

13.12.2013 EP 13197065

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

05.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANGLOTZ, BJÖRN;
ZIMMERMANN, TOBIAS;
REICHENBACH-KLINKE, ROLAND y
BITTNER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 662 194 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la extracción de petróleo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos, en el que se introduce a presión una formulación acuosa que comprende al menos un copolímero que se asocia de forma hidrófoba, soluble en agua, a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero con una temperatura de yacimiento de 20 °C a 120 °C y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, comprendiendo el copolímero soluble en agua al menos acrilamida y/o derivados de la misma así como una mezcla de al menos dos macromonómeros anfífilos.

10 En yacimientos petrolíferos naturales, el petróleo se encuentra en los espacios huecos de rocas depósito porosas, que están cerradas hacia la superficie del terreno por capas de cubierta impermeables. En el caso de los espacios huecos se puede tratar de espacios huecos muy finos, capilares, poros o similares. Los cuellos finos de los poros pueden presentar, por ejemplo, un diámetro de solo aproximadamente 1 µm. Aparte de petróleo, inclusive proporciones de gas natural, un yacimiento contiene además, por norma general, agua con un mayor o menor contenido en sal.

15 Siempre que un yacimiento petrolífero presente una suficiente presión propia, después de abrir el yacimiento el petróleo fluye, a causa de la presión propia, por sí mismo a través del pozo a la superficie (extracción primaria de petróleo). No obstante, incluso cuando al principio existe una presión propia suficiente, la presión propia del yacimiento en el caso de la extracción de petróleo disminuye por norma general de forma relativamente rápida, de tal forma que, de este modo, en función del tipo de yacimiento la mayoría de las veces solo se pueden extraer
20 pequeñas cantidades de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento.

Por tanto, en caso de que decaiga la extracción primaria, se sabe cómo perforar, además de los pozos que sirven para la extracción del petróleo, los denominados pozos de producción, pozos adicionales en la formación que lleva petróleo. A través de estos denominados pozos de inyección se introduce agua a presión en el yacimiento para
25 mantener o para volver a aumentar la presión. Gracias a la introducción del agua a presión se presiona el petróleo a través de los espacios huecos en la formación lentamente partiendo del pozo de inyección en dirección al pozo de producción. Esta técnica se conoce como inundación de agua y pertenece a las técnicas de la denominada extracción secundaria de petróleo. No obstante, en el caso de la inundación de agua siempre existe el riesgo de que el agua muy fluida no fluya de manera uniforme a través de la formación y a este respecto movilice el petróleo, sino que fluya sobre todo por caminos con una escasa resistencia al flujo desde el pozo de inyección hasta el pozo de
30 producción sin movilizar petróleo, mientras que no fluye, o solo fluye de forma limitada, a través de las zonas de la formación con una alta resistencia al flujo. Esto se observa cuando la proporción del agua que se extrae a través del pozo de producción aumenta cada vez más. Mediante la extracción primaria y secundaria, por norma general no se puede extraer más de aproximadamente el 30 al 35 % de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento.

35 Se sabe cómo emplear técnicas de la extracción terciaria de petróleo (también conocida como recuperación mejorada de petróleo, "*Enhanced Oil Recovery (EOR)*") para aumentar el rendimiento de petróleo, en caso de que no sea o que ya no sea posible una extracción rentable mediante la extracción primaria o secundaria de petróleo. A la extracción terciaria de petróleo pertenecen procedimientos en los que se emplean agentes químicos adecuados, tales como tensioactivos y/o polímeros como coadyuvantes para la extracción de petróleo. Se encuentra una revisión de la extracción terciaria de petróleo mediante el empleo de agentes químicos, por ejemplo, en el artículo de
40 D. G. Kessel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2 (1989) 81-101.

A las técnicas de la extracción terciaria de petróleo pertenece la denominada "inundación de polímero". En la inundación de polímero se introduce a presión a través de los pozos de inyección una solución acuosa de un polímero de efecto espesante en el yacimiento petrolífero, estando adaptada la viscosidad de la solución acuosa de polímero a la viscosidad del petróleo. Al introducir a presión la solución de polímero se presiona el petróleo, como en
45 el caso de la inundación de agua, a través de los espacios huecos mencionados en la formación partiendo desde el pozo de inyección en dirección al pozo de producción y el petróleo se extrae a través del pozo de producción. Por el hecho de que la formulación de polímero presenta aproximadamente la misma viscosidad que el petróleo, se reduce el peligro de que la formulación de polímero llegue sin efecto hasta el pozo de producción. De este modo se produce la movilización del petróleo de forma mucho más uniforme que en el caso del uso de agua muy fluida y se puede
50 movilizar petróleo adicional en la formación. Se desvelan particularidades con respecto a la inundación de polímero así como polímeros adecuados para ello, por ejemplo, en "*Petroleum, Enhanced Oil Recovery*, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, edición en línea, John Wiley & Sons, 2010".

Se sabe cómo emplear copolímeros que se asocian de forma hidrófoba para la inundación de polímero. El experto en la materia entiende por "copolímeros que se asocian de forma hidrófoba" polímeros solubles en agua que
55 presentan grupos hidrófobos en posición lateral o terminal, tales como por ejemplo cadenas más largas de alquilo. En solución acuosa, tales grupos hidrófobos se pueden asociar consigo mismos o con otras sustancias que presentan grupos hidrófobos. Por ello se forma una red asociativa que causa un efecto espesante (adicional). Están descritas particularidades en cuanto al uso de los copolímeros que se asocian de forma hidrófoba para la extracción terciaria de petróleo, por ejemplo, en el artículo de revisión de Taylor, K. C. y Nasr-El-Din, H. A. en *J. Petr. Sci. Eng.*

1998, 19, 265-280.

El documento WO 85/03510 A1 desvela copolímeros que se asocian de forma hidrófoba, solubles en agua, con un peso molecular promedio en peso M_w de 800 000 g/mol a 3 millones g/mol así como su uso para la extracción terciaria de petróleo. Los copolímeros comprenden del 40 al 99,9 % en moles de acrilamida, de 0 al 50 % en moles de ácido acrílico y del 0,1 al 10 % en moles del macromonomero $H_2C=CH-COO-(EO)_{5-40}-R$, refiriéndose EO a grupos etilenoxi y R a un resto alquilo con 8 a 16 átomos de carbono.

El documento WO 2006/002936 A1 desvela copolímeros solubles en agua compuestos por (met)acrilamida, (met)acrilamida modificada con grupos ácido sulfónico, tal como por ejemplo ATBS, así como acrilatos o éteres de alilo que comprenden grupos polialcoxi. Los grupos polialcoxi pueden comprender un grupo hidrocarburo terminal con 10 a 40 átomos de carbono. El documento desvela además el uso de tales copolímeros como adición para sistemas acuosos de materiales de construcción, tales como por ejemplo cemento, cal o escayola.

El documento WO 2010/133527 A2 desvela copolímeros que se asocian de forma hidrófoba así como su uso para la extracción terciaria de petróleo. Los copolímeros comprenden del 25 al 99,9 % en peso de monómeros hidrófilos, monoetilénicamente insaturados, tales como por ejemplo acrilamida o ácido acrílico así como del 0,1 al 20 % en peso de al menos un macromonomero de la fórmula general $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$, refiriéndose EO a grupos etilenoxi, AO a grupos alquilenoxi con al menos 4 átomos de carbono, R a un grupo de enlace y R' a H o a un resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono. El documento WO 2011/015520 A1 desvela un procedimiento para la preparación de tales copolímeros que se asocian de forma hidrófoba mediante polimerización en solución acuosa en presencia de tensioactivos.

El documento WO 2012/069477 A1 desvela un procedimiento para la extracción terciaria de petróleo a partir de formaciones de petróleo con una temperatura de yacimiento de 35 a 120 °C, preferentemente de 40 °C a 90 °C, en el que se emplea un copolímero que se asocia de forma hidrófoba que comprende del 0,1 al 15 % en peso del macromonomero que se ha descrito anteriormente $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ así como del 85 al 99,9 % en peso de acrilamida o derivados de acrilamida y monómeros monoetilénicamente insaturados con grupos COOH, SO_3H o PO_3H_2 . EO, AO, R y R' tienen los significados como se han definido anteriormente. El peso molecular promedio en peso M_w del copolímero asciende a de 1 millón a 3 millones g/mol. De forma particularmente preferente se trata de un copolímero que comprende acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (ATBS) así como dicho macromonomero.

El documento WO 2012/069478 A1 desvela un procedimiento para la extracción terciaria de petróleo en el que se emplea el copolímero descrito por el documento WO 2012/069477 A1. La formulación empleada presenta una viscosidad de al menos 5 mPas y se inyecta con una velocidad de cizalla de al menos $30.000\ s^{-1}$ en la formación.

Nuestra anterior solicitud europea WO 2014/095608 A1 desvela un procedimiento para la preparación de macromonomeros $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-25}(EO)_{0-15}R'$, refiriéndose EO a grupos etilenoxi, AO a grupos alquilenoxi con al menos 4 átomos de carbono, R a un grupo de enlace y R' a H o a un resto hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono. En el procedimiento se etoxila y alcoxila un alcohol $H_2C=CH-R-OH$ mediante el uso de un catalizador básico que contiene KOMe y/o NaOMe, llevándose a cabo la alcoxilación con óxidos de alquileo a una temperatura menor o igual a 135 °C y no ascendiendo la cantidad de iones K^+ a más del 0,9 % en moles con respecto al alcohol. En este caso se obtienen macromonomeros con proporciones particularmente reducidas de productos secundarios de efecto reticulante. Además, la solicitud desvela un macromonomero que se puede obtener mediante el procedimiento, copolímeros que contienen el macromonomero así como su uso para aplicaciones en campos petrolíferos.

Nuestra anterior solicitud europea WO 2014/095621 A1 desvela copolímeros que se asocian de forma hidrófoba que contienen del 25 al 99,9 % en peso de al menos un monómero hidrófilo, por ejemplo acrilamida y/o ácido acrílico, así como del 0,1 al 20 % en peso de al menos un macromonomero $H_2C=CH-R-O-(EO)_{23-26}(CH_2CH(R''))_{8,5-17,25}(EO)_{0-15}R'$, refiriéndose EO a grupos etilenoxi, R a un grupo de enlace, R' a H o un resto hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono y refiriéndose R'' a un resto hidrocarburo con al menos 2 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono en todos los restos R'' ascienda a de 25,5 a 34,5. En este caso, el macromonomero se puede obtener mediante el procedimiento descrito en el documento WO 2014/095608 A1 y la polimerización se lleva a cabo en presencia de un componente con actividad superficial no polimerizable. El documento WO 2014/095621 A1 desvela además el uso de tales copolímeros para la extracción terciaria de petróleo, pero no desvela ningún detalle de procedimientos de EOR. A causa del uso de macromonomeros con proporciones particularmente reducidas de productos secundarios de efecto reticulante se obtienen copolímeros con proporciones muy reducidas de gel.

En el caso de la inundación de polímero se trata de un procedimiento a gran escala. Si bien es cierto que los polímeros usados se emplean solo como soluciones diluidas, los volúmenes inyectados por día son muy elevados y típicamente se prosigue con la inyección a lo largo de varios meses hasta varios años. La necesidad de polímero para un campo petrolífero promedio puede ascender desde luego a de 5000 a 10 000 t de polímero por año. Por tanto, para un procedimiento rentable es de suma importancia la mayor eficiencia posible de la viscosidad, es decir, la viscosidad por cantidad de sustancia. Incluso una pequeña mejora de la eficiencia de la viscosidad puede conducir a una significativa mejora de la rentabilidad.

Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con el documento WO 2012/069477 A1 con los macromonómeros $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ presentan una característica evolución de la viscosidad dependiendo de la temperatura. Las Figuras 1a y 1b de la presente solicitud muestran en cada caso la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas de distintos copolímeros de la temperatura y, de hecho, la viscosidad de dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado, en concreto de un copolímero de aproximadamente el 50 % en peso de acrilamida y aproximadamente el 50 % en peso de ATBS de sodio (copolímero V3), (ATBS = sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) de un copolímero del 75 % en moles de acrilamida y del 25 % en moles de acrilato de sodio (copolímero V4) así como además de un copolímero asociativo de aproximadamente el 50 % en peso de acrilamida, aproximadamente el 48 % en peso de ATBS de sodio así como el 2 % en peso de dicho macromonómero (copolímero V1). En el caso de los dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado, la viscosidad disminuye con temperatura creciente. En el caso del copolímero asociativo, la viscosidad de las soluciones acuosas en primer lugar aumenta claramente, pasa a aproximadamente 60 °C por un máximo y después vuelve a disminuir. Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con el documento WO 2012/069477 A1 presentan, por tanto, alrededor de 60 °C una alta eficiencia de la viscosidad y, por tanto, permiten una realización particularmente rentable de la inundación de polímero en yacimientos con temperaturas de yacimiento alrededor de 60 °C.

Pero existen yacimientos con temperaturas de yacimiento incluso mayores. En el caso de la inundación de polímero en tales yacimientos mediante el uso de los copolímeros descritos, la eficiencia de la viscosidad empeora. Por tanto, sería deseable tener disponibles copolímeros espesantes que se pudiesen emplear incluso a mayores temperaturas de yacimiento con una elevada eficiencia de la viscosidad.

Existe una necesidad muy particular de mejorar los copolímeros de acrilamida-acrilato de sodio. Los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico, por ejemplo los copolímeros que contienen ATBS, presentan viscosidades claramente mayores que los copolímeros que contienen ácido acrílico en el caso del uso en un entorno salino, muy en particular en el caso del uso en un entorno altamente salino. Desde un punto de vista meramente técnico, por lo tanto, se ha de dar preferencia a los copolímeros que contienen ATBS frente a los que contienen ácido acrílico. Pero desventajosamente, el monómero ATBS es bastante más caro que el ácido acrílico. Por consiguiente, los copolímeros de acrilamida-acrilato de sodio por motivos de rentabilidad se siguen aplicando con frecuencia en la inundación de polímero, al menos en yacimientos no demasiado salinos. Por lo tanto, sería deseable tener a disposición copolímeros espesantes del tipo acrilamida-acrilato de sodio con una eficiencia de viscosidad claramente mejorada.

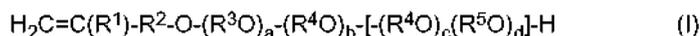
Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición polímeros de efecto espesante mejorados para la aplicación en la inundación de polímero.

Por consiguiente, se halló un procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos en el que se inyecta una formulación acuosa que comprende al menos un copolímero (P) soluble en agua, espesante, a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, en el que el copolímero (P) soluble en agua comprende al menos

(A) del 30 al 99,99 % en peso de al menos un monómero (A) hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, neutro seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metil(met)acrilamida así como

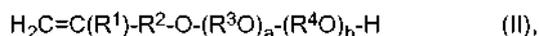
(B) del 0,01 al 15 % en peso de al menos un macromonómero (B) monoetilénicamente insaturado, que comprende al menos, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo y en el que en el caso del al menos un macromonómero (B) se trata de una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) de las fórmulas generales

(B1)



así como

(B2)



refiriéndose las indicaciones de cantidades en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P), ascendiendo la proporción molar x de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,1 a 0,99 y teniendo los restos e índices los siguientes significados:

- R¹: H o metilo,
R²: un enlace simple o un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, refiriéndose R³⁵ a un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,
R³: independientemente entre sí grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno o grupos alquileo R⁴, a condición de que se trate en el caso de al menos el 90 % en moles de los restos R³ de grupos etileno,
5 R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, refiriéndose los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente entre sí a H o a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, a condición de que no todos los restos se refieran a H y la suma de los átomos de carbono de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ ascienda a de 2 a 8,
10 R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,
a un número de 10 a 35,
b un número de 5 a 30,
c un número de 0 a 2,
d un número de 1 a 15
15 y en el que además
- el copolímero presenta un peso molecular promedio en peso M_w de 1*10⁶ g/mol a 30*10⁶ g/mol,
 - la cantidad del copolímero en la formulación acuosa asciende a del 0,02 al 2 % en peso y
 - la temperatura del yacimiento petrolífero asciende a de 20 °C a 120 °C.

20 En una forma de realización de la invención se emplean copolímeros que comprenden adicionalmente monómeros que comprenden grupos -SO₃H.

En una forma de realización de la invención se emplean copolímeros que comprenden adicionalmente monómeros que comprenden grupos -COOH.

En una forma de realización de la invención se emplean copolímeros que comprenden adicionalmente monómeros que comprenden grupos -SO₃H y grupos -COOH.

25 Sorprendentemente, se halló que el corto bloque terminal de poli(óxido de etileno/óxido de alquileo) en el macromonómero (B1) no perjudica sustancialmente la asociación de los copolímeros en solución acuosa, sino que por el contrario conduce a copolímeros con un perfil mejorado de propiedades, que son particularmente adecuados para la extracción terciaria de petróleo.

30 En un segundo aspecto de la invención se hallaron copolímeros (P) solubles en agua con la composición que se ha descrito anteriormente.

En un tercer aspecto de la invención se halló un procedimiento para la preparación de tales copolímeros (P).

En cuanto a la invención se va a exponer en particular lo siguiente:

Copolímeros (P) solubles en agua

35 Para el procedimiento de acuerdo con la invención para la extracción de petróleo se emplea una formulación acuosa de al menos un copolímero (P) soluble en agua, espesante, se inyecta a través de un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. Un procedimiento de este tipo se denomina también "inundación de polímero".

40 El polímero (P) de acuerdo con la invención o usado de acuerdo con la invención es un copolímero que se asocia de forma hidrófoba. En principio, el experto en la materia conoce la expresión "copolímeros que se asocian de forma hidrófoba". En este caso se trata de copolímeros solubles en agua que, aparte de las partes hidrófilas de la molécula, presentan grupos hidrófobos. En solución acuosa, los grupos hidrófobos se pueden asociar consigo mismos o con otras sustancias que presentan grupos hidrófobos a causa de fuerzas intermoleculares. Por ello se produce una red polimérica enlazada mediante fuerzas intermoleculares que intensifica el efecto de aumento de la viscosidad de los copolímeros.

45 En el caso ideal, los copolímeros usados de acuerdo con la invención se deberían poder mezclar con agua en una relación discrecional. Pero de acuerdo con la invención es suficiente que los copolímeros sean solubles en agua al menos a la concentración deseada de uso y con el valor de pH deseado. Por norma general, la solubilidad en agua a temperatura ambiente en las condiciones de uso debería ascender al menos a 25 g/l.

50 De acuerdo con la invención, el copolímero que se asocia de forma hidrófoba, soluble en agua, comprende del 30 al 99,99 % en peso de al menos un monómero (A) hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, neutro, preferentemente acrilamida, así como del 0,01 al 15 % en peso de al menos un macromonómero (B) anfífilo, monoetilénicamente insaturado, que comprende, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo y uno hidrófobo. Además, evidentemente también pueden estar presentes otros monómeros etilénicamente insaturados, en particular monómeros monoetilénicamente insaturados.

Mediante otros monómeros se pueden modificar las propiedades de los copolímeros solubles en agua y adaptarse al fin de uso deseado. El experto en la materia realiza una selección adecuada con respecto a otros monómeros etilénicamente insaturados en función de las propiedades deseadas del polímero.

- 5 En el caso de los otros monómeros etilénicamente insaturados se trata en particular de monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos, preferentemente de aquellos seleccionados del grupo de monómeros (C) monoetilénicamente insaturados aniónicos hidrófilos, que comprenden al menos un grupo ácido o sus sales así como monómeros (D) monoetilénicamente insaturados catiónicos hidrófilos, que comprenden al menos un grupo amonio.

Monómeros (A)

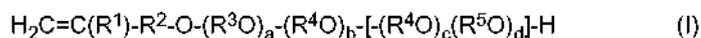
- 10 De acuerdo con la invención, el copolímero (P) comprende al menos un monómero (A) hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, neutro, seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida. Preferentemente se trata de (met)acrilamida, en particular de acrilamida. Siempre que se empleen mezclas de distintos monómeros (A), en el caso de al menos el 50 % en moles de los monómeros (A) se debería tratar de (met)acrilamida, preferentemente de acrilamida.
- 15 De acuerdo con la invención, la cantidad de los monómeros (A) asciende a del 30 al 99,99 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros en el copolímero (P), preferentemente del 30 al 99,9 %, en peso, en particular del 35 % en peso al 99,5 % en peso y, por ejemplo, del 45 al 99,5 % en peso.

Macromonómeros (B)

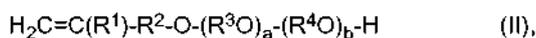
- 20 El copolímero (P) comprende al menos un macromonómero (B) monoetilénicamente insaturado anfífilo, que comprende, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo Y y un grupo hidrófobo Z. Opcionalmente puede estar presente también un espaciador X entre el grupo monoetilénico y el grupo Y. Los macromonómeros B pueden presentar en particular la siguiente estructura: $H_2C=C(R^1)-X-Y-Z$ o $H_2C=C(R^1)-Y-Z$.

De acuerdo con la invención se trata en el caso de al menos uno de los macromonómeros (B) de una mezcla que comprende al menos macromonómeros (B1) y (B2) de las fórmulas generales

- 25 (B1)



así como
(B2)



- 30 Los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) tienen en este caso el significado expuesto a continuación.

R^1 se refiere a H o a un grupo metilo, preferentemente a H.

- 35 R^2 se refiere a un enlace simple o preferentemente un grupo de enlace bivalente $-OR^{35}$, refiriéndose R^{35} a un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente se trata en el caso de R^6 de un grupo 1,ω-alquileo $-(CH_2)_k-$ lineal, en el que k se refiere a de 1 a 6, preferentemente de 3 a 6 y de forma particularmente preferente a 4.

- Los restos R^3 se refieren independientemente entre sí a grupos etileno $-CH_2CH_2-$, grupos 1,2-propileno $-CH_2CH(CH_3)-$ o grupos 1,2-alquileo R^4 , a condición de que en el caso de al menos el 90 % en moles de los restos R^3 se trate de grupos etileno. De forma preferente se trata en el caso de al menos el 95 % en moles de los restos R^3 de grupos etileno y de forma muy particularmente preferente se trata en el caso de los restos R^3 en exclusiva de grupos etileno. Por tanto, en el caso de $-(R^3O)_a-$ se trata de un bloque que se compone en esencia de grupos etileno y que puede comprender además opcionalmente pequeñas cantidades de grupos alquilenoxi superiores.
- 40

El índice a se refiere a un número de 10 a 35, preferentemente de 15 a 30, de forma particularmente preferente de 20 a 28 y, por ejemplo, de 23 a 26.

- 45 Los restos R^4 se refieren independientemente entre sí a grupos alquileo $-CR^6R^7-CR^8R^9-$, refiriéndose los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente entre sí a H o a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 a 3 átomos de carbono, a condición de que no todos los restos se refieran a H y la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 ascienda a 2 a 8, preferentemente a 2 o 3. En el caso de los restos se puede tratar, por ejemplo, de restos metilo, etilo o propilo. Por tanto, en el caso de $-(R^4O)_b-$ se trata de un bloque

de grupos alquilenoxi que comprenden al menos 4 átomos de carbono.

5 En una forma de realización de la invención, en los restos R^4 en cada caso 2 o 3, preferentemente 3 de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se refieren a H. En una forma de realización se refieren en los restos R^4 en cada caso 2 o 3, preferentemente 3 de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 a H, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 en cada caso a 2 o 3.

10 En una forma de realización de la invención, la suma de átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 asciende en cada caso a 2, refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en moles de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 y R^8 a H y R^9 a etilo. En esta forma de realización se trata por tanto en el caso de $-R^4O-$ de grupos butilenoxi, preferentemente de grupos butilenoxi que se derivan en esencia de óxido de 1,2-buteno.

15 En una forma de realización de la invención, la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 asciende en cada caso a 3, refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en moles de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 , R^8 a H y R^9 a n-propilo. En esta forma de realización se trata por tanto en el caso de $-R_4O-$ de grupos pentilenoxi, de forma particularmente preferente de grupos pentilenoxi que se derivan en esencia de óxido de 1,2-penteno.

El índice b se refiere a un número de 5 a 30, en particular de 5 a 25, preferentemente de 7 a 25, de forma particularmente preferente de 8 a 20 y, por ejemplo, de 8 a 18 o, por ejemplo, de 12 a 20.

R^5 se refiere a un grupo etileno $-CH_2CH_2-$.

20 En la anterior fórmula (I), $-(R^4O)_c(R^5O)_d-$ se refiere a un bloque de óxido de alquileo que comprende unidades de etilenoxi $-R^5O-$ así como opcionalmente unidades de alquilenoxi $-R^4O-$ tal como se ha definido anteriormente, estando dispuestas las unidades $-R^5O-$ y $-R^4O-$ por norma general de forma estadística, pero pudiendo estar dispuestas también por bloques o de forma alternante.

El índice c se refiere a un número de 0 a 2, en particular de 0 a 1,5 y, por ejemplo, de 0,1 a 1.

25 El índice d se refiere a un número de 1 a 15, preferentemente de 1,5 a 10 y de forma particularmente preferente de 2 a 5.

En la fórmula (I), los grupos $-(R^3O)_a-$, $-(R^4O)_b-$ así como $-(R^4O)_c(R^5O)_d-$ están dispuestos en el orden mostrado en la fórmula (I) y en la fórmula (II), los grupos $-(R^3O)_a-$ y $-(R^4O)_b-$ están dispuestos en el orden mostrado en la fórmula (II).

30 Para el experto en la materia del campo de los polialcoxilatos es evidente que con una alcoxilación se obtiene una distribución de longitudes de cadena y que en el caso de los índices a, b, c y d se trata de valores medios a lo largo de todas las moléculas. Por consiguiente, los índices a, b, c y d no son números naturales, sino números racionales.

Para el macromonomero (B1), esto significa por ejemplo que incluso con valores de $c > 0$ en la mezcla están presentes macromonomeros que no presentan unidades R^4O , mientras que otros macromonomeros (B1) presentan una o incluso más de una unidad R^4O .

35 De acuerdo con la invención, la proporción molar x de los macromonomeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) asciende a de 0,1 a 0,99, en particular de 0,3 a 0,99, preferentemente de 0,3 a 0,95, de forma particularmente preferente de 0,45 a 0,9, de forma muy particularmente preferente de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8.

40 En una forma de realización preferente de la invención, la cantidad b+c de los restos R^4O presentes se selecciona a condición de que la suma de todos los átomos de carbono en todos los restos presentes R^6 , R^7 , R^8 y R^9 conjuntamente ascienda a de 25 a 50, preferentemente a de 28 a 46. Dicho en otras palabras, en esta forma de realización la cantidad de los restos R^4O es menor cuantos más átomos de carbono comprendan las unidades alquilenoxi R^4O .

45 En otra forma de realización de la invención, en R^4 2 o 3, preferentemente 3 de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se refieren a H, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 a 2 o 3, seleccionándose la cantidad b+c de los restos R^4O presentes a condición de que la suma de todos los átomos de carbono en todos los restos presentes R^6 , R^7 , R^8 y R^9 ascienda conjuntamente a de 25 a 50, preferentemente de 28 a 46.

50 En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los macromonomeros (B) se trata de macromonomeros (B1) y (B2) en los que R^3 se refiere a grupos etileno y la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 asciende a 2, refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en moles de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 , R^8 a H y R^9 a etilo. Dicho en otras palabras, en el caso de los restos R^4 se trata de grupos butileno. Además, a se refiere a un número de 20 a 28, preferentemente de 23 a 26, b a un número de 10 a 25, preferentemente de 14 a 23, de forma particularmente preferente de 14 a 20, de forma muy particularmente preferente de 14 a 18, c a 0 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1,5, d a un número de 1,5 a 10, preferentemente de 1,5 a 5. La proporción molar x de los macromonomeros (B1) asciende en esta forma de realización en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente de 0,45

a 0,9 con respecto a la suma de los monómeros (B1) y (B2) conjuntamente.

En otra forma de realización de la invención, en el caso de los macromonómeros (B) se trata de macromonómeros (B1) y (B2) en los que R^3 se refiere a grupos etileno, la suma de los átomos de carbono de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 asciende a 3, refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en moles de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 , R^8 a H y R^9 a n-propilo. Dicho en otras palabras, en el caso de los restos R^4 se trata de grupos pentileno. Además, a se refiere a un número de 20 a 28, preferentemente de 23 a 26, b a un número de 5 a 16, preferentemente de 8 a 12, c a de 0 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1,5, d a un número de 1,5 a 10, preferentemente de 1,5 a 5. La proporción molar x de los macromonómeros (B1) asciende en esta forma de realización en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente de 0,45 a 0,9 con respecto a la suma de los monómeros (B1) y (B2) conjuntamente.

Aparte de los macromonómeros (B1) y (B2) pueden estar presentes evidentemente también otros macromonómeros distintos de los mismos que comprenden grupos anfífilos, hidrófobos e hidrófilos, Tales macromonómeros en principio son conocidos por el experto en la materia. A este respecto se puede tratar en particular de derivados de acrilamida, ácido acrílico, ácido maleico, unidades de vinilo o de alilo. Los ejemplos comprenden en particular macromonómeros a base de ácido (met)acrílico de fórmula general $H_2C=C(R^{18})-COO-(CH_2CH_2O)_n-R^{19}$, refiriéndose R^{18} a H o metilo, l a un número de 5 a 50 y R^{19} a un grupo hidrocarburo con 8 a 36 átomos de carbono. Otros ejemplos comprenden monómeros catiónicos de fórmula general $H_2C=C(R^{18})-CO-NH-R^{36}-N^+(CH_3)_2R^{37}X^-$, refiriéndose R^{36} a un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo 1,ω-alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, R^{37} a un grupo hidrocarburo con 8 a 30 átomos de carbono y X^- a un anión.

En caso de que aparte de los macromonómeros (B1) y (B2) estén presentes también otros macromonómeros (B), la proporción de (B1) y (B2) debería ascender al menos al 50 % en peso con respecto a la suma de todos los macromonómeros empleados, preferentemente al menos al 80 % en peso. De forma particularmente preferente están presentes en exclusiva macromonómeros (B1) y (B2).

De acuerdo con la invención, la cantidad de los macromonómeros (B), preferentemente la cantidad total de (B1) y (B2) asciende a del 0,01 al 15 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros en el copolímero (P), preferentemente a del 0,1 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente a del 0,5 al 8 % en peso de forma muy particularmente preferente a del 0,8 al 5 % en peso y, por ejemplo, a del 1 al 2,5 % en peso.

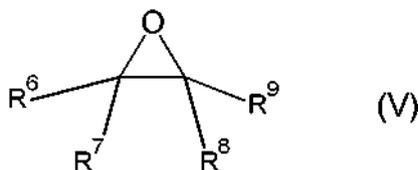
Preparación de los macromonómeros (B1) y (B2)

La preparación de los macromonómeros (B1) y (B2) se puede realizar de una forma en principio conocida mediante alcoxilación de un alcohol monoetilénicamente insaturado de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-OH$ (III), teniendo R^1 y R^2 los significados que se han expuesto anteriormente.

El alcohol $H_2C=C(R^1)-R^2-OH$ (III) se puede alcoxilar en un procedimiento de tres pasos.

En una primera etapa (S1) se alcoxila en primer lugar con la cantidad deseada de óxido de etileno, opcionalmente con una mezcla de óxido de etileno así como no más del 10 % en moles de óxidos de etileno superiores. En este caso se produce un alcohol alcoxilado de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV), teniendo R^3 el significado que se ha expuesto anteriormente.

En una segunda etapa (S2) se hace reaccionar el alcohol alcoxilado $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) con óxidos de alquileo de fórmula general (V)



teniendo R^6 , R^7 , R^8 y R^9 el significado que se ha definido al principio. Con esta alcoxilación se produce el macromonómero (B2) que ya se ha descrito de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

El macromonómero (B2) se hace reaccionar en una tercera etapa (S3) con óxido de etileno, produciéndose la anterior mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2).

La realización de una alcoxilación inclusive la preparación de copolímeros de bloques a partir de distintos óxidos de alquileo en principio es conocida por el experto en la materia. El experto en la materia sabe así mismo que a través de las condiciones de reacción, en particular la selección del catalizador, se puede influir en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos así como en la orientación de las unidades de óxido de alquileo en una cadena de poliéter.

La alcoxilación se puede efectuar en particular mediante alcoxilación catalizada por base. En la primera etapa (S1) se puede mezclar el alcohol usado como material de partida en un reactor a presión con hidróxidos de metal alcalino, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos de metal alcalino, tales como por ejemplo metilato de sodio. Gracias a una presión reducida (por ejemplo <100 mbar) y/o aumento de la temperatura (de 30 a 150 °C), se puede retirar el agua aún presente en la mezcla. Entonces, el alcohol está presente como el correspondiente alcoholato. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y en una primera etapa se añade paso a paso óxido de etileno, opcionalmente mezclado con pequeñas cantidades de óxido de propileno y/u óxidos de alquileo superiores a temperaturas de 120 a 160 °C, preferentemente de 130 a 150 °C. La adición se realiza típicamente en el intervalo de 5 a 15 h sin que deba quedar limitada la invención a esto. Después de la finalización de la adición se deja que la mezcla de reacción de forma apropiada continúe reaccionando, por ejemplo durante 1/2 h a 1 h.

En una segunda etapa (S2) se dosifican a continuación óxidos de alquileo de fórmula general (IV) paso a paso. La temperatura de reacción en el segundo paso se puede conservar o también modificar, habiendo dado buen resultado que no se supere el segundo paso una temperatura de 135 °C. En caso de temperaturas mayores existe el peligro, en particular en caso de tiempos más largos de reacción, que durante la alcoxilación se formen en pequeñas cantidades productos secundarios reticulantes. Tales productos secundarios son extremadamente indeseados, ya que conducen en la polimerización a un aumento de las proporciones de gel en el polímero. Ya que el polímero durante la inundación de polímero se tiene que presionar a través de poros con un tamaño de solo unos pocos micrómetros, incluso pequeñas proporciones de gel son extremadamente molestas, debido a que pueden conducir a la obturación de la formación.

En la tercera etapa (S3) se añade entonces de nuevo óxido de etileno. La S3 se realiza en particular sin adición adicional de un catalizador alcalino y se lleva a cabo en particular a una presión en el intervalo de $1 \cdot 10^5$ Pa a $7 \cdot 10^5$ Pa, de forma preferente de $1 \cdot 10^5$ Pa a $5 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura en el intervalo de 120 °C a 140 °C, de forma particularmente preferente de 125 a 135 °C. La etoxilación en la etapa S3 se realiza en particular a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 a 7 h, en particular de 0,5 a 5 h, preferentemente de 0,5 a 4 h.

La alcoxilación se puede efectuar también mediante técnicas que conducen a distribuciones más estrechas del peso molecular que en el caso de la síntesis catalizada por base. Para esto se pueden emplear como catalizador por ejemplo arcillas de hidróxido doble tal como se describe en el documento DE 43 25 237 A1. La alcoxilación se puede realizar de forma particularmente preferente mediante el uso de catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores de DMC). Están desvelados catalizadores de DMC adecuados por ejemplo en el documento DE 102 43 361 A1, en particular en los párrafos [0029] a [0041] así como la bibliografía citada en el mismo. Por ejemplo, se pueden emplear catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción, el alcohol usado como material de partida se puede mezclar con el catalizador, la mezcla se puede deshidratar tal como se ha descrito anteriormente y se puede hacer reaccionar, tal como se ha descrito, con los óxidos de alquileo. Habitualmente no se emplea más de 250 ppm de catalizador con respecto a la mezcla y el catalizador, gracias a esta cantidad reducida, puede permanecer en el producto.

La alcoxilación se puede efectuar además también catalizada con ácido. En el caso de los ácidos se puede tratar de ácidos de Brønsted o de Lewis. Para la realización de la reacción, el alcohol usado como material de partida se puede mezclar con el catalizador, la mezcla se puede deshidratar tal como se ha descrito anteriormente y se puede hacer reaccionar, tal como se ha descrito, con los óxidos de alquileo. Al final de la reacción, el catalizador ácido se puede neutralizar mediante adición de una base, por ejemplo KOH o NaOH y en caso necesario se puede retirar mediante filtración. En el caso de éteres de vinilo lábiles a ácido como alcoholes de fórmula general (III), la mayoría de las veces se prescinde de una alcoxilación catalizada con ácido.

Mediante la realización expuesta de las tres etapas S1, S2 y S3 se obtiene una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) en la relación de cantidades ya expuesta. La formación de una mezcla se puede explicar del siguiente modo: después de la segunda etapa de alcoxilación (S2) con óxidos de alquileo de fórmula (V) se obtienen en primer lugar macromonómeros (B2) de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II). En la fórmula (II), la cadena de polioxilalquileo en función del tipo de los óxidos de alquileo empelados presenta un grupo alcohol secundario (o incluso uno terciario) como grupo terminal, en concreto un grupo $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-OH$. Con la posterior reacción con óxido de etileno en la etapa (S3) se producen moléculas con grupos OH primarios terminales, en concreto $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-O-CH_2CH_2OH$. Ya que los grupos OH primarios son más reactivos que los grupos OH secundarios o terciarios, los grupos OH primarios reaccionan preferentemente con óxido de etileno adicional. Por tanto, el óxido de etileno añadido en la etapa (II) no reacciona de forma uniforme con los macromonómeros (B2) presentes después de la etapa S2 de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II). Si ya ha reaccionado una parte de los macromonómeros (B2) con óxido de etileno hasta dar $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-CH_2CH_2OH$, entonces estos productos intermedios reaccionan preferentemente con óxido de etileno adicional. Ya que la cantidad de óxido de etileno en la etapa S3 es relativamente baja, esta diferente reactividad tiene como consecuencia que una parte de las moléculas (B2) ni siquiera reaccionan, mientras que otras reaccionan de manera sobreproporcional. Por tanto, si se añaden p equivalentes de óxido de etileno y si la proporción de los macromonómeros (B1) en la mezcla asciende a x, entonces a partir de esto se puede calcular el valor de $d = p/x$. Evidentemente también se puede determinar d analíticamente.

La alcoxilación en la etapa (S2) en función de las condiciones de reacción transcurre por completo o no por completo, de tal manera que pueden quedar pequeñas cantidades de los óxidos de alquileo (V) en la mezcla de reacción sin haber reaccionado. Esto, en particular en el caso de la alcoxilación preferente que se ha descrito anteriormente, puede ser el caso a no más de 135 °C. Evidentemente, los restos de los óxidos de alquileo (V) se pueden separar de la forma habitual antes de la etoxilación final. Pero también es posible dejar los mismos para la alcoxilación en el producto. Se ha hallado que dicha cantidad residual de óxidos de alquileo (V) se reduce claramente a lo largo de la etapa S3. En otras palabras, se incorpora una parte de los óxidos de alquileo (V) eventualmente restantes a lo largo de la etapa S3 en el bloque terminal $-(R^4O)_c(R^5O)_d-H$, es decir, a este respecto se puede tratar de un bloque mixto de unidades de alquilenoxi R^4O así como de unidades etilenoxi R^5O . En caso de que los óxidos de alquileo en la etapa S2 reaccionen por completo o se separen después en la etapa S2, se puede tratar en el caso del bloque terminal también de un bloque de óxido de etileno puro, es decir $c = 0$.

Procedimiento de preparación preferente para los macromonómeros (B)

En una forma de realización ventajosa se pueden preparar los macromonómeros (B) mediante el procedimiento preferente expuesto a continuación.

En este caso, la etapa S1 se lleva a cabo con adición de un catalizador K1 alcalino que contiene KOMe y/o NaOMe.

La etapa S2 se efectúa con adición de un catalizador K2 alcalino, ascendiendo la concentración de iones potasio en la reacción en la etapa S2 a igual o menor al 0,9 % en moles, preferentemente menor al 0,9 % en moles, preferentemente en el intervalo del 0,01 al 0,9 % en moles, en particular preferentemente del 0,01 al 0,5 % en moles con respecto al alcohol empleado $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) y llevándose a cabo la reacción en la etapa S2 a una temperatura de menor o igual a 135 °C, preferentemente menor de 135 °C, de forma particularmente preferente de menor o igual a 130 °C, por ejemplo de 120 °C a 130 °C, obteniéndose el macromonómero (B2).

En la etapa S3 se hace reaccionar una parte del macromonómero (B2) con óxido de etileno, produciéndose la mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2).

Las condiciones preferentes mencionadas a continuación (por ejemplo, intervalos de presión y/o temperatura) en las reacciones en las etapas S1, S2 y S3 significan que la respectiva etapa se lleva a cabo por completo o en parte en las condiciones indicadas.

Preferentemente, la etapa S1 comprende en primer lugar la reacción del alcohol (III) monoetilénicamente insaturado con el catalizador K1 alcalino. Típicamente se mezcla para esto el alcohol (III) usado como material de partida en un reactor a presión con un catalizador K1 alcalino. Gracias a la presión reducida de típicamente menos de 100 mbar, preferentemente en el intervalo de 30 a 100 mbar y/o aumento de la temperatura típicamente en el intervalo de 30 a 150 °C, se puede retirar el agua y/o los compuestos de bajo punto de ebullición aún presentes en la mezcla. El alcohol está presente después en esencia como el correspondiente alcoholato. A continuación, típicamente, la mezcla de reacción se trata con gas inerte (por ejemplo nitrógeno).

Preferentemente, la etapa S1 comprende la adición de óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de óxidos de alquileo superiores a la mezcla de alcohol (III) y catalizador K1 alcalino. Después de la finalización de la adición del óxido de etileno así como opcionalmente otros óxidos de alquileo típicamente se deja reaccionar posteriormente la mezcla de reacción. La adición inclusive las opcionales relajaciones (reducción temporal de la presión de, por ejemplo, $6 \cdot 10^5$ Pa a $3 \cdot 10^5$ Pa absoluto) así como inclusive la reacción posterior se realiza típicamente a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 36 h, preferentemente de 5 a 24 h, de forma particularmente preferente de 5 a 15 h, de forma especialmente preferente de 5 a 10 h.

La etapa S1 se realiza típicamente a temperaturas de 120 a 160 °C, preferentemente de 130 a 150 °C, de forma particularmente preferente de 140 a 150 °C. En particular, la etapa S1 comprende la adición del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo a la mezcla de alcohol (III) y catalizador K1 alcalino a una temperatura de 120 a 160 °C, de forma particularmente preferente de 140 a 150 °C.

Preferentemente se realiza la adición del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo a la mezcla de alcohol (III) y catalizador K1 alcalino a una presión en el intervalo de 1 a 7 bar, preferentemente en el intervalo de 1 a 6 bar. Para cumplir con las condiciones en cuanto a la técnica de seguridad, la adición en la etapa S1 se lleva a cabo típicamente a una presión en el intervalo de $1 \cdot 10^5$ Pa a $4 \cdot 10^5$ Pa, preferentemente de $1 \cdot 10^5$ Pa a $3,9 \cdot 10^5$ Pa, de forma particularmente preferente de $1 \cdot 10^5$ Pa a $3,1 \cdot 10^5$ Pa o, en otra realización de la invención, a de $3 \cdot 10^5$ Pa a $6 \cdot 10^5$ Pa. En particular se lleva a cabo la adición de óxido de etileno y/o la reacción posterior a las presiones que se han mencionado anteriormente.

Preferentemente, la etapa S1 comprende la adición del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo a una mezcla de alcohol A1 y catalizador K1 alcalino a lo largo de un periodo de tiempo de menor o igual a 36 h, preferentemente menor o igual a 32 h, de forma particularmente preferente a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 32 h, en particular preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 5 a 15 h y a una presión de menor o igual a $5 \cdot 10^5$ Pa, preferentemente a de $1 \cdot 10^5$ Pa a $4 \cdot 10^5$ Pa, en particular preferentemente a de $1 \cdot 10^5$ Pa a $3,9 \cdot 10^5$ Pa. En particular, el periodo de tiempo que se ha indicado anteriormente

comprende la adición de óxido de etileno y/o la reacción posterior.

En particular se puede realizar la reacción de un alcohol (III) monoetilénicamente insaturado con óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo con adición de un catalizador K1 alcalino que contiene KOMe (metanolato de potasio) y/o metanolato de sodio (NaOMe) de acuerdo con la etapa S1 del procedimiento preferente en una o varias etapas de etoxilación.

Es particularmente preferente un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo la etapa S1 en las siguientes subetapas:

- reacción del alcohol (III) monoetilénicamente insaturado con el catalizador K1 alcalino,
- reacción de la mezcla de alcohol (III) y catalizador K1 con una parte del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo, en particular del 10 al 50 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso de la cantidad total de óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo,
- una etapa intermedia que comprende una fase de reposo y/o una relajación de presión,
- y la reacción con la parte restante del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo.

Además se prefiere un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo la etapa S1 las siguientes subetapas:

- reacción del alcohol (III) monoetilénicamente insaturado con el catalizador K1 alcalino,
- reacción de la mezcla de alcohol (III) y catalizador K1 con una parte del óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo, en particular del 50 al 98 % en peso, en particular del 80 al 98 % en peso de la cantidad total de óxido de etileno así como opcionalmente cantidades reducidas de otros óxidos de alquileo,
- una etapa para la retirada de compuestos de bajo punto de ebullición con relajación de presión a una presión de menos de 100 mbar, preferentemente de 30 a 100 mbar y/o el aumento de la temperatura típicamente en el intervalo de 30 a 150 °C,
- reacción del producto de etoxilación obtenido con el catalizador K1 alcalino y reacción de la parte restante del óxido de etileno con la mezcla de producto de etoxilación y catalizador K1 alcalino.

El catalizador K1 alcalino contiene en particular del 10 al 100 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso de KOMe y/o NaOMe. El catalizador K1 puede contener, aparte de KOMe y/o NaOMe, otros compuestos alcalinos y/o un disolvente (en particular un alcohol C1 a C6). Por ejemplo, puede estar contenido otro compuesto alcalino seleccionado de hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, alcanolatos de potasio C2 a C6, alcanolatos de sodio C2 a C6 (preferentemente etanolato), alcanolatos de metal alcalinotérreo (en particular alcanolatos C1 a C6, preferentemente metanolato y/o etanolato). Preferentemente, el catalizador K1 contiene aparte de KOMe y/o NaOMe al menos un compuesto alcalino adicional seleccionado de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

En otra forma de realización preferente, el catalizador K1 alcalino se compone de KOMe o de una solución de KOMe en metanol (MeOH). Típicamente se puede emplear una solución del 20 al 50 % en peso de KOMe en metanol (MeOH).

En otra forma de realización preferente, el catalizador K1 alcalino se compone de NaOMe o de una solución de NaOMe en metanol.

En otra forma de realización preferente, el catalizador K1 se compone de una mezcla de KOMe y NaOMe o una solución de KOMe y NaOMe en metanol.

Es ventajoso emplear el catalizador K1 en tal cantidad que se observe un límite superior de 2.500 ppm (aproximadamente el 0,4 % en moles) de KOMe en relación con el alcohol (III) empleado para evitar la descomposición del alcohol (III) monoetilénicamente insaturado. Preferentemente, la concentración de iones potasio en la etapa S1 es menor o igual al 0,4 % en moles con respecto a la cantidad total del alcohol A1 empleado, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,4 % en moles.

Si se añade KOMe en tal cantidad que la concentración se encuentra por encima del 0,9 % en moles con respecto al alcohol (IV) alcoxilado (producto de la etapa de procedimiento S1), se separa KOMe en el procedimiento preferente para la preparación de los macromonómeros (B) antes de la etapa S2 por completo o en parte para obtener una concentración de iones potasio de menos del 0,9 % en moles en la etapa de procedimiento S2. Esto se puede realizar por ejemplo al aislarse y opcionalmente purificarse el alcohol A2 alcoxilado después de la etapa S1.

En otra forma de realización preferente se emplea KOMe en tal cantidad que la concentración de iones potasio después de la reacción en la etapa S1 ya es menor o igual al 0,9 % en moles con respecto a (IV).

5 La etapa S2 del procedimiento preferente comprende la reacción del alcohol (IV) alcoxilado con al menos un óxido de alquileo de fórmula general (V), tal como se ha descrito anteriormente, con adición de un catalizador K2 alcalino al macromonomero (B2) que se ha descrito anteriormente de fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

10 Preferentemente, la etapa S2 comprende en primer lugar la reacción del alcohol (IV) alcoxilado con el catalizador K2 alcalino. Típicamente se mezcla para esto el alcohol A2 en un reactor a presión con el catalizador K2 alcalino. Gracias a la presión reducida de típicamente menos de 10000 Pa, preferentemente en el intervalo de 3000 a 10000 Pa y/o aumento de la temperatura, típicamente en el intervalo de 30 a 150 °C se puede retirar el agua y/o los compuestos de bajo punto de ebullición aún presentes en la mezcla. El alcohol se encuentra después en esencia como el correspondiente alcoholato. A continuación, la mezcla de reacción se trata típicamente con gas inerte (por ejemplo nitrógeno).

15 Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición del al menos un óxido de alquileo (V) a la mezcla que se ha descrito anteriormente de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino. Después de la finalización de la adición del óxido de alquileo (V), típicamente se deja reaccionar posteriormente la mezcla de reacción. La adición inclusive la opcional relajación así como inclusive la reacción posterior se realiza típicamente a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 36 h, preferentemente de 5 a 30 h, de forma particularmente preferente de 10 a 28 h, de forma especialmente preferente de 11 a 24 h.

20 En el procedimiento de preparación preferente, la concentración de iones potasio en la reacción en la etapa S2 es menor o igual al 0,9 % en moles, preferentemente menor al 0,9 % en moles, preferentemente del 0,01 al 0,9 % en moles, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,6 % en moles con respecto al alcohol empleado (IV).

En una forma de realización preferente, la concentración de iones potasio en la reacción en la etapa S2 asciende a del 0,01 al 0,5 % en moles con respecto al alcohol (IV) empleado.

25 En una forma de realización particularmente preferente, la concentración de iones potasio en la reacción en la etapa S2 es menor o igual al 0,9 % en moles, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en moles con respecto al alcohol (IV) empleado y la reacción en la etapa S2 se lleva a cabo a temperaturas de 120 a 130 °C.

30 El catalizador K2 alcalino contiene preferentemente al menos un compuesto alcalino seleccionado de hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, alcanolatos de metal alcalino (en particular alcanolatos C1 a C6, preferentemente metanolato y/o etanolato), alcanolatos de metal alcalinotérreo (en particular alcanolatos C1 a C6, preferentemente metanolato y/o etanolato). Preferentemente, el catalizador K2 contiene al menos un compuesto de sodio básico, en particular seleccionado de NaOH, NaOMe y NaOEt, de forma particularmente preferente NaOMe o NaOH. Como catalizador K2 se puede emplear una mezcla de los compuestos alcalinos mencionados, de forma preferente el catalizador K2 se compone de uno de los compuestos básicos mencionados o de mezclas de los compuestos alcalinos mencionados. Con frecuencia se emplea una solución acuosa de los compuestos alcalinos. En otra forma de realización preferente, el catalizador K2 alcalino se compone de NaOMe o de una solución de NaOMe en metanol (MeOH). Típicamente se puede emplear una solución del 20 al 50 % en peso de NaOMe en metanol (MeOH). Preferentemente, el catalizador K2 no contiene KOMe.

40 Preferentemente se emplea en la etapa S2 un catalizador K2 que contiene al menos un compuesto de sodio básico, en particular seleccionado de NaOH, NaOMe y NaOEt, encontrándose la concentración de iones sodio en la reacción en la etapa S2 en el intervalo del 3,5 al 12 % en moles, preferentemente del 3,5 al 10 % en moles, de forma particularmente preferente del 3,5 al 7 % en moles, de forma muy particularmente preferente del 4 al 6 % en moles con respecto al alcohol (IV) empleado.

45 La reacción en la etapa S2 se lleva a cabo a una temperatura de menor o igual a 135 °C, preferentemente menor o igual a 130 °C. Preferentemente se lleva a cabo la reacción en la etapa S2 a temperaturas de 60 a 135 °C, preferentemente de 100 a 135 °C, de forma particularmente preferente de 120 a 135 °C, de forma muy particularmente preferente de 120 a 130 °C. En particular, la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileo (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino a una temperatura de menor o igual a 135 °C, preferentemente a menor o igual a 130 °C, en particular a temperaturas de 100 a 135 °C, preferentemente de 120 a 130 °C.

50 Preferentemente se lleva a cabo la etapa S2 a una presión en el intervalo de $1 \cdot 10^5$ Pa a $6 \cdot 10^5$ Pa, preferentemente de $1 \cdot 10^5$ Pa a $3,1 \cdot 10^5$ Pa. Para cumplir con las condiciones en cuanto a la técnica de seguridad se lleva a cabo la reacción en la etapa S2 preferentemente una presión en el intervalo de menor o igual a $3,1 \cdot 10^5$ Pa (preferentemente $1 \cdot 10^5$ Pa a $3,1 \cdot 10^5$ Pa) en caso de que la suma de todos los átomos de carbono en los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 ascienda a 2 o a una presión de menor o igual a 2,1 bar (preferentemente de 1 a 2,1 bar), en caso de que la suma de todos los átomos de carbono en los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 ascienda a más de 2. En particular se llevan a cabo la adición de óxido de alquileo (V) y/o la reacción posterior a la presión que se ha mencionado anteriormente. En otra forma de realización preferente se lleva a cabo la etapa S2 en un intervalo de presión de 3 a 6 bar absoluto. En otra realización preferente se puede hacer reaccionar la etapa S2 en un intervalo de presión de $0,2 \cdot 10^5$ Pa bar a

3,1*10⁵ Pa.

Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición del al menos un óxido de alquileo (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino a una presión en el intervalo de 1*10⁵ Pa a 3,1*10⁵ Pa.

5 En una forma de realización, la suma de todos los átomos de carbono en los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ asciende a 2 y la etapa S2 comprende la adición del al menos un óxido de alquileo (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino a una presión en el intervalo de 1*10⁵ Pa a 3,1*10⁵ Pa.

En otra forma de realización, la suma de todos los átomos de carbono en los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ asciende a más de 3, preferentemente a 3 y la etapa S2 comprende la adición del al menos un óxido de alquileo (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino a una presión en el intervalo de 1*10⁵ Pa a 2,1*10⁵ Pa.

10 De forma particularmente preferente se lleva a cabo la etapa S2 a una presión en el intervalo de 1*10⁵ Pa a 3,1*10⁵ Pa (preferentemente a las presiones que se han mencionado anteriormente) y a una temperatura de 120 a 130 °C.

15 Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición (inclusive el tiempo de reacción posterior) del al menos un óxido de alquileo (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador K2 alcalino a lo largo de un periodo de menor o igual a 36 h, preferentemente menor o igual a 32 h, de forma particularmente preferente a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 32 h, de forma muy particularmente preferente a lo largo de un periodo de tiempo de 11 a 24 h y a una presión de menor o igual a 3,1*10⁵ Pa (preferentemente a las presiones que se han mencionado anteriormente).

20 La etapa S3 se realiza en particular sin la adición adicional de un catalizador alcalino. La etapa S3 se lleva a cabo en particular a una presión en el intervalo de 1*10⁵ Pa a 7*10⁵ Pa, preferentemente de 1*10⁵ Pa a 6*10⁵ Pa, de forma muy particularmente preferente en un intervalo de 3*10⁵ Pa a 6*10⁵ Pa absoluto y a una temperatura en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 120 a 140 °C, de forma particularmente preferente de 120 a 135 °C. La etoxilación en la etapa S3 se realiza en particular a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 a 7 h, en particular de 1 a 5 h, preferentemente de 1 a 4 h.

25 Preferentemente, la etapa S3 comprende la adición de óxido de etileno a la mezcla de reacción después de la etapa S2 que contiene el macromonómero (B2) de la fórmula general (II) sin más tratamiento y/o relajación de presión. Después de la finalización de la adición del óxido de etileno, típicamente se deja reaccionar posteriormente a la mezcla de reacción. La adición inclusive la relajación opcional así como inclusive la reacción posterior se realiza típicamente a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 a 10 h, en particular de 2 a 10, de forma muy particularmente preferente de 4 a 8 h.

30 La realización de la etapa S3 causa por norma general que el óxido de alquileo (V) que después de la etapa S2 está presente aún en la mezcla de reacción termine de reaccionar al menos en parte y, por tanto, se retire al menos en parte. Evidentemente es posible retirar el óxido de alquileo (V) que no ha terminado de reaccionar después de la etapa S2 mediante una relajación de presión y/o un aumento de la temperatura después de la etapa S2.

Monómeros (C)

35 Aparte de los monómeros (A) y (B), los copolímeros (P) solubles en agua pueden comprender opcionalmente otros monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos.

En una forma de realización de la invención, los copolímeros (P) solubles en agua, aparte de los monómeros (A) y (B), comprenden al menos un monómero (C) monoetilénicamente insaturado aniónico hidrófilo, que comprende al menos un grupo ácido o sus sales.

40 De forma particularmente preferente, los monómeros (C) hidrófilos empleados opcionalmente se pueden mezclar con agua en una relación discrecional. Por norma general, la solubilidad de los monómeros (C) en agua a temperatura ambiente debería ascender al menos a 50 g/l, preferentemente al menos a 150 g/l y de forma particularmente preferente al menos a 250 g/l.

45 En el caso del grupo ácido se trata preferentemente de al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ o de sus sales. Se prefieren monómeros que comprenden grupos COOH y/o grupos -SO₃H.

Los ejemplos de monómeros que comprenden grupos COOH comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere ácido acrílico.

50 Los ejemplos de monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico comprenden ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acril-amido-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 prefiere ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y se prefiere en particular ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Los ejemplos de monómeros que comprenden grupos ácido fosfónico comprenden ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o ácido (met)acriloloixialquilfosfónicos, se prefiere ácido vinilfosfónico.

- 5 Evidentemente, los grupos ácido pueden estar neutralizados por completo o en parte, es decir, pueden estar presentes como sales. Los contraiones adecuados para el grupo ácido comprenden en particular iones de metal alcalino tales como Li^+ , Na^+ o K^+ así como iones amonio NH_4^+ e iones amonio con restos orgánicos.

- 10 Los ejemplos de iones amonio con restos orgánicos comprenden iones amonio de fórmula general $[\text{NHR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}]^+$ (VI), refiriéndose los restos R^{20} , R^{21} y R^{22} independientemente entre sí a H o restos hidrocarburo alifáticos y/o aromáticos con 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo con grupos OH y/o pudiendo estar sustituidos átomos de carbono no adyacentes por O o N, a condición de que al menos uno de los restos R^{20} , R^{21} y R^{22} no se refiera a H. Además se puede tratar de iones amonio de fórmula general $[\text{R}^{20}\text{R}^{21}\text{HN-R}^{23}\text{-NHR}^{20}\text{R}^{21}]^{2+}$ (VII), teniendo R^{20} y R^{21} el significado que se ha expuesto anteriormente y refiriéndose R^{23} a un resto alquileo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un resto 1,ω-alquileo con 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de iones amonio con restos orgánicos comprenden $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3]^{2+}$ o $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

- 15 Las sales se pueden obtener al neutralizar los monómeros (C) en la forma de ácido antes de la polimerización con las correspondientes bases por completo o en parte. Evidentemente se pueden emplear los monómeros (C) también en la forma de ácido para la polimerización y se pueden neutralizar por completo o en parte los grupos ácido en el copolímero (P) soluble en agua obtenido después de la polimerización.

20 La cantidad de los monómeros (C) asciende, en caso de que estén presentes, al 69,99 % en peso, preferentemente del 0,1 al 69,99 % en peso, en particular del 5 al 64,9 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P) soluble en agua.

Monómeros (D)

- 25 En otra forma de realización de la invención, los copolímeros (P) solubles en agua, aparte de los monómeros (A) y (B) así como opcionalmente los monómeros (C) comprenden al menos un monómero (D) monoetilénicamente insaturado catiónico hidrófilo que comprende al menos un grupo amonio.

- 30 De forma particularmente preferente, los monómeros (D) hidrófilos empleados opcionalmente se pueden mezclar con agua en una relación discrecional. Por norma general, la solubilidad de los monómeros (D) en agua a temperatura ambiente debería ascender al menos a 50 g/l, preferentemente al menos a 150 g/l y de forma particularmente preferente al menos a 250 g/l.

Los ejemplos de monómeros (D) que presentan grupos amonio catiónicos comprenden en particular derivados de amonio de N-(ω-aminoalquil(met)acrilamidas o ésteres de ω-aminoalquil(met)acrilato.

- 35 En particular se puede tratar en el caso de los monómeros (D) que presentan grupos amonio de compuestos de las fórmulas generales $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{10})\text{-CO-NR}^{11}\text{-R}^{12}\text{-NR}^{13}_3^+ \text{X}^-$ (VIII) y/o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{10})\text{-COO-R}^{12}\text{-NR}^{13}_3^+ \text{X}^-$ (IX). En este caso, R^{10} se refiere a H o metilo, R^{11} a H o a un grupo alquilo C_1 a C_4 , preferentemente a H o metilo y R^{12} a un grupo alquileo C_1 a C_4 preferentemente lineal, por ejemplo un grupo 1,2-etileno $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ o un grupo 1,3-propileno $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$. En el caso de los restos R^{13} se trata de restos alquilo C_1 a C_4 independientes entre sí, de forma preferente a metilo o un grupo de fórmula general $-\text{R}^{14}\text{-SO}_3\text{H}$, refiriéndose R^{14} a un grupo alquileo C_1 a C_4 preferentemente lineal o a un grupo fenilo, a condición de que por norma general en el caso de no más de uno de los sustituyentes R^{13} se trate de un sustituyente que presente grupos ácido sulfónico. De forma particularmente preferente, en el caso de los tres sustituyentes R^{13} se trata de grupos metilo, es decir, el monómero presenta un grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. X^- se refiere en la anterior fórmula a un anión monovalente, por ejemplo Cl^- . Evidentemente, X^- se puede referir también a una fracción correspondiente de un anión polivalente, a pesar de que esto no sea preferente.

- 40 Los ejemplos de monómeros (D) preferentes de fórmula general (VI) o (VII) comprenden sales de 3-trimetil-amonio-propil(met)acrilamidas o (met)acrilatos de etilo de 2-trimetilamonio, por ejemplo los correspondiente cloruros tales como cloruro de propilacrilamida de 3-trimetilamonio (DIMAPAQUAT) y cloruro de etilmetacrilato de 2-trimetilamonio (MADAME-QUAT).

- 45 La cantidad de los monómeros (D) asciende, siempre que estén presentes, a del 69,99 % en peso, preferentemente del 0,1 al 69,99 % en peso, en particular del 5 al 64,9 con respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P) soluble en agua.

Monómeros (E)

- 50 Los copolímeros (P) solubles en agua pueden comprender, además, también otros monómeros (E) monoetilénicamente insaturados distintos de los monómeros (A), (B), (C) y (D), preferentemente monómeros (E) hidrófilos.

De forma particularmente preferente, los monómeros (E) hidrófilos empleados opcionalmente se pueden mezclar con agua en una relación discrecional. Por norma general, la solubilidad de los monómeros (E) en agua a temperatura ambiente debería ascender al menos a 25 g/l, preferentemente al menos a 50 g/l y de forma particularmente preferente al menos a 100 g/l.

5 Los ejemplos de tales monómeros monoetilénicamente insaturados comprenden monómeros que comprenden grupos hidroxilo y/o éter, tales como por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, éter de hidroxiviniletilo, éter de hidroxivinilpropilo, éter de hidroxivinilbutilo o compuestos de fórmula $H_2C=C(R^{15})-COO-(-CH_2-CH(R^{16})-O)_b-R^{17}$ (X) o $H_2C=C(R^{15})-O-(-CH_2-CH(R^{16})-O)_b-R^{17}$ (XI), refiriéndose R^{15} a H o metilo y refiriéndose b a un número de 2 a 200, preferentemente de 2 a 100. En el caso de los restos R^{16} se trata independientemente entre sí de H, metilo o etilo, preferentemente de H o metilo, a condición de que al menos en el caso del 50 % en moles de los restos R^{16} se trate de H. Preferentemente se trata en el caso de al menos el 75 % en moles de los restos R^{16} de H, de forma particularmente preferente en al menos el 90 % en moles y de forma muy particularmente preferente en exclusiva de H. En el caso del resto R^{17} se trata de H, metilo o etilo, preferentemente de H o metilo. Otros ejemplos de monómeros (E) comprenden derivados de N-vinilo tales como por ejemplo N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama así como ésteres de vinilo, tales como por ejemplo formiato de vinilo o acetato de vinilo. Los derivados de N-vinilo se pueden hidrolizar después de la polimerización hasta dar unidades de vinilamina, los ésteres de vinilo hasta dar unidades de alcohol vinílico.

Siempre que estén presentes, la cantidad de tales monómeros (E) adicionales no debería superar el 15 % en peso, preferentemente el 10 % en peso, de forma particularmente preferente el 5 % en peso con respecto a la suma de todos los monómeros y de forma muy particularmente preferente no están presentes monómeros (E) adicionales.

Preparación de los copolímeros (P)

Los copolímeros de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos en principio conocidos por el experto en la materia mediante polimerización por radicales de los monómeros (A), (B) así como opcionalmente (C), (D) y (E) en solución acuosa, por ejemplo mediante polimerización en solución, polimerización en gel o polimerización en emulsión inversa. En principio, el experto en la materia conoce las técnicas mencionadas de polimerización.

Para la polimerización se pueden emplear soluciones acuosas o los monómeros junto con iniciadores adecuados para la polimerización por radicales y polimerizarse. La polimerización se puede realizar de forma térmica y/o fotoquímica. Evidentemente se pueden emplear para la polimerización también otros aditivos y coadyuvantes, por ejemplo antiespumantes o complejantes.

En una forma de realización preferente de la invención se preparan los copolímeros usados en presencia de al menos un compuesto (T) con actividad superficial no polimerizable. En el caso del compuesto (T) con actividad superficial no polimerizable se trata preferentemente de al menos un tensioactivo no iónico, pero también son adecuados tensioactivos aniónicos y catiónicos, siempre que no intervengan en la reacción de polimerización. Se puede tratar en particular de tensioactivos, preferentemente tensioactivos no iónicos, de fórmula general $R^{18}-Y$, refiriéndose R^{18} a un resto hidrocarburo con 8 a 32, preferentemente 10 a 20 y de forma particularmente preferente 12 a 18 átomos de carbono e Y a un grupo hidrófilo, preferentemente un grupo hidrófilo no iónico, en particular un grupo polialcoxi.

En el caso del tensioactivo no iónico se trata preferentemente de un alcohol alifático de cadena larga etoxilado que puede contener opcionalmente partes aromáticas. A modo de ejemplo cabe mencionar: etoxilatos de alcohol graso $C_{12}C_{14}$, etoxilatos de alcohol graso $C_{16}C_{18}$, etoxilatos de oxoalcohol C_{13} , etoxilatos de oxoalcohol C_{10} , etoxilatos de oxoalcohol $C_{13}C_{15}$, etoxilatos de alcohol de Guerbet C_{10} y etoxilatos de alquilfenol. En particular han dado buen resultado compuestos con 5 a 20 unidades de etilenoxi, preferentemente 8 a 18 unidades de etilenoxi. Opcionalmente puede estar presentes también cantidades incluso menores de unidades de alquilenoxi superiores, en particular unidades de propilenoxi y/o butilenoxi, debiendo ascender no obstante la cantidad de las unidades de etilenoxi por norma general al menos al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenoxi.

Son adecuados en particular tensioactivos seleccionados del grupo de los alquilfenoles etoxilados, isoalcoholes C_{13} saturados etoxilados y/o alcoholes de Guerbet C_{10} etoxilados, estando presentes en cada caso de 5 a 20 unidades de etilenoxi, preferentemente de 8 a 18 unidades de etilenoxi en los restos alquilenoxi.

50 La adición de compuestos (T) con actividad interfacial no polimerizables durante la polimerización conduce a una clara mejora de las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación del copolímero (P) durante la inundación de polímero. En particular se aumenta el efecto de espesamiento y además se reduce la proporción de gel del copolímero. Este efecto se puede explicar probablemente del siguiente modo, sin que la invención con ello deba quedar ligada a esta explicación. Durante la polimerización sin la presencia de un tensioactivo, los macromonómeros (B) en el medio de reacción acuoso forman micelas. Durante la polimerización, esto conduce a que las zonas que se asocian de forma hidrófoba se incorporen por bloques en el polímero. Si ahora en la preparación de los copolímeros está presente un compuesto con actividad superficial adicional, se forman micelas mixtas. Estas micelas mixtas contienen partes polimerizables y no polimerizables. Por ello se incorporan entonces los macromonómeros (B) en

bloques más cortos. Al mismo tiempo, la cantidad de estos bloques más cortos por cadena de polímero es mayor. De este modo se diferencia la estructura de los copolímeros preparados en presencia de un tensioactivo de la de aquellos sin presencia de un tensioactivo.

5 Los compuestos (T) con actividad interfacial no polimerizables se pueden emplear por norma general en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso con respecto a la cantidad de todos los monómeros empleados. La relación de peso de los compuestos (T) con actividad interfacial no polimerizables empleados a los monómeros (B) asciende por norma general a de 4:1 a 1:4, preferentemente de 2:1 a 1:2, de forma particularmente preferente de 1,5:1 a 1:1,5 y, por ejemplo aproximadamente a 1:1.

10 En una forma de realización preferente se efectúa la polimerización por radicales mediante polimerización en gel, preferentemente polimerización en gel adiabática en fase acuosa.

15 Para la polimerización en gel se facilita en primer lugar una solución que comprende los monómeros (A), (B) así como opcionalmente (C), (D) y/o (E) así como agua o una mezcla de disolventes acuosa. Las mezclas de disolventes acuosas comprenden agua así como disolventes orgánicos miscibles con agua, ascendiendo la proporción de agua por norma general al menos al 60 % en peso, preferentemente al menos al 85 % en peso y de forma particularmente preferente al menos al 95 % en peso. En una forma de realización de la invención se usa en exclusiva agua como disolvente. Cabe mencionar como disolventes orgánicos miscibles con agua en particular alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol. La concentración de todos los monómeros conjuntamente asciende habitualmente a del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, por ejemplo del 25 al 45 % en peso con respecto a la solución acuosa de monómeros.

20 Los monómeros ácidos se pueden neutralizar por completo o en parte antes de la polimerización. Esto se puede realizar por ejemplo con hidróxidos de metal alcalino o incluso con amoníaco o aminas. La polimerización se debería llevar a cabo, en particular, a un valor de pH en el intervalo de 5 a 7,5, preferentemente de 5 a 7 y por ejemplo a un valor de pH de 6. La solución acuosa de monómeros puede comprender además distintos aditivos, por ejemplo antiespumantes o complejantes.

25 Para la realización de la polimerización en gel se enfría la solución acuosa de monómeros a una temperatura de menos de +10 °C, preferentemente a de -5 °C a +5 °C. La mezcla se inertiza antes, durante o después del enfriamiento. Después del enfriamiento se añade al menos un iniciador soluble en la solución de monómeros para la polimerización por radicales. Los iniciadores preferentemente pueden ser solubles en agua, pero en la solución de monómeros también son solubles iniciadores que ya no son muy solubles en agua. Se puede tratar tanto de
30 iniciadores térmicos como de fotoiniciadores.

En una forma de realización se inicia la polimerización a temperaturas de menos de +10 °C con el uso de iniciadores térmicos de la polimerización. Para esto se emplean iniciadores térmicos de la polimerización que pueden iniciar la polimerización incluso a temperaturas tan bajas. El experto en la materia conoce tales iniciadores de la polimerización. Los ejemplos comprenden iniciadores redox o iniciadores azoicos con una temperatura correspondientemente baja de la semivida de 10 h. La polimerización comienza lentamente a bajas temperaturas a causa de los iniciadores de la polimerización añadidos. Gracias al calor liberado de la reacción se calienta la mezcla y se acelera la polimerización. Por norma general, la temperatura de la mezcla asciende a de 80 a 90 °C. Por norma general, gracias a la polimerización se obtiene un gel de polímero sólido.
35

40 En otra forma de realización de la polimerización en gel se puede llevar a cabo la reacción con una mezcla de un sistema de iniciador redox así como al menos un iniciador térmico que se descompone solo a temperaturas mayores. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de un iniciador azoico soluble en agua, que se descompone en el intervalo de temperaturas de 40 °C a 70 °C. La polimerización comienza en este caso en primer lugar a las temperaturas bajas mencionadas de menos de +10 °C, preferentemente de -5 °C a +5 °C por el sistema de iniciador redox. Gracias al calor liberado de la reacción se calienta la mezcla y por ello comienza también a descomponerse el
45 iniciador que no se descompone hasta mayores temperaturas en radicales.

En otra forma de realización se puede llevar a cabo la polimerización mediante el uso de una combinación de un iniciador fotoquímico con un iniciador térmico. En este caso se inicia la polimerización fotoquímicamente a temperaturas bajas y el calor liberado de la reacción activa finalmente de manera adicional los iniciadores térmicos.

50 La polimerización en gel por norma general se realiza sin agitación. Preferentemente se puede realizar de forma discontinua, por ejemplo en un reactor tubular tal como se describe en el documento GB 1.054.028. Para esto se pueden usar de forma particularmente ventajosa reactores cónicos, tal como se describe por ejemplo en los documentos US 5.633.329 o US 7.619.046 B2. La Figura 8 muestra un reactor cónico que se puede usar para la reacción de la polimerización en gel. En este caso se trata de un reactor tubular (1) vertical con un diámetro D1, que en el extremo inferior presenta un estrechamiento (2) cónico, ascendiendo el diámetro en el extremo del estrechamiento cónico a D2. La relación D1/D2 por norma general asciende a de 2:1 a 25:1, preferentemente a 2:1 a 20:1 y, por ejemplo, a de 3:1 a 10:1. El ángulo α entre la pared en la parte (1) cilíndrica y la pared en la zona del estrechamiento (2) cónico asciende a más de 120° y menos de 180°, en particular de 135° a 175°, preferentemente de 150° a 175° y, por ejemplo, de 155° a 170°. La relación de la altura al diámetro D1 de la parte (1) cilíndrica del
55

reactor puede ascender a de 4 a 40. El volumen interior de los reactores se selecciona por el experto en la materia en función de la capacidad de producción deseada y puede ascender a de 1 a 100 m³, por ejemplo de 5 a 50 m³ sin que deba quedar limitada la invención a ello.

5 La superficie interna del reactor está provista preferentemente de un revestimiento para la reducción de la adherencia de la mezcla de reacción a la pared del reactor, por ejemplo con un revestimiento de teflón. El reactor se puede envolver opcionalmente con una camisa para la refrigeración o el calentamiento de la mezcla de reacción.

10 En el extremo inferior, el reactor presenta un dispositivo de bloqueo (3). Además, el reactor comprende al menos un suministro (4). A través de este suministro (4) se pueden conducir la solución acuosa de monómeros y/o gases y/u otros componentes al interior del reactor. En el caso de los gases se puede tratar en particular de gases inertes, tales como nitrógeno, argón o CO₂. Con los gases inertes se puede lavar el reactor para la inertización. Evidentemente pueden estar presentes también distintos suministros para distintos componentes, por ejemplo suministros independientes para la solución acuosa de reacción así como los gases. El al menos un suministro (4) se puede colocar preferentemente en el lado superior del reactor o lateralmente en la zona superior del reactor, pero evidentemente son posibles también otras disposiciones.

15 El reactor puede comprender evidentemente también elementos constructivos adicionales, por ejemplo otros suministros, por ejemplo para aire comprimido o disolvente o dispositivos de descarga para el gel, tal como por ejemplo los punzones móviles dispuestos en el reactor, tal como se describe en el documento GB 1.054.028.

20 La Figura 9 muestra un reactor completamente cónico. Tiene una estructura similar al reactor parcialmente cónico que se acaba de exponer, pero ya no presenta ninguna sección cilíndrica, ascendiendo el diámetro en el extremo superior del reactor cónico a d1 y en el extremo inferior a d2. Por norma general, la relación d1/d2 asciende a de 1,1:1 a 25:1, en particular de 2:1 a 25:1, preferentemente de 2:1 a 10:1 y, por ejemplo, de 3:1 a 10:1. El ángulo β entre el diámetro superior d1 y la pared del reactor asciende a más de 45° y menos de 90°, preferentemente de 60° a 89°, por ejemplo de 70° a 88°. Por lo demás se hace referencia a la anterior descripción.

25 La polimerización en gel en los reactores completa o parcialmente cónicos se puede llevar a cabo preferentemente en condiciones adiabáticas o al menos en condiciones en esencia adiabáticas. Con esta forma de proceder, el reactor no dispone de ninguna refrigeración o calefacción. Para el experto en la materia está claro que evidentemente, en función de la temperatura interna del reactor o de la temperatura ambiente, se pueden ceder o absorber ciertas cantidades de calor a través de la pared del reactor, pero este efecto, como es natural, desempeña un papel cada vez menor con un tamaño creciente del reactor.

30 Para la polimerización, la mezcla acuosa de monómeros que se ha descrito anteriormente se mezcla en un dispositivo de mezcla y refrigeración adecuado dispuesto en el exterior del reactor cónico y se refrigera a menos de +10 °C, preferentemente a de -5 °C a +5 °C. Esto puede realizarse por ejemplo en un reactor de mezcla que se refrigere de forma adecuada, por ejemplo mediante una refrigeración continua. Después de la refrigeración de la mezcla de monómeros se pueden añadir ya iniciadores que aún no forman radicales a las bajas temperaturas, por ejemplo al menos uno de los iniciadores azoicos que se han descrito anteriormente, que solo comienzan la polimerización a de 40 °C a 70 °C. Pero la adición de tales iniciadores también se puede realizar en un momento posterior.

Lo refrigerado se traspasa finalmente a través del suministro (4) o a través de otro suministro al reactor completa o parcialmente cónico. El reactor se debería lavar antes y/o durante el llenado con un gas inerte.

40 Para la polimerización, por norma general la solución de monómero se inertiza, es decir, se libera de oxígeno eventualmente presente. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante lavado de la solución de monómeros con un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Este lavado se puede realizar ya durante la mezcla y la refrigeración de la solución acuosa de monómeros, en un dispositivo independiente para la inertización, por ejemplo el dispositivo descrito en el documento WO 03/066190 A1 o incluso en el propio reactor. Preferentemente, la inertización se realiza antes del reactor.

45 Los iniciadores de la polimerización que pueden activar la polimerización incluso a bajas temperaturas se disuelven por separado y no se añaden a la solución acuosa de monómeros hasta inmediatamente antes de la polimerización. Esta puede realizarse por ejemplo al inyectarse una solución de los iniciadores durante la carga del reactor con la solución acuosa de monómeros en el reactor o preferentemente en el suministro (4) o en la conducción con la está unido el dispositivo de mezcla y refrigeración con el reactor. Para el entremezclado completo de la solución de iniciador con la solución acuosa de monómeros pueden estar integrados grupos de mezcla adecuados, en particular mezcladoras estáticas en el suministro de monómeros. Evidentemente se pueden añadir todos los iniciadores de esta manera a la solución de monómeros.

55 La polimerización comienza a causa de los iniciadores de la polimerización añadidos a temperaturas de menos de +10 °C. Gracias al calor que se libera de la reacción se calienta la mezcla y se acelera la polimerización. La temperatura de la mezcla asciende por norma general a de 80 a 90 °C. Gracias a la polimerización se obtiene un gel de polímero por norma general sólido.

Para la retirada del gel de polímero del reactor se abre el dispositivo de bloqueo (3). Por norma general, el gel de polímero obtenido es sólido y no fluye fuera del reactor sin medidas adicionales. Siempre que el reactor usado disponga de medios auxiliares mecánicos, tales como por ejemplo un punzón móvil dispuesto en el reactor tal como se describe por el documento GB 1.054.028, el gel de polímero se puede extraer por presión mediante el uso de tales medios auxiliares.

Preferentemente se puede efectuar la extracción por presión del gel de polímero del reactor completa o parcialmente cónico mediante el uso de gases. Para esto se aplica por presión en el cabezal del reactor tubular a través del suministro (4) u otro suministro un gas. Para esto se pueden usar todos los gases que no pueden reaccionar con el gel de polímero. Ventajosamente, para esto se pueden inyectar gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono o argón a través del suministro (4), ya que este suministro ya está presente. Pero también es posible usar otros gases, tales como por ejemplo aire comprimido. Como alternativa se puede introducir a presión también en el cabezal del reactor un líquido inerte, en particular un agente de precipitación para el polímero. El experto en la materia selecciona de forma adecuada la presión del gas o del líquido y puede ascender, por ejemplo, a de $2 \cdot 10^5$ a $65 \cdot 10^5$ Pa, en particular de $4 \cdot 10^5$ a $25 \cdot 10^5$ Pa. En particular se selecciona de tal manera que el gel de polímero se descarga de manera uniforme del reactor.

El gel de polímero obtenido preferentemente se tritura y se seca. El secado se debería realizar preferentemente a temperaturas por debajo de 100 °C. Para evitar la adherencia se puede usar para esta etapa un agente de desmoldeo adecuado. Se obtiene el copolímero que se asocia de forma hidrófoba en forma de granulado o de polvo.

Ya que el polvo o el granulado de polímero obtenido durante la aplicación en el lugar de uso por norma general se emplea como solución acuosa, el polímero se tiene que disolver en agua en el lugar. A este respecto se pueden producir grumos indeseados con los polímeros de alto peso molecular descritos. Para evitar esto se puede añadir a los polímeros de acuerdo con la invención ya durante la síntesis un coadyuvante que acelere o mejore la disolución del polímero seco en agua. En el caso de este coadyuvante se puede tratar, por ejemplo, de urea.

La polimerización en gel se puede realizar también de forma continua. Para esto se puede usar por ejemplo un aparato de polimerización que dispone de una cinta transportadora para el alojamiento de la mezcla que se va a polimerizar. La cinta transportadora puede estar equipada con equipos para el calentamiento y/o para la irradiación con radiación UV. Según esto se vierte la mezcla mediante un dispositivo adecuado en un extremo de la cinta, durante el transporte en dirección de la cinta la mezcla polimeriza y en el otro extremo de la cinta se puede retirar el gel sólido.

Por norma general, los copolímeros obtenidos presentan un peso molecular promedio en peso M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol, preferentemente de $6 \cdot 10^6$ g/mol a $25 \cdot 10^6$ g/mol y, por ejemplo, de $8 \cdot 10^6$ g/mol a $20 \cdot 10^6$ g/mol.

Copolímeros (P) preferentes

En una forma de realización preferente de la invención, los copolímeros solubles en agua comprenden

- del 30 al 99,99 % en peso, preferentemente del 35 al 99,9 % en peso, de forma particularmente preferente del 45 al 99,5 % en peso de al menos un monómero (A),
- del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 8 % en peso de al menos un macromonómero (B),
- del 0 al 69,99 % en peso, preferentemente del 0 al 64,9 % en peso, de forma particularmente preferente del 0 al 54,5 % en peso de al menos un monómero (C),
- de 0 al 69,99 % en peso, preferentemente del 0 al 64,9 % en peso, de forma particularmente preferente del 54,5 % en peso de al menos un monómero (D) así como
- de 0 al 15 % en peso, preferentemente de 0 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente de 0 al 5 % en peso de al menos un monómero (E),

en cada caso con respecto a la cantidad total de todos los monómeros, a condición de que la cantidad total de los monómeros (A) a (E) ascienda al 100 % en peso.

Dicho en otras palabras, a excepción de los monómeros (A), (B) así como opcionalmente (C), (D) y (E) no están presentes otros monómeros. Preferentemente, en esta forma de realización no están presentes monómeros (E).

Los monómeros (A) a (E), inclusive los monómeros (A) a (E) preferentes, ya se han descrito.

En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero seleccionado del grupo del copolímero (P1), copolímero (P2), copolímero (P3) y copolímero (P4), preferentemente de un copolímero seleccionado del grupo de copolímero (P1), (P2) y (P3). Los copolímeros (P1), (P2), (P3) y (P4) se describen a continuación.

Copolímero (P1)

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los copolímeros (P) solubles en agua se trata de copolímeros (P1) solubles en agua.

Los copolímeros (P1) contienen como monómero (A) (met)acrilamida, preferentemente acrilamida.

- 5 Los copolímeros (P1) solubles en agua comprenden como macromonómeros (B) la mezcla que ya se ha descrito de los macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente de 0,45 a 0,9, de forma particularmente preferente de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8 con respecto a la suma de (B1) y (B2).

- 10 Además, en el copolímero (P1) en las fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2) los restos e índices tienen el siguiente significado:

R¹: H o metilo,

R²: un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, refiriéndose R³⁵ a un grupo 1,ω-alkileno lineal con 1 a 6, preferentemente 3 a 6 y de forma particularmente preferente 4 átomos de carbono,

R³: grupos etileno -CH₂CH₂-,

- 15 R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, ascendiendo la suma de los átomos de carbono R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ en cada caso a 2 y refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente al menos el 95 % en moles de las unidades -CR⁶(R⁷)CR⁸(R⁹)- R⁶, R⁷ y R⁸ a H y R⁹ a etilo,

R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,

- 20 a un número de 20 a 28, preferentemente 23 a 26,
 b un número de 10 a 25, preferentemente 14 a 23, de forma particularmente preferente de 14 a 20, de forma muy particularmente preferente de 14 a 18,
 c un número de 0 a 2, preferentemente de 0 a 1,5 y
 d un número de 1,5 a 10, preferentemente 1,5 a 5.

- 25 Los copolímeros (P1) comprenden, aparte de los monómeros (A) y (B), además al menos un monómero (C) que comprende grupos -SO₃H o sus sales. Ya se han mencionado ejemplos de tales monómeros. Se prefiere ácido vinylsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de forma particularmente preferente se trata en el caso del monómero (C) de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

- 30 En los copolímeros (P1), la cantidad de los monómeros (A) por norma general asciende a del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) a del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso y, por ejemplo, a del 0,8 al 2,5 % en peso y la cantidad de los monómeros (C), a del 40 al 60 % en peso, preferentemente a del 45 al 55 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P1) soluble en agua. Preferentemente, la cantidad total de los monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P1) soluble en agua asciende al 100 % en peso.

- 35 Los copolímeros (P1) por norma general presentan un peso molecular promedio en peso M_w de 1*10⁶ g/mol a 30*10⁶ g/mol, preferentemente de 2*10⁶ g/mol a 16*10⁶ g/mol.

Copolímero (P2)

En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P2).

Los copolímeros (P2) contienen como monómero (A) (met)acrilamida, preferentemente acrilamida.

- 40 Los copolímeros (P2) solubles en agua comprenden como macromonómeros (B) la mezcla que ya se ha descrito de los macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente de 0,45 a 0,9, de forma particularmente preferente de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8 con respecto a la suma de (B1) y (B2).

- 45 Además, en el copolímero (P2) en las fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), los restos e índices tienen el significado que ya se ha expuesto para el copolímero (P1) inclusive los intervalos preferentes expuestos.

Los copolímeros (P2) comprenden, aparte de los monómeros (A) y (B), además al menos un monómero (C) que comprende grupos COOH o sus sales. Ya se han mencionado ejemplos de tales monómeros y comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere ácido

(met)acrílico, es particularmente preferente el ácido acrílico.

5 En los copolímeros (P2), la cantidad de los monómeros (A) por norma general asciende a del 50 al 85 % en peso, preferentemente a del 55 al 80 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 8 % en peso y, por ejemplo, del 0,8 al 5 % en peso y la cantidad de los monómeros (C) a del 5 al 45 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso y, por ejemplo, del 15 al 30 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P2) soluble en agua. Preferentemente, la cantidad total de los monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero soluble en agua (P2) asciende al 100 % en peso.

Por norma general, los copolímeros (P2) presentan un peso molecular promedio en peso M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol, preferentemente de $4 \cdot 10^6$ g/mol a $22 \cdot 10^6$ g/mol.

10 Copolímero (P3)

En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P3).

15 Los copolímeros (P3) contienen como monómero (A) (met)acrilamida, preferentemente acrilamida. Los copolímeros (P3) solubles en agua comprenden como macromonómeros (B) la mezcla que ya se ha descrito de los macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo a la proporción molar de los macromonómeros (B1) en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente de 0,45 a 0,9, de forma particularmente preferente a de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8 con respecto a la suma de (B1) y (B2).

Además, en el copolímero (P3) en las fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), los restos e índices tienen el significado que ya se ha expuesto para el copolímero (P1) inclusive los intervalos preferentes expuestos.

20 Los copolímeros (P3) comprenden, aparte de los monómeros (A) y (B), además al menos dos monómeros (C), en concreto al menos un monómero (C1) que comprende grupos COOH o sus sales así como al menos un monómero (C2) que comprende grupos SO_3H o sus sales.

Los ejemplos de monómeros (C1) ya se han mencionado y comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere ácido (met)acrílico, se prefiere en particular ácido acrílico.

25 Ya se han mencionado ejemplos de monómeros (C2). Se prefiere ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de forma particularmente preferente, en el caso del monómero (C2) se trata de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

30 En los copolímeros (P3), la cantidad de los monómeros (A) por norma general asciende a del 30 al 85 % en peso, preferentemente del 40 al 80 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) a del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 0,8 al 5 % en peso, la cantidad de los monómeros (C1) a del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso y la cantidad de los monómeros (C2) a del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P) soluble en agua. Preferentemente, la cantidad total de los monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P2) soluble en agua asciende al 100 % en peso.

35 Los copolímeros (P3) presentan por norma general un peso molecular promedio en peso M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol, preferentemente de $2 \cdot 10^6$ g/mol a $20 \cdot 10^6$ g/mol.

Copolímero (P4)

En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P4).

40 Los copolímeros (P4) contienen como monómero (A) (met)acrilamida, preferentemente acrilamida. Los copolímeros (P4) solubles en agua comprenden como macromonómeros (B) la mezcla que ya se ha descrito de los macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo a la proporción molar de los macromonómeros (B1) en particular a de 0,3 a 0,95, preferentemente a de 0,45 a 0,9, de forma particularmente preferente a de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8 con respecto a la suma de (B1) y (B2).

45 Además, en el copolímero (P4) en las fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), los restos e índices tienen el significado que ya se ha expuesto para el copolímero (P1) inclusive los intervalos preferentes expuestos.

Los copolímeros (P4) comprenden en esencia solo los monómeros (A) y (B). Aparte pueden estar presentes otros monómeros en cantidades menores, en particular otros monómero seleccionados del grupo de monómeros (C), monómeros (D) así como monómeros (E). En una forma de realización, los copolímeros P4 se componen de los monómeros (A) y (B).

50 En los copolímeros (P4), la cantidad de los monómeros (A) por norma general asciende a del 80 al 99,9 % en peso, preferentemente del 90 al 99,5 % en peso, por ejemplo del 97 % en peso al 99,5 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) a del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, en cada caso con respecto a la

suma de todos los monómeros del copolímero (P4) soluble en agua. Preferentemente, la cantidad total de los monómeros (A) y (B) en el copolímero (P4) soluble en agua asciende al 100 % en peso.

Los copolímeros (P4) presentan por norma general un peso molecular promedio en peso M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol.

5 Procedimiento para la extracción de petróleo

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se excava en el yacimiento petrolífero al menos un pozo de producción y al menos un pozo de inyección. Por norma general, un yacimiento se dota de varios pozos de inyección y de varios pozos de producción. A través del al menos un pozo de inyección se inyecta una formulación acuosa del copolímero (P) soluble en agua descrito en el yacimiento petrolífero y se extrae petróleo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. A través de la presión generada por la formulación acuosa introducida a presión, la denominación "inundación de polímero", el petróleo fluye en dirección al pozo de producción y se extrae a través del pozo de producción. Con el término "petróleo" en este contexto evidentemente no se quiere decir solamente petróleo de fase pura, sino que el término comprende también las habituales emulsiones de petróleo crudo-agua.

15 La temperatura de yacimiento del yacimiento petrolífero a la que se aplica el procedimiento de acuerdo con la invención asciende de acuerdo con la invención a de 20 a 120 °C, en particular a de 35 °C a 120 °C, preferentemente a de 40 °C a 100 °C, de forma particularmente preferente a de 45 °C a 90 °C y, por ejemplo, a de 50 °C a 80 °C.

20 Para el experto en la materia está claro que el yacimiento petrolífero puede presentar también una cierta distribución de temperatura. La temperatura mencionada del yacimiento se refiere a la zona del yacimiento entre los pozos de inyección y de producción que es abarcada por la inundación de polímero. El experto en la materia conoce en principio procedimientos para el establecimiento de la distribución de temperatura de un yacimiento petrolífero. La distribución de temperatura se determina por norma general a partir de mediciones de temperatura en puntos determinados de la formación en combinación con cálculos de simulación, teniéndose en cuenta en los cálculos de simulación también las cantidades de calor introducidas en la formación así como las cantidades de calor evacuadas de la formación.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar en particular en yacimientos petrolíferos con una porosidad promedio de 10 mD ($9,87 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) a 4 D ($3,95 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$), preferentemente de 100 mD ($9,87 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$) a 2 D ($1,97 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$) y de forma particularmente preferente de 200 mD ($1,97 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$) a 1 D ($9,87 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$). La permeabilidad de una formación petrolífera se indica por el experto en la materia en la unidad "Darcy" (abreviado "D" o "MD" para "mildarcy", $1 \text{ D} = 9,86923 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$) y se puede determinar a partir del caudal de una fase líquida en la formación petrolífera dependiendo de la diferencia de presión aplicada. Se puede determinar el caudal en pruebas de inundación de núcleo con núcleos de perforación extraídos de la formación. Se encuentran particularidades con respecto a esto por ejemplo en K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller en "Oil and Gas", páginas 37 y siguientes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Wiley-VCH, Weinheim 2010. Para el experto en la materia está claro que la permeabilidad en el yacimiento petrolífero no debe ser homogénea, sino que en general presenta una cierta distribución y, por consiguiente, en el caso de la indicación de la permeabilidad de un yacimiento petrolífero se trata de una permeabilidad promedio.

40 Para la realización del procedimiento se emplea una formulación acuosa que comprende, aparte de agua, al menos el copolímero (P) descrito. Evidentemente se pueden emplear también mezclas de distintos copolímeros que se asocian de forma hidrófoba.

45 La formulación se puede aplicar en agua dulce, pero también en agua con contenido salino. Evidentemente se puede tratar de mezclas de distintas sales. Por ejemplo, se puede usar agua de mar para la preparación de la formulación acuosa o se puede usar agua extraída de la formación que, de este modo, se reutiliza. En plataformas de extracción en el mar, por norma general la formulación se prepara en agua de mar. En equipos de extracción en tierra, el polímero ventajosamente en primer lugar se puede disolver en agua dulce y la solución obtenida se puede diluir con agua de formación hasta la concentración de uso deseada.

50 En el caso de las sales se puede tratar en particular de sales de metal alcalino así como sales de metal alcalinotérreo. Los ejemplos de cationes típicos comprenden Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} y los ejemplos de aniones típicos comprenden cloruro, bromuro, hidrogenocarbonato, sulfato o borato.

55 Siempre que la formulación comprenda sales, por norma general está presente al menos uno o varios iones de metal alcalino, en particular al menos Na^+ . Aparte pueden estar presentes también iones de metal alcalinotérreo, siendo la relación de peso de iones de metal alcalino/iones de metal alcalinotérreo por norma general ≥ 2 , preferentemente ≥ 3 . Como aniones están presentes por norma general al menos uno o varios iones halógeno, en particular al menos Cl^- . Por norma general, la cantidad de Cl^- asciende al menos al 50 % en peso, preferentemente al menos al 80 % en peso con respecto a la suma de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en la formulación acuosa puede ascender hasta 350000 ppm (partes en peso) con respecto a la suma de todos los componentes en la formulación, por ejemplo de 2000 ppm a 350000 ppm, en particular de 5000 ppm a 250000 ppm. Siempre que se use agua de mar para la preparación de la formulación, el contenido de sal puede ascender a de 2000 ppm a 40 000 ppm y siempre que se use agua de formación, el contenido de sal puede ascender a de 100000 ppm a 250000 ppm, por ejemplo de 100 000 ppm a 200000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ascender preferentemente a de 1000 a 53000 ppm.

Evidentemente, la formulación acuosa puede comprender también otros componentes. Los ejemplos de otros componentes comprenden biocidas, estabilizantes, captadores de radicales, inhibidores, tensioactivos, codisolventes, bases o complejantes.

Se pueden emplear tensioactivos y/o bases por ejemplo para respaldar el efecto de extracción de los copolímeros (P). Más adelante se desvelan ejemplos de tensioactivos preferentes. También se pueden emplear tensioactivos para aumentar la viscosidad del polímero empleado. Por ejemplo, se pueden emplear los tensioactivos desvelados por el documento WO 2012/069438 A1.

Se pueden emplear aditivos por ejemplo para evitar efectos secundarios indeseados, por ejemplo la precipitación indeseada de sales, o para estabilizar el copolímero (P) empleado. Las formulaciones de polímero inyectadas durante la inundación de polímero en la formación fluyen solo muy lentamente en dirección del pozo de producción, es decir, permanecen un tiempo prolongado en condiciones de formación en la formación. Una degradación del polímero tiene como consecuencia una disminución de la viscosidad. Esto se tiene que tener en cuenta mediante el uso de una mayor cantidad de polímero o se tiene que asumir que empeora la eficiencia del procedimiento. En cualquier caso empeora la rentabilidad del procedimiento. Múltiples mecanismos pueden ser responsables de la degradación del polímero. Mediante aditivos adecuados se puede evitar o al menos retrasar la degradación del polímero en función de las condiciones.

En una forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un captador de oxígeno. Los captadores de oxígeno reaccionan con oxígeno que eventualmente puede estar contenido en la formulación acuosa y, de este modo, evitan que el oxígeno puede atacar al polímero. Los ejemplos de captadores de oxígeno comprenden sulfitos, tales como por ejemplo Na_2SO_3 , bisulfitos o ditionito.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un captador de radicales. Los captadores de radicales se pueden emplear para contrarrestar la degradación del polímero por radicales. Tales compuestos pueden formar compuestos estables con radicales. En principio, el experto en la materia conoce captadores de radicales. Por ejemplo, se puede tratar de estabilizantes seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre, aminas estéricamente impedidas, N-óxidos, compuestos nitrosados, compuestos hidroxil aromáticos o cetonas. Los ejemplos de compuestos de azufre comprenden tiourea, tioureas sustituidas tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea, tiocianatos, tales como por ejemplo tiocianato de amonio o tiocianato de potasio, disulfuro de tetrametiluram o mercaptanos, tales como 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o sus sales, por ejemplo las sales de sodio, ditiocarbamato de dimetilo de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tio-bis-(6-t-butil-m-cresol). Otros ejemplos comprenden dicianidamida, 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, N-nitrosufenilhidroxilamina de amonio, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametioxilpiperidina, (N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol. Preferentemente se trata de aminas estéricamente impedidas tales como 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y compuestos de azufre, compuestos mercapto, en particular 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o sus sales, tales como por ejemplo las sales de sodio y son particularmente preferentes 2-mercaptobenzotiazol o las sales del mismo.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un reactivo sacrificial. Los reactivos sacrificiales pueden reaccionar con radicales y así hacerlos inservibles. Los ejemplos comprenden en particular alcoholes. Los alcoholes se pueden oxidar por radicales, por ejemplo hasta dar cetonas. Los ejemplos comprenden monoalcoholes y polialcoholes, tales como por ejemplo 1-propanol, 2-propanol, propilenglicol, glicerina, butanodiol o pentaeritritol.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un complejante. Evidentemente se pueden emplear mezclas de distintos complejantes. En el caso de los complejantes se trata en general de compuestos aniónicos que pueden complejar en particular iones de metal bivalentes y de mayor valencia, por ejemplo Mg^{2+} o Ca^{2+} . De este modo se pueden evitar, por ejemplo, precipitaciones eventualmente indeseadas. Además se puede evitar que los iones de metal polivalentes eventualmente presentes reticulen el polímero a través de grupos ácido presentes, en particular grupos COOH. En el caso de los complejantes se puede tratar en particular de ácido carboxílico o de derivados de ácido fosfónico. Los ejemplos de complejantes comprenden ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido etilendiamindisuccínico (EDDS), ácido dietilentriamintetrametilfosfónico (DTPMP), ácido metilglicindiacético (MGDA) o ácido nitrilotriacético (NTA). Evidentemente se puede tratar también en cada caso de las correspondientes sales, por ejemplo las correspondientes sales de sodio.

Como alternativa o adicionalmente a los quelantes que se han mencionado anteriormente se pueden emplear también poliacrilatos.

En otra forma de realización de la invención, la formulación contiene al menos un codisolvente orgánico. Preferentemente se trata de disolventes por completo miscibles con agua, pero se pueden emplear también disolventes que solo son en parte miscibles con agua. Por norma general, la solubilidad debería ascender al menos a 50 g/l, preferentemente al menos a 100 g/l. Los ejemplos comprenden alcoholes C₄ a C₈ alifáticos, preferentemente alcoholes C₄ a C₆ que para conseguir una suficiente solubilidad en agua pueden estar sustituidos con de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3 unidades de etilenoxi. Otros ejemplos comprenden dioles alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono que opcionalmente pueden estar sustituidos también adicionalmente. Por ejemplo, se puede tratar de al menos un codisolvente seleccionado del grupo de 2-butanol, 2 metil-1-propanol, butilglicol, butildiglicol o butiltriglicol.

La concentración del copolímero en la formulación acuosa se establece de tal modo que la formulación acuosa presenta la viscosidad deseada para el fin de uso. Por norma general, la viscosidad de la formulación debería ascender al menos a 5 mPas (medida a 25 °C y una velocidad de cizalla de 7 s⁻¹), preferentemente al menos 10 mPas.

Por norma general, la concentración del copolímero (P) en la formulación asciende a del 0,02 al 2 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0,05 al 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,3 % en peso y, por ejemplo, del 0,1 al 0,2 % en peso.

En otra forma de realización, la concentración del copolímero (P) en la formulación asciende a no más del 0,05 % en peso en uso, en particular a del 0,01 % en peso al 0,05 %, preferentemente del 0,02 % en peso al 0,05 % en peso.

Siempre que el copolímero (P) esté presente como polvo o granulado, los copolímeros para la inyección se tienen que disolver en medio acuoso. Los granulados pueden presentar por ejemplo un tamaño de partícula promedio de 0,1 mm a 3 mm. El experto en la materia sabe que al disolver polímeros de alto peso molecular se deberían evitar esfuerzos de cizalla demasiado grandes para evitar una degradación de los polímeros. En principio, el experto en la materia conoce dispositivos y procedimientos para la disolución de polímeros y la inyección de las soluciones acuosas en formaciones subterráneas.

La formulación acuosa se puede preparar al disponer el agua, al espolvorear el copolímero como polvo o granulado y al mezclar con el agua.

En otra forma de realización de la invención se puede realizar la disolución de los granulados o polvos de copolímero mediante un procedimiento de dos pasos. En este caso, en un primer paso de disolución se disuelve granulado o polvo de polímero en un medio acuoso con obtención de un concentrado. Un concentrado de este tipo puede presentar por ejemplo una concentración del 1 % en peso al 3 % en peso. Esto se puede realizar, por ejemplo, en reactores de disolución correspondientes. En un segundo paso se diluye el concentrado hasta la concentración de uso. Esto se puede realizar al inyectarse el concentrado directamente en la conducción tubular con el líquido de inyección. Para el entremezclado rápido puede estar dispuesta detrás del punto de inyección una mezcladora, en particular una mezcladora estática. El documento WO 2012/140092 A1 desvela un procedimiento de este tipo.

En otra forma de realización de la invención se puede realizar la disolución al humedecer el granulado de polímero en una primera etapa con una fase acuosa. En este caso, el polímero se hincha en la fase acuosa. La concentración del polímero puede ascender, por ejemplo, a de aproximadamente el 2 al 10 % en peso con respecto a la cantidad total de fase acuosa y polímero. A continuación, el polímero hinchado se tritura mediante un dispositivo de trituración adecuado, por ejemplo hasta un tamaño de 0,05 mm a 0,2 mm y se mezcla con agua adicional. En este caso se produce una dispersión de polímero que puede presentar por ejemplo una concentración del 1 al 3 % en peso de polímero. La dispersión de polímero se puede disolver por completo en depósitos de disolución adicionales. En una variante se puede prescindir de los depósitos de disolución y se puede inyectar la dispersión de polímero directamente en la conducción tubular con el líquido de inyección, donde se disuelve por completo el polímero en el camino hasta el punto de inyección. Esto último es particularmente ventajoso cuando el líquido de inyección aún se transporta a lo largo de un cierto tramo en la conducción tubular, por ejemplo desde una estación de disolución central en el campo petrolífero hasta distintos pozos de inyección. Se desvelan dispositivos adecuados para el procedimiento expuesto, por ejemplo, en los documentos WO 2008/071808 A1 así como WO 2008/081048 A1.

Siempre que el copolímero (P) esté presente ya como solución o emulsión inversa, se mezcla opcionalmente con otros componentes y se diluye hasta la concentración de uso. También una dilución de este tipo se puede realizar en dos pasos al generar en primer lugar un concentrado y al diluir este entonces adicionalmente. Un dispositivo adecuado para ello se desvela por ejemplo por el documento EP 2 283 915 A1.

La inyección de la formulación acuosa se puede efectuar mediante dispositivos habituales. La formulación se puede inyectar mediante bombas habituales en uno o varios pozos de inyección. Los pozos de inyección están revestidos habitualmente con tubos de acero encementados y los tubos de acero están perforados en el lugar deseado. La

5 formulación entra a través de la perforación desde el pozo de inyección en la formación de petróleo. A través de la presión aplicada mediante las bombas se establece de forma en principio conocida el caudal de la formulación y, con ello, también el esfuerzo de cizalla con el que entra la formulación acuosa en la formación. El experto en la materia puede calcular de forma en principio conocida el esfuerzo de cizalla a la entrada en la formación a base de la ley de Hagen-Poiseuille mediante el uso del área atravesada a la entrada en la formación, el radio de poro medio y el flujo volumétrico. La permeabilidad promedio de la formación se puede establecer de forma en principio conocida como se ha descrito. El esfuerzo de cizalla naturalmente es mayor cuanto mayor sea el flujo volumétrico inyectado en la formación de formulación acuosa de copolímero.

10 El experto en la materia puede establecer la velocidad de la inyección en función de las condiciones en la formación. Preferentemente, la velocidad de cizalla a la entrada de la formulación acuosa de polímero en la formación asciende al menos a $30\,000\text{ s}^{-1}$, preferentemente al menos a $60\,000\text{ s}^{-1}$ y de forma particularmente preferente al menos a $90\,000\text{ s}^{-1}$.

15 Del pozo de producción en el procedimiento de acuerdo con la invención por norma general no se extrae petróleo de fase pura, sino una emulsión de petróleo crudo-agua. En este caso, la expresión "emulsión de petróleo crudo-agua" ha de comprender emulsiones tanto de agua en aceite como de aceite en agua. Las emulsiones de aceite-agua pueden contener por ejemplo del 0,1 al 99 % en peso de agua. En el caso del agua se puede tratar de agua de yacimiento con contenido de sal. Con una duración creciente de la inyección de polímero, no obstante, el agua extraída puede contener también los copolímeros inyectados.

20 Para el procesamiento posterior del petróleo crudo en la refinería se tiene que separar la emulsión extraída de petróleo crudo-agua. Para esto se pueden añadir de forma en principio conocida desmenuzadores.

25 El experto en la materia conoce las instalaciones y los procedimientos para la escisión de emulsiones de petróleo crudo. A este respecto, la escisión de la emulsión se realiza habitualmente en el lugar, es decir, aún en el campo petrolífero. A este respecto se puede tratar de una instalación en un pozo de producción o de una instalación central en la que se efectúa la escisión de las emulsiones de petróleo crudo para varios pozos de producción de un campo petrolífero conjuntamente.

30 La escisión transcurre ya a la temperatura de la emulsión de petróleo crudo recién extraída con tal velocidad que se puede escindir la emulsión incluso en el trayecto hacia la instalación de tratamiento. Esta emulsión rota se separa entonces en un separador dado el caso calentado y, eventualmente, recurriendo a un campo eléctrico en petróleo puro y agua, por ejemplo agua salina. En el caso del separador se puede tratar de instalaciones que separan solo bajo la influencia de la gravedad, es decir, por ejemplo depósitos de sedimentación, o incluso de otros separadores, tales como por ejemplo hidrociclones.

Después de la separación se puede transportar la fase de petróleo crudo para el procesamiento posterior a la refinería. La fase acuosa separada se puede usar preferentemente de nuevo para la inyección.

35 Siempre que la fase acuosa de la emulsión extraída de aceite-agua contenga proporciones del copolímero inyectado, la separación de fases se puede retrasar o, en un caso extremo, incluso evitar. Por tanto, por norma general es recomendable degradar el polímero al menos en parte. Esto se puede realizar mediante la adición de oxidantes a la fase acuosa. Los ejemplos de oxidantes adecuados comprenden peróxido de hidrógeno, persulfatos, hipocloritos o cloritos.

Uso de los copolímeros (P) preferentes

40 El tipo de los copolímeros (P) empleados para el procedimiento de acuerdo con la invención se rige, entre otras cosas, por la temperatura del yacimiento y la salinidad. El experto en la materia efectúa en función de las condiciones una selección adecuada.

45 En una forma de realización de la invención se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención copolímeros (P1). Los copolímeros (P1) son adecuados en particular también para mayores contenidos en sal y mayores temperaturas de la formación. Por ello son adecuados en particular cuando se usa agua de formación para la preparación de las formulaciones acuosas. Evidentemente se puede usar no obstante también agua de mar y/o agua dulce. La salinidad de una formulación acuosa que contiene copolímeros (P1) puede ascender, por ejemplo, a de 2000 ppm a 350 000 ppm, en particular de 5000 ppm a 250000 ppm y, por ejemplo, a de 100000 ppm a 200000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ascender preferentemente a de 1000 a 53000 ppm.

50 La temperatura del yacimiento puede ascender en particular a de 50 °C a 120 °C, preferentemente a de 50 °C a 100 °C y, por ejemplo, a de 50 °C a 90 °C. Es ventajosa una concentración del copolímero (P1) en la formulación acuosa de al menos el 0,1 % en peso, por ejemplo del 0,15 al 0,5 % en peso. Evidentemente se pueden emplear copolímeros (P1) también en otras condiciones, en particular a temperaturas de yacimiento de menos de 50 °C y en el caso del uso de agua dulce.

55 En otra forma de realización de la invención se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención copolímeros (P2). Los copolímeros (P2) son adecuados sobre todo para contenidos de sal no demasiado elevados. Por tanto, son particularmente adecuados cuando se usa agua de mar para la preparación de las formulaciones

acuosas. Pero evidentemente se puede usar también agua dulce. La salinidad de una formulación acuosa que contiene copolímeros (P2) puede ascender, por ejemplo, a de 2000 ppm a 100 000 ppm, en particular de 2000 ppm a 60000 ppm y, por ejemplo, a de 30000 ppm a 40000 ppm. La temperatura del yacimiento puede ascender en particular a de 35 °C a 90 °C, de forma particularmente preferente a de 35 °C a 80 °C y, por ejemplo, a de 40 °C a 80 °C. Es ventajosa una concentración del copolímero en la formulación acuosa de al menos el 0,1 % en peso, por ejemplo del 0,15 al 0,5 % en peso. Evidentemente se pueden emplear copolímeros (P2) también en otras condiciones, en particular a temperaturas de yacimiento de menos de 35 °C y en el caso del uso de agua dulce.

En otra forma de realización de la invención se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención copolímeros (P3). Los copolímeros (P3) son particularmente adecuados para contenidos en sal medios y temperaturas de formación medias. La salinidad de una formulación acuosa que contiene copolímeros (P3) puede ascender, por ejemplo, a de 5000 ppm a 150000 ppm, en particular de 5000 ppm a 100000 ppm y, por ejemplo, a de 30000 ppm a 80000 ppm. La temperatura del yacimiento puede ascender en particular a de 40 °C a 100 °C, preferentemente a de 45 °C a 90 °C y, por ejemplo, a de 45 °C a 85 °C. Es ventajosa una concentración del copolímero (P3) en la formulación acuosa de al menos el 0,1 % en peso, por ejemplo del 0,15 al 0,5 % en peso. Evidentemente se pueden emplear los copolímeros (P3) también en otras condiciones, en particular a temperaturas del yacimiento de menos de 50 °C y en el caso del uso de agua dulce.

Inundación de álcali-polímero

En una realización de la invención, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata de una inundación de álcali-polímero.

Para la inundación de álcali-polímero se emplea una formulación acuosa que comprende, aparte de agua, al menos el copolímero (P) descrito, por ejemplo un copolímero (P1), (P2) o (P3), así como al menos una base. El valor de pH de la formulación acuosa asciende por norma general al menos a 8, preferentemente al menos a 9, en particular a de 9 a 13, preferentemente a de 10 a 12 y, por ejemplo, a de 10,5 a 11.

Básicamente se puede emplear cualquier tipo de base con la que se pueda conseguir el valor de pH deseado y el experto en la materia realiza una selección adecuada. Los ejemplos de bases adecuadas comprenden hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo NaOH o KOH, o carbonatos de metal alcalino, por ejemplo Na_2CO_3 . Además, en el caso de las bases se puede tratar de sales básicas, por ejemplo de sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, ácido fosfórico o en particular complejantes que comprenden grupos ácidos en la forma de base tales como EDTANa_4 .

La adición de una base tiene el efecto de que se puede movilizar petróleo adicional. El petróleo contiene habitualmente también distintos ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácidos nafténicos, que se convierten mediante la formulación básica en las correspondientes sales. Las sales actúan como tensioactivos de origen natural y respaldan así el procedimiento de la extracción.

En relación con otras particularidades del procedimiento así como las formulaciones acuosas usadas se hace referencia a la anterior descripción. En el caso de las formulaciones usadas para la inundación de álcali-polímero se puede tratar de las formulaciones que se han descrito anteriormente, inclusive las formas de realización preferentes, a condición de que la formulación comprenda adicionalmente al menos una base y presente el valor de pH que se ha descrito anteriormente.

En una forma de realización de la invención, la formulación empleada para la inundación de álcali-polímero comprende adicionalmente al menos un complejante. Con ello se pueden evitar ventajosamente las precipitaciones indeseadas de sales poco solubles, en particular de sales de Ca y Mg cuando se pone en contacto la formulación acuosa alcalina con los correspondientes iones de metal y/o se emplean formulaciones acuosas que contienen sales correspondientes para el procedimiento. El experto en la materia selecciona la cantidad de complejantes. Puede ascender, por ejemplo, a del 0,1 al 4 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa.

Inundación de álcali-tensioactivo-polímero

En otra forma de realización de la invención, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata de una inundación de álcali-tensioactivo-polímero.

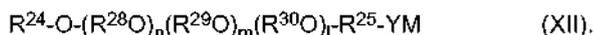
Para la inundación de álcali-tensioactivo-polímero se emplea una formulación acuosa que comprende, aparte de agua, al menos el copolímero (P) descrito, al menos una base así como al menos un tensioactivo. El valor de pH de la formulación acuosa asciende al menos a 8, preferentemente al menos a 9, en particular a de 9 a 13, preferentemente a de 10 a 12 y, por ejemplo, a de 10,5 a 11. Las bases adecuadas ya se han mencionado anteriormente.

Como tensioactivos se pueden emplear en principio todos los tensioactivos adecuados para la inundación de tensioactivo. Tales tensioactivos en principio son conocidos por el experto en la materia. Los ejemplos de tensioactivos adecuados para la inundación de tensioactivo comprenden tensioactivos que comprenden grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos polioxialquileno, grupos polioxialquileno con modificación aniónica, grupos betaína,

grupos glucósido o grupos óxido de amina, tales como por ejemplo sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina, amidopropilbetaina, alquilpoliglucósidos, polialcoxilatos de alquilo o polialcoxisulfatos, -sulfonatos o -carboxilatos de alquilo. Preferentemente se pueden emplear tensioactivos aniónicos, opcionalmente en combinación con tensioactivos no iónicos.

- 5 La concentración de los tensioactivos por norma general asciende a del 0,01 % en peso al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso y, por ejemplo, a del 0,1 al 0,8 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de al menos uno de los tensioactivos se trata de un tensioactivo aniónico de fórmula general



10 En la fórmula (XII), R^{24} se refiere a un grupo hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático, preferentemente a un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático, preferentemente alifático primario con 10 a 36 átomos de carbono, preferentemente 16 a 36 átomos de carbono.

15 Los restos R^{28} se refieren independientemente entre sí a grupos butileno $\text{-CR}^{31}(\text{R}^{32})\text{-CR}^{33}(\text{R}^{34})\text{-}$, refiriéndose los restos R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} independientemente entre sí a H, metilo o etilo, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} ascienda en cada caso a 2, y refiriéndose en al menos el 70 % en moles, preferentemente en al menos el 80 % en moles y de forma particularmente preferente en al menos el 95 % en moles de las unidades R^{28} , R^{31} , R^{32} y R^{33} a H y R^{34} a etilo.

20 Los restos R^{29} se refieren a grupos 1,2-propileno $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ y los restos R^{30} se refieren a grupos etileno $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$.

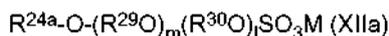
R^{25} se refiere a un enlace simple o a un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente puede estar sustituido también con grupos OH.

25 Y se refiere a un grupo seleccionado del grupo de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato y grupos fosfato, preferentemente grupos sulfato o carboxilato y M se refiere a H o a un catión, en particular un catión de metal alcalino tal como Na^+ .

30 En la anterior fórmula (XII), además, n se refiere a un número de 0 a 25, m a un número de 0 a 35 y l a un número de 0 a 50, a condición de que la suma $n+m+l$ ascienda a de 3 a 75, preferentemente a de 3 a 50 y estando incorporadas además las unidades $\text{-(R}^{28}\text{O)-}$, $\text{-(R}^{29}\text{O)-}$ y $\text{-(R}^{30}\text{O)-}$ en al menos el 80 % en moles, preferentemente al menos el 90 % en moles en el orden representado en la fórmula (XII) en el tensioactivo. Para el experto en la materia del ámbito de los alcoxilatos está claro que se trata en el caso de los grados de alcoxilación n, m y l de valores medios. Por tanto, se puede tratar también de números racionales.

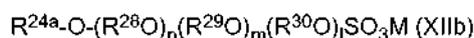
35 En una forma de realización de la invención, en el caso de los restos R^{24} en los tensioactivos (XII) se trata de restos hidrocarburo alifáticos lineales R^{24a} con 12 a 22 átomos de carbono, en particular de hidrocarburos lineales derivados de alcoholes grasos primarios. Los restos derivados de alcoholes grasos presentan una cantidad par de átomos de carbono, tratándose frecuentemente de mezclas de distintos restos. Por ejemplo se puede tratar de una mezcla de un resto C_{16} y uno C_{18} .

En el caso de los tensioactivos (XII) con restos R^{24a} alifáticos lineales se puede tratar, por ejemplo, de polialcoxisulfatos de alquilo de fórmula general



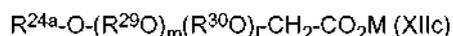
40 es decir, $n = 0$, R^{25} es un enlace simple e Y un grupo sulfato. En la fórmula (XIIa), m se refiere a un número m de 0 a 15 y n a un número de 0 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 3 a 30. Preferentemente, m se refiere a de 5 a 15 y n a de 0,1 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 5,1 a 25. M tiene el significado como se ha definido anteriormente.

En el caso de los tensioactivos (XII) con restos R^{24a} alifáticos lineales se puede tratar además de polialcoxisulfatos de alquilo de fórmula general



45 es decir R^{25} es un enlace simple e Y un grupo sulfato. En la fórmula (XIIb), n se refiere a un número de 3 a 15, m a un número m de 0 a 15 y n a un número de 0 a 25, ascendiendo la suma de $n+m+l$ a de 3 a 50, preferentemente de 3 a 35. Preferentemente, n se refiere a de 5 a 15, m a de 1 a 15 y l a de 1 a 25.

En el caso de los tensioactivos (XII) con restos R^{24a} alifáticos lineales se puede tratar además de polialcoxicarboxilatos de alquilo de fórmula general

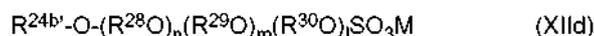


5 es decir $n = 0$, R^{25} es un grupo metileno $\text{-CH}_2\text{-}$ e Y un grupo carboxilato. En la fórmula (XIIc), m se refiere a un número m de 0 a 15 y n a un número de 0 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 3 a 30. Preferentemente, m se refiere a de 5 a 15 y n a de 0,1 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 5,1 a 25. M tiene el significado como ha definido anteriormente.

10 En otra forma de realización de la invención, en el caso de los restos R^{24} en los tensioactivos (XII) se trata de restos hidrocarburo R^{24b} alifáticos ramificados con 10 a 36 átomos de carbono, preferentemente 12 a 28 átomos de carbono. El grado de ramificación medio de los restos R^{24b} asciende por norma general a de 0,1 a 3,5, preferentemente a de 0,5 a 3,5, por ejemplo a de 0,9 a 3. En este caso, la expresión "grado de ramificación" se define de forma en principio conocida como el número de los grupos metilo en el resto R^{24} menos 1. El grado de ramificación medio es el valor medio estadístico de los grados de ramificación de todos los restos.

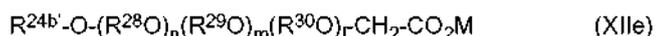
15 En el caso de los restos R^{24b} alifáticos ramificados se puede tratar de restos $R^{24b'}$ que se derivan de alcoholes de Guerbet. Los restos derivados de alcoholes de Guerbet comprenden restos ramificados en posición 2 de la siguiente fórmula general $\text{C}_{v+2}\text{H}_{2(v+2)+1}(\text{C}_v\text{H}_{2v+1})\text{CH-CH}_2\text{-}$ (XIII), refiriéndose v a un número de 3 a 18. Los alcoholes de Guerbet se pueden obtener mediante condensación de monoalcoholes en presencia de bases, produciéndose un dímero, el denominado alcohol de Guerbet con la doble cantidad de átomos de carbono. Además de los dímeros, los alcoholes de Guerbet pueden contener también restos de los alcoholes de monómero así como productos de condensación superiores.

20 En el caso de los tensioactivos con restos $R^{24b'}$ derivados de alcoholes de Guerbet, alifáticos, ramificados se puede tratar, por ejemplo, de polialcoxisulfatos de alquilo de fórmula general



25 es decir, R^{25} es un enlace simple e Y un grupo sulfato. En la fórmula (XIIId), n se refiere a un número de 3 a 15, m a un número de m de 0 a 15 y n a un número de 0 a 25, ascendiendo la suma de $n+m+l$ a de 3 a 50, preferentemente a de 3 a 35. Preferentemente, n se refiere a de 5 a 15, m a de 1 a 15 y l a de 1 a 25.

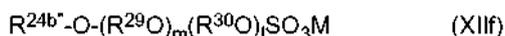
En los tensioactivos con restos $R^{24b'}$ derivados de alcoholes de Guerbet, alifáticos, ramificados se puede tratar además de polialcoxicarboxilatos de alquilo de fórmula general



30 es decir, R^{25} es un grupo metileno e Y un grupo carboxilato. En la fórmula (XIIe), n se refiere a un número de 0 a 15, m a un número m de 0 a 15 y n a un número de 0 a 25, ascendiendo la suma de $n+m+l$ a de 3 a 50, preferentemente a de 3 a 35. Preferentemente, n se refiere a de 0 a 15, m a de 1 a 15 y l a de 2 a 25.

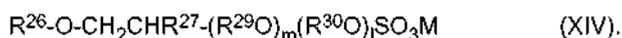
35 En una forma de realización se trata en el caso de los restos R^{24b} alifáticos ramificados de restos $R^{24b''}$ que presentan sobre todo ramificaciones de metilo. Por ejemplo, se puede tratar de restos en los cuales el 80 % de las ramificaciones son ramificaciones de metilo y que presentan preferentemente un grado de ramificación de 0,1 a 3,5.

En el caso de los tensioactivos con tales restos $R^{24b''}$ se puede tratar, por ejemplo, de sulfatos de éter de alquilo de fórmula general



40 es decir, $n = 0$, R^{25} es un enlace simple e Y un grupo sulfato. En la fórmula (XIIIf), m se refiere a un número m de 0 a 15 y m a un número de 0 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 3 a 30. Preferentemente, m se refiere a de 5 a 15 y n a de 0,15 a 15, ascendiendo la suma de $m+l$ a de 5,1 a 25. M tiene el significado como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, $R^{24''}$ puede presentar de 16 a 17 átomos de carbono alifáticos.

En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de sulfatos de éter de alquilo de fórmula general



45

En la fórmula (XIV), m se refiere a un número m de 0 a 35 y n a un número de 0 a 55, ascendiendo la suma de m+n a de 3 a 60. Preferentemente, m se refiere a de 5 a 15 y n a de 0,1 a 15, ascendiendo la suma de m+n a de 5,1 a 25. R²⁶ se refiere a restos hidrocarburo alifáticos lineales o ramificados que comprenden de 4 a 22 átomos de carbono. R²⁷ se refiere a restos hidrocarburo alifáticos lineales que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono.

- 5 En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de sulfonatos de alquilarilo, por ejemplo de sulfonatos de alquilbenceno. Los ejemplos de tales tensioactivos comprenden sulfonato de dodecibenceno o sulfonato de hexadecibenceno.

En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de sulfonatos de arilalquilo, por ejemplo de fenilalquilo. Los ejemplos de tales tensioactivos comprenden dodecilsulfonato de fenilo.

- 10 En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de sulfonatos de parafina, por ejemplo sulfonato de parafina secundario que comprende de 14 a 17 átomos de carbono.

- En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de sulfonatos de olefina, por ejemplo de sulfonatos de α -olefina, preferentemente sulfonatos de olefina internos con 12 a 32 átomos de carbono. Los sulfonatos de olefina se obtienen de forma en principio conocida mediante la sulfonación de las correspondientes olefinas. Preferentemente se trata de sulfonatos de olefina internos con 12 a 28 átomos de carbono, por ejemplo de sulfonatos de olefina C_{15/18} internos, sulfonatos de olefina C_{19/23} internos, sulfonatos de olefina C_{20/24} internos o sulfonatos de olefina C_{24/28} internos.
- 15

En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de alquilpoliglucósidos, comprendiendo la parte de alquilo a de 8 a 18 átomos de carbono alifáticos.

- 20 En otra forma de realización de la invención, en el caso de los tensioactivos se trata de etoxilatos de alquilo, comprendiendo la parte de alquilo a de 8 a 36 átomos de carbono alifáticos y presentando el tensioactivo un grado de etoxilación de 8 a 39.

- Con respecto a otras particularidades del procedimiento así como las formulaciones acuosas usadas se hace referencia a la anterior descripción. En el caso de las formulaciones usadas para la inundación de álcali-tensioactivo-polímero se puede tratar de las formulaciones que se han descrito anteriormente, inclusive las formas de realización preferentes, a condición de que la formulación comprenda adicionalmente al menos una base y al menos un tensioactivo, preferentemente los tensioactivos que se acaban de exponer, y que presente el valor de pH que se ha descrito anteriormente.
- 25

- En una forma de realización de la invención, la formulación empleada para inundación de álcali-tensioactivo-polímero comprende adicionalmente al menos un complejante. Con ello se pueden evitar ventajosamente las precipitaciones indeseadas de sales poco solubles, en particular sales de Ca y Mg, cuando la formulación acuosa alcalina se pone en contacto con los correspondientes iones de metal y/o se emplean formulaciones acuosas que contienen sales correspondientes para el procedimiento. El experto en la materia selecciona la cantidad de complejantes. Puede ascender por ejemplo a del 0,1 al 4 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa.
- 30
- 35

Procedimientos combinados

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede combinar evidentemente con otras etapas del procedimiento.

- En una forma de realización se puede combinar el procedimiento con la inundación de agua. En la inundación de agua se inyecta agua a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. En el caso del agua se puede tratar de agua dulce o de agua con contenido en sal, tal como agua de mar o agua de yacimiento. Después de la inundación de agua se puede aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención de la inundación de polímero.
- 40

- En otra forma de realización se puede combinar el procedimiento también con la inundación de tensioactivo. En la inundación de tensioactivo se inyecta una solución acuosa de tensioactivo a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. En el caso del agua se puede tratar de agua dulce o de agua con contenido en sal, tal como agua de mar o agua de yacimiento. En el caso de los tensioactivos se puede tratar de los tensioactivos que se han mencionado anteriormente, inclusive los tensioactivos preferentes descritos. La solución acuosa de tensioactivo puede contener también adicionalmente una base. Una técnica de este tipo se denomina inundación de álcali-tensioactivo. Las posibles secuencias del procedimiento son inundación de agua → inundación de tensioactivo → inundación de polímero o inundación de agua → inundación de álcali-tensioactivo → inundación de polímero.
- 45
- 50

- Evidentemente se puede aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención también varias veces sucesivamente con formulaciones acuosas variables. Por ejemplo, se puede aumentar paso a paso la concentración del polímero en la formulación. Una combinación puede comprender además como primera etapa la inundación de álcali-tensioactivo seguido de inundación de polímero sin tensioactivo y álcali como segunda etapa.
- 55

Otra forma de realización comprende como primera etapa inundación de álcali-tensioactivo-polímero seguido de inundación de polímero sin tensioactivo y álcali como segunda etapa.

Otra forma de realización comprende como primera etapa inundación de tensioactivo-polímero seguido de inundación de polímero sin tensioactivo como segunda etapa.

- 5 En las dos combinaciones mencionadas en último lugar se pueden emplear en cada caso en la primera etapa formulaciones acuosas con una mayor salinidad que en la segunda etapa. Como alternativa se pueden llevar a cabo las dos etapas también con agua con la misma salinidad.

10 Otra forma de realización comprende el bombeo de la solución acuosa de polímero en presencia de o de forma alternante con gases (por ejemplo nitrógeno, metano, etano, propano, butano o dióxido de carbono). Este procedimiento se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de tensioactivos.

Ventajas de la invención

15 Los copolímeros que se asocian de forma hidrófoba conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo por los documentos WO 2010/133527 A2, WO 2012/069477 A1 o WO 2012/069478 A1 presentan la estructura $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$, refiriéndose EO a grupos etoxi, AO a grupos alcoxi con al menos 4 átomos de carbono, R a un grupo de enlace y R' a H o a un resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, es decir, presentan un grupo hidrófobo terminal.

20 Los copolímeros (P) de acuerdo con la invención con los macromonómeros (B) contienen macromonómeros (B2) que presentan así mismo un grupo hidrófobo terminal así como, además, macromonómeros (B1) que presentan adicionalmente un grupo terminal hidrófilo corto. Sorprendentemente, el grupo hidrófilo terminal corto no perjudica la asociación en solución acuosa, sino que, por el contrario, incluso tiene como consecuencia una mejora de las propiedades del copolímero.

25 Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con el documento WO 2012/069477 A1 con los macromonómeros $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ presentan una evolución característica de la viscosidad en función de la temperatura. Las Figuras 1a y 1b muestran en cada caso la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas de distintos copolímeros de la temperatura y, de hecho, la viscosidad de dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado, en concreto de un copolímero de aproximadamente el 50 % en peso de acrilamida y aproximadamente el 50 % en peso de ATBS de sodio (copolímero V3), ATBS = sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) de un copolímero del 75 % en moles de acrilamida y el 25 % en moles de acrilato de sodio (copolímero V4) así como además de un copolímero asociativo de aproximadamente el 50 % en peso de acrilamida, aproximadamente el 48 % en peso de ATBS de sodio así como el 2 % en peso de dicho macromonómero (copolímero V1). En los dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado, la viscosidad disminuye con temperatura creciente. En el copolímero asociativo, la viscosidad de las soluciones acuosas en primer lugar aumenta claramente, a aproximadamente 60 °C pasa por un máximo y después vuelve a disminuir.

35 Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con el documento WO 2012/069477 A1 presentan, por tanto, alrededor de 60 °C una eficiencia particularmente elevada de la viscosidad.

40 En las soluciones acuosas de los copolímeros (P) de acuerdo con la invención, la viscosidad de las soluciones con el aumento de la temperatura en primer lugar aumenta hasta un máximo a aproximadamente 60 °C como en los copolímeros del documento WO 2012/069477 A1. Con un aumento adicional de la temperatura, sorprendentemente, la viscosidad en función del copolímero y la salinidad disminuye de forma al menos no tan intensa o permanece incluso más o menos constante a 90 °C.

Por tanto, los copolímeros (P) de acuerdo con la invención a temperaturas por encima de 60 °C tienen una eficiencia de la viscosidad mejor que los copolímeros conocidos por el estado de la técnica y permiten una inundación de polímero más rentable incluso a mayores temperaturas de yacimiento.

Los siguientes ejemplos han de ilustrar con más detalle la invención:

45 Preparación de los macromonómeros (B):

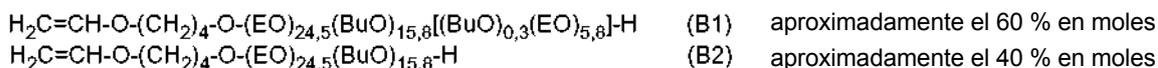
Abreviaturas

HBVE éter de hidroxibutilvinilo, $H_2C=CH-O-(CH_2)_4-OH$
 EO óxido de etileno
 BuO óxido de butileno (>85 % en peso, óxido de 1,2-butileno)
 PeO óxido de penteno (sobre todo óxido de 1,2-penteno)

Macromonómero 1:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, seguido de 16 BuO, seguido de 3,5 EO

Mezcla de

Instrucción de preparación:

5 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

20 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,39 g de una solución al 50 % de NaOH (0,030 moles de NaOH, 1,19 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,6 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 59,7 g (1,358 moles) de EO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto. Se esperó durante 30 min hasta que se ajustó la constancia de presión, después se relajó a 1,0 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 625,5 g (8,688 moles) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 3,1 bar absoluto. Se llevó a cabo una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de BuO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de BuO. P_{máx} siguió ascendiendo a 3,1 bar (primera relajación después de 610 g de BuO, tiempo de dosificación total de BuO 8 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de BuO se dejó reaccionar posteriormente durante 8 h y después se calentó a 135 °C. Se relajó a 1,6 bar absoluto. Después se añadieron 83,6 g (1,901 mol) de EO (óxido de etileno) a 135 °C, p_{máx} ascendió a 3,1 bar absoluto. Después de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 4 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N₂ y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5 EO-16 BuO-3,5 EO.

Determinación de las cantidades de los macromonómeros B1 y B2:

40 Los macromonómeros (B1) presentan un grupo OH terminal secundario, mientras que los macromonómeros (B2) presentan un grupo OH terminal primario. Por tanto, se pueden diferenciar mediante examen mediante RMN de 1H en CDCl₃ en presencia del reactivo de desplazamiento TAI (tricloroacetiliscianato) y se puede determinar cuantitativamente la relación de (B1) a (B2).

45 Ya que el grupo enoléter en productos basados en HBVE es sensible a ácido y en las condiciones de ensayo podría hidrolizarse y formar alcoholes primarios que podrían falsear el resultado del ensayo, para la determinación de la relación de cantidades de los monómeros B1 y B2 se llevó a cabo un ensayo con el butildiglicol (BDG, H₃C-(CH₂)₃-O-CH₂CH₂O-CH₂-CH₂OH) más estable frente a la hidrólisis ácida en lugar de HBVE.

50 Para la determinación se alcoxiló en primer lugar BDG con 3 equivalentes BuO seguido de 3,5 equivalentes de EO en las condiciones que se han mencionado anteriormente. El intermedio BDG-3 BuO presentaba en exclusiva grupos OH terminales secundarios. Después de la etoxilación con 3,5 EO se hallaron el 40 % en moles de alcohol secundario y el 60 % en moles de alcohol primario, es decir, una parte de los intermedios de BDG-3 BuO ni siquiera se etoxiló. En los intermedios que se habían etoxilado están contenidos correspondientemente más de 3,5 equivalentes de EO. Este resultado se puede explicar del siguiente modo: la primera molécula de EO reacciona con el alcohol secundario estéricamente exigente y a este respecto configura un alcohol primario estéricamente menos exigente y, por tanto, más reactivo. La siguiente molécula de EO reacciona preferentemente con el grupo alcohol primario ya formado y no con el grupo de alcohol secundario.

Determinación de las cantidades residuales de óxido de butileno

El valor de c se estableció al determinarse en cada caso después del final de la butoxilación (es decir, HBVE → 24,5 EO → 16 BuO) y después del final de la segunda etoxilación (es decir, HBVE → 24,5 EO → 16 BuO → 3,5 EO) el contenido residual de óxido de butileno en la mezcla de reacción.

5 Con HBVE → 24,5 EO → 16 BuO se llevó a cabo la instrucción hasta el final de la dosificación de BuO inclusive la reacción posterior de 8 h y se omitió la posterior etoxilación. La preparación se pesó, a continuación se aplicó vacío (<10 mbar) a 100 °C durante 2 h y se pesó de nuevo. Se retiraron aproximadamente 6000 ppm de componente volátil que se identificaron mediante GC con espacio de cabeza como óxido de 1,2-butileno.

10 En HBVE → 24,5 EO → 16 BuO → 3,5 EO se pesó de forma análoga después de la última etoxilación inclusive el tiempo de reacción posterior la preparación, a continuación se aplicó vacío (<10 mbar) a 100 °C durante 2 h y se pesó de nuevo. Se retiraron aproximadamente 1500 ppm de componente volátil que se identificaron mediante GC con espacio de cabeza como óxido de 1,2-butileno.

15 Por tanto, se incorporaron aproximadamente 4500 ppm de BuO durante la etoxilación final en el macromonomero, de tal manera que los bloques de EO terminales de los macromonomeros B1 contenían cantidades reducidas de BuO. A partir de las cantidades se calcula un valor de c de aproximadamente 0,3.

Macromonomero 1a:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO seguido de 16 BuO, seguido de 3,5 EO

Se procedió como en el caso del macromonomero 1, solo que se butoxiló y etoxiló a una presión de hasta 6 bar.

20 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

35 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 568,6 g (0,525 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,31 g de una solución al 50 % de NaOH (0,029 moles de NaOH, 1,16 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 3 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 57,7 g (1,311 moles) de EO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 6 bar absoluto. Se esperó durante 30 min hasta que se ajustó la constancia de presión, después se relajó a 4,0 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 604,2 g (8,392 moles) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 6 bar absoluto. Se llevó a cabo una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de BuO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 4,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de BuO. P_{máx} siguió ascendiendo a 6 bar (primera relajación después de 505 g de BuO, tiempo de dosificación total de BuO 11 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de BuO se dejó reaccionar posteriormente durante 6 h a 127 °C. Se relajó a 4 bar absoluto. Después se añadieron 80,8 g (1,836 moles) de EO (óxido de etileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 6 bar absoluto. Después del final de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 4 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Se separaron aproximadamente 1400 ppm de componentes muy volátiles. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N₂ y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5 EO-16 BuO-3,5 EO.

Macromonomero 1b:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, seguido de 16 BuO, seguido de 3,5 EO

Se procedió como con el macromonomero 1, solo que se butoxiló a una presión de 0,3 a 2 bar absoluto.

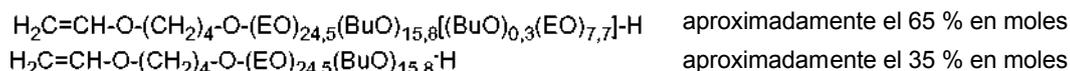
En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente de 145 a 150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 568,6 g (0,525 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,31 g de una solución al 50 % de NaOH (0,029 moles de NaOH, 1,16 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 3 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 57,7 g (1,311 moles) de EO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 6 bar absoluto. Se esperó durante 30 min hasta que se ajustó la constancia de presión, después se relajó a 1,0 bar absoluto. Se aplicó vacío y la presión se redujo a 0,3 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 604,2 g (8,392 moles) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 2 bar absoluto. Ya no fue necesaria una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado (la dosificación de BuO duró aproximadamente 14 h). Después del final de la dosificación de BuO se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h a 127 °C. Se aplicó mediante presión N₂ y se ajustó una presión de 3 bar absoluto. Después se añadieron 80,8 g (1,836 mol) de EO (óxido de etileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 6 bar absoluto. Después del final de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 4 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Se separaron aproximadamente 1400 ppm de componentes muy volátiles. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N₂ y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5 EO-16 BuO-3,5 EO.

Macromonomero 2:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, seguido de 16 BuO, seguido de 5 EO

Mezcla de



Instrucción de preparación:

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h.

Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente de 145 a 150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

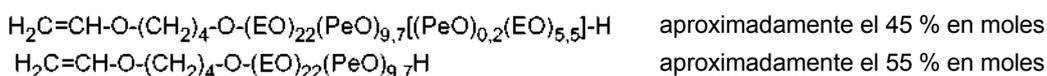
En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 566,4 g (0,522 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,30 g de una solución al 50 % de NaOH (0,029 moles de NaOH, 1,15 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,1 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 57,5 g (1,306 moles) de EO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto. Se esperó durante 30 min hasta que se ajustó la constancia de presión, después se relajó a 1,0 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 601,7 g (8,357 moles) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 3,1 bar absoluto. Se llevó a cabo una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de BuO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de BuO. P_{máx} siguió ascendiendo a 3,1 bar (primera relajación después de 450 g de BuO, tiempo de dosificación total de BuO 8 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de BuO se dejó reaccionar posteriormente durante 8 h y se calentó después a 135 °C. Se relajó a 1,6 bar absoluto. Después se añadieron 114,9 g (2,612 moles) de EO (óxido de etileno) a 135 °C, p_{máx} ascendió a 3,1 bar absoluto. Después del final de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N₂ y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5 EO-16 BuO-5 EO.

Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 así como el valor de c se determinaron de forma análoga a la forma de proceder del macromonómero 1. Así se encuentran después de la butoxilación de HBVE → 24,5 EO → 16 BuO aproximadamente 6000 ppm de proporciones volátiles, que se identificaron como óxido de 1,2-butenos. Después de la adición de 5 equivalentes de EO, la proporción de los componentes volátiles disminuyó a aproximadamente 1200 ppm. A partir de esto se calculó un valor de c de aproximadamente 0,3.

Macromonómero 3:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, seguido de 10 PeO, seguido de 2,5 EO

Mezcla de



30

Instrucción de preparación:

Instrucción de preparación:

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h.

Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente de 145 a 150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 713,6 g (0,658 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,89 g de una solución al 50 % de NaOH (0,036 moles de NaOH, 1,45 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,1 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 566,1 g (6,583 moles) de PeO (óxido de penteno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 2,1 bar absoluto. Se llevó a cabo una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de PeO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera

55

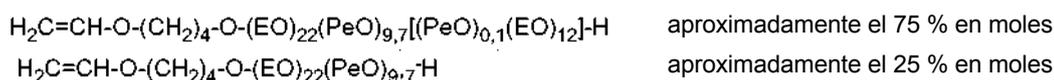
5 constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de PeO. $P_{m\acute{a}x}$ siguió ascendiendo a 2,1 bar (primera relajación después de 310 g de PeO, tiempo de dosificación total de PeO 6,5 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de PeO se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h y se calentó después a 135 °C. Se relajó a 1,6 bar absoluto. Después se añadieron 72,4 g (1,646 moles) de EO (óxido de etileno) a 135 °C, $p_{m\acute{a}x}$ ascendió a 3,1 bar absoluto. Después del final de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N_2 y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N_2 . La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en $CDCl_3$, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE → 22 EO → 10 PeO → 2,5 EO.

15 Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 así como el valor de c se determinaron de forma análoga a la forma de proceder con el macromonómero 1. Así se encuentran en HBVE → 22 EO → 10 PeO aproximadamente 12 000 ppm de proporciones volátiles, que se identificaron como óxido de 1,2-penteno. Después de la adición de 2,5 equivalentes de EO, la proporción de los componentes volátiles disminuyó aproximadamente a 9000 ppm. A partir de esto se calcula un valor para c de aproximadamente 0,2.

Macromonómero 4:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, seguido de 10 PeO, seguido de 9 EO

Mezcla de



20

Instrucción de preparación:

25 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH)), se corresponde con 0,0048 moles de potasio y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N_2 (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que $p_{m\acute{a}x}$ ascendió a 3,9 bar absoluto y $T_{m\acute{a}x}$ a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N_2 . La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en $CDCl_3$, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

40 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 611,5 g (0,564 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,48 g de una solución al 50 % de NaOH (0,031 moles de NaOH, 1,24 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N_2 . Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,1 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 485,1 g (5,641 moles) de PeO (óxido de penteno) a 127 °C, $p_{m\acute{a}x}$ ascendió a 2,1 bar absoluto. Se llevó a cabo una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de PeO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de PeO. $P_{m\acute{a}x}$ siguió ascendiendo a 2,1 bar (primera relajación después de 360 g de PeO, tiempo de dosificación total de PeO 9 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de PeO se dejó reaccionar posteriormente durante 9 h y se calentó después a 135 °C. Se relajó a 1,6 bar absoluto. Después se añadieron 223,4 g (5,077 moles) de EO (óxido de etileno) a 135 °C, $p_{m\acute{a}x}$ ascendió a 3,1 bar absoluto. Después del final de la dosificación de EO se dejó reaccionar posteriormente durante 5 h. Se enfrió a 100 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N_2 y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N_2 . La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en $CDCl_3$, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO-10 PeO-9 EO.

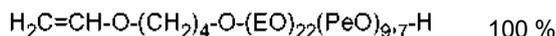
55

ES 2 662 194 T3

Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 así como el valor de c se determinaron de forma análoga a la forma de proceder con el macromonómero 1. Así se encuentran en HBVE-22 EO-10 PeO aproximadamente 12 000 ppm de partes volátiles que se identificaron como óxido de 1,2-penteno. Después de la adición de 9 equivalentes de EO, la proporción de los componentes volátiles disminuyó aproximadamente a 6000 ppm. A partir de esto se calcula un valor de c de aproximadamente 0,1.

Macromonómero V1:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, seguido de 10 PeO

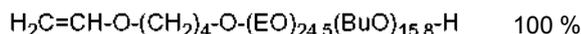


En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO. En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 744,5 g (0,6868 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 5,33 g de una solución al 32 % de NaOMe (metanolato de sodio) (0,0316 moles de NaOMe, 1,71 g de NaOMe), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación.

Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,1 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 590,6 g (6,868 moles) de PeO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 2,1 bar absoluto. Fue necesaria una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de PeO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de PeO. P_{máx} siguió ascendiendo a 2,1 bar (primera relajación después de aproximadamente 400 g de PeO, tiempo de dosificación total de PeO 7 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de PeO se dejó reaccionar posteriormente hasta la constancia de presión o durante 3 h. Se enfrió a 110 °C, se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 60 min por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 110 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 60 min por debajo de 10 mbar. Así se encontraron en HBVE-22 EO-10 PeO en total aproximadamente 12000 ppm de partes volátiles, que se identificaron como óxido de 1,2-penteno y se separaron. El vacío se anuló con N₂ y se realizó la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C en N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura.

Macromonómero V2:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, seguido de 16 BuO



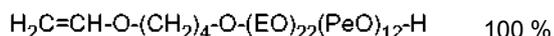
En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 135,3 g (1,16 moles) de éter de hidroxibutilvinilo (HBVE) (estabilizado con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)) y se conectó el agitador. Se suministraron 1,06 g de solución de metanolato de potasio (KOME) (32 % de KOME en metanol (MeOH), se corresponde con 0,0048 moles de potasio) y se expuso a vacío el recipiente de agitación a una presión de 10-20 mbar, se calentó a 65 °C, se operó durante 70 min a 65 °C y con una presión de 10-20 mbar. Se retiró el MeOH mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂ (nitrógeno). Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto) y se calentó a 120 °C. Se relajó a 1 bar absoluto y se dosificaron 1126 g (25,6 moles) de óxido de etileno (EO) hasta que p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto y T_{máx} a 150 °C. Después de la dosificación de 300 g de EO se interrumpió la dosificación (aproximadamente 3 h después del comienzo), se esperó durante 30 min y se relajó a 1,3 bar absoluto. Después se añadió mediante dosificación el EO restante. La dosificación de EO duró, inclusive la relajación, en total 10 h. Se agitó posteriormente hasta una constancia de presión a aproximadamente 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se

liberó a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h de compuestos de bajo punto de ebullición. El producto se cargó a 80 °C en N₂. La analítica (número de OH, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la estructura de HBVE-22 EO.

- 5 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22 EO y se conectó el agitador. Después se añadieron 2,39 g de una solución al 50 % de NaOH (0,030 moles de NaOH, 1,19 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 80 min para retirar el agua mediante destilación. Se lavó tres veces con N₂. Después, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 0,5 bar (1,5 bar absoluto), se calentó a 127 °C y después se ajustó la presión a 1,6 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 59,7 g (1,358 moles) de EO a 127 °C, p_{máx} ascendió a 3,9 bar absoluto. Se esperó durante 30 min hasta que se ajustó la constancia de presión, después se relajó a 1,0 bar absoluto. Se añadieron mediante dosificación 625,5 g (8,688 moles) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C, p_{máx} ascendió a 2,1 bar absoluto. Se llevó a cabo tres veces una relajación temporal como consecuencia del aumento del grado de llenado. Se detuvo la dosificación de BuO, se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante y se relajó a 1,0 bar absoluto. Después se continuó con la dosificación de BuO. P_{máx} siguió ascendiendo a 2,1 bar (primera relajación después de aproximadamente 300 g de BuO, segunda relajación después de aproximadamente 500 g de BuO, tiempo de dosificación total de BuO aproximadamente 24 h inclusive la pausa de relajación). Después del final de la dosificación de BuO se dejó reaccionar posteriormente durante 4 h. Se enfrió a 100 °C y se relajó a 1 bar absoluto. Se retiró el óxido residual hasta que la presión se encontrara durante al menos 2 h por debajo de 10 mbar. Después se realizó la adición del 0,5 % de agua a 120 °C y la posterior retirada hasta que la presión se encontrara durante al menos 10 min por debajo de 10 mbar. El vacío se anuló con N₂ y se produjo la adición de 100 ppm de BHT. El llenado se realizó a 80 °C con N₂. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl₃, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media de HBVE-24,5 EO-16 BuO. Se encuentran después de la butoxilación de HBVE → 24,5 EO → 16 BuO aproximadamente 6000 ppm de partes volátiles, que se identificaron como óxido de 1,2-buteno. Estas se retiraron, de tal manera que finalmente está presente HBVE-24,5 EO-15,8 BuO.

Macromonomero V3:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, seguido de 12 PeO



Se procedió como en el caso del macromonomero V1, solo que se empleó otra cantidad de PeO.

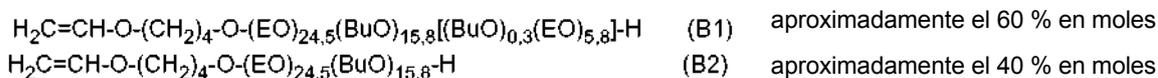
Preparación de los copolímeros (P):

- 30 La preparación de los copolímeros se realizó mediante la polimerización en gel adiabática en solución acuosa.

Copolímero 1:

Copolímero del 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS de Na (sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y el 2 % de macromonomero 1

Macromonomero 1:



- 35 Instrucción de preparación:

En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 146,5 g de una solución acuosa al 50 % de ATBS de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 105,8 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g de macromonomeros 2, 138,2 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminopentaacético, sal pentasódica y 3,0 g del tensioactivo no iónico iC₁₃-(EO)₁₅H.

- 40 Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % o al 2 % de ácido sulfúrico y adición del agua restante hasta conseguir la concentración pretendida de monómero del 37 % en peso (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 30 minutos con nitrógeno y con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico soluble en agua 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 sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 25 min a de 80 °C a 90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

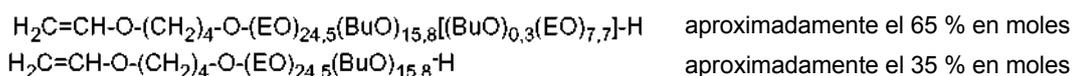
Después de la polimerización, el gel se dejó enfriar hasta aproximadamente 50 °C y el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne. El granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

- 5 El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 8 millones a 14 millones de g/mol.

Copolímero 2:

Copolímero del 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS de Na (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y el 2 % de macromonómero 2

Macromonómero 2:



10 Instrucción de preparación:

En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 146,5 g de una solución acuosa al 50 % de ATBS de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 105 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g de macromonómeros 2, 138,2 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentiainpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g del tensioactivo no iónico $i\text{C}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

15 Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 20 45 minutos con nitrógeno y con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico soluble en agua 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 sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 25 min a 80-90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

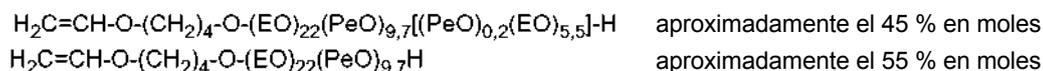
25 Después del enfriamiento a aproximadamente 50 °C, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 8 millones a 14 millones de g/mol.

Copolímero 3:

30 Copolímero del 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS de Na (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y el 2 % de macromonómero 3

Macromonómero 3:



35 En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 146,5 g de una solución acuosa al 50 % de ATBS de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 105 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g de macromonómero 3, 137,4 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentiainpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g del tensioactivo no iónico $i\text{C}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

40 Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 45 minutos con nitrógeno y con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico soluble en agua 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 sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 25 min a 80-90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

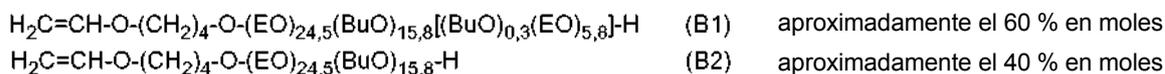
45 Después del enfriamiento a aproximadamente 50 °C, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 8 millones a 14 millones de g/mol.

Copolímero 4:

Copolímero del 69 % en peso de acrilamida, el 30 % en peso de acrilato de Na y el 1 % en peso de macromonómero 1

5 Macromonómero 1:



10 En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 101,8 g de una solución acuosa al 35 % de acrilato de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 119,1 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 1,2 g de macromonómero 1, 163,3 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 4 g de una solución al 4 % de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (disuelto en solución al 5 % de hidróxido de sodio), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 1,2 g del tensioactivo no iónico $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

15 Después del ajuste a pH 6,75 con una solución al 5 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 30 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 45 minutos con nitrógeno y con 4 g de una solución metanólica al 4 % del iniciador azoico 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 0,16 ml de una solución al 1 % de t-BHPO y 0,16 ml de una solución al 1 % de sulfito sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de 40-50 min a de 80 a 90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

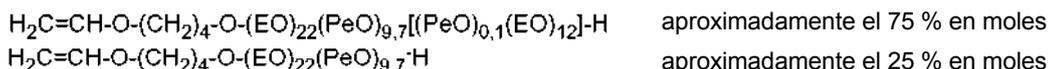
20 Después del enfriamiento, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 10 millones a 20 millones de g/mol.

Copolímero 5:

25 Copolímero del 69 % en peso de acrilamida, el 30 % en peso de acrilato de Na y el 1 % de macromonómero 4

Macromonómero 4:



30 En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 101,8 g de una solución acuosa al 35 % de acrilato de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 111,6 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 1,2 g de macromonómero 4, 163,3 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 4 g de una solución al 4 % de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (disuelto en solución al 5 % de hidróxido de sodio), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 1,2 g del tensioactivo no iónico $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

35 Después del ajuste a pH 6,75 con una solución al 5 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 30 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución de reacción se trasvasó a continuación a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura, se lavó durante 45 minutos con nitrógeno y con 4 g de una solución metanólica al 4 % del iniciador azoico 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 0,16 ml de una solución al 1 % de t-BHPO y 0,24 ml de una solución al 1 % de sulfito sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de 40-50 min a 80-90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

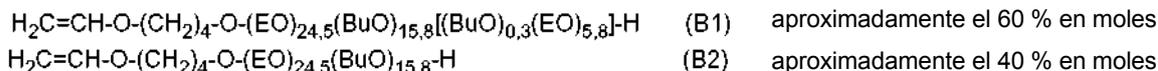
40 Después del enfriamiento, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 10 millones a 20 millones de g/mol.

45 Copolímero 6:

Copolímero del 98 % en peso de acrilamida y el 2 % en peso de macromonómero 1

Macromonómero 1:



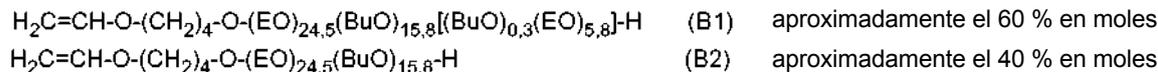
En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 140 g de agua destilada así como 231,27 g de acrilamida (solución al 50 %), 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 4 g de una solución al 4 % de ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico) (disuelto en solución al 5 % de hidróxido de sodio), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentiaininpentaacético, sal pentasódica y 1,2 g del tensioactivo no iónico iC₁₃-(EO)₁₅H. Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % o al 2 % de ácido sulfúrico y la adición del resto de agua (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido para ajustar un contenido en monómeros del 30 %) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura, se lavó durante 30 minutos con nitrógeno y con 4,0 ml de una solución al 4 % de AIBN en metanol, 0,48 g de una solución al 1 % de peroxodisulfato de amonio y 0,80 g de una solución al 1 % de sulfato de hierro y amonio se inició la polimerización. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

Después de la polimerización, el gel se dejó enfriar hasta aproximadamente 50 °C y el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne. El granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

Copolímero 7:

Copolímero del 56 % en peso de acrilamida, el 29,7 % en peso de acrilato de Na, el 12,3 % en peso de ATBS de Na así como el 2 % en peso de macromonómero 1

20 Macromonómero 1:



En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 90 g de agua destilada y se añadieron sucesivamente 50,64 g de una solución de acrilato de sodio (al 35 % en agua), 86,24 g de una solución de ATBS de sodio (al 50 % en agua), 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 155,53 g de acrilamida /solución al 52 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentiaininpentaacético, sal pentasódica, 3,14 g de macromonómero 1 y 3 g del tensioactivo no iónico iC₁₃-(EO)₁₅H.

Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % o al 2 % de ácido sulfúrico y la adición del resto de agua (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido para ajustar un contenido en monómeros del 37 %) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura, se lavó durante 30 minutos con nitrógeno y con 2,4 ml de una solución al 10 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-metilpropionamida) en agua, 0,12 g de una solución al 1 % de TBHP y 0,24 g de una solución al 1 % de sulfito de sodio se inició la polimerización. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

Después de la polimerización, el gel se dejó enfriar hasta aproximadamente 50 °C y el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne. El granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

Copolímero V1:

Copolímero del 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS de Na (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y el 2 % del macromonómero V1

Macromonómero V1:



En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 146,5 g de una solución acuosa al 50 % de ATBS de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 105 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g de macromonómero V1, 137,4 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentiaininpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g del tensioactivo no iónico iC₁₃-(EO)₁₅H.

Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 45 minutos con nitrógeno y con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico soluble en agua 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 sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 25 min a 80-90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

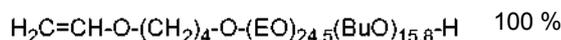
Después del enfriamiento a aproximadamente 50 °C, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 8 millones a 14 millones de g/mol.

Copolímero V2:

Copolímero del 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS de Na (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y el 2 % del macromonómero V2

Macromonómero V2:



En un cubo de plástico con agitador magnético, pehachímetro y termómetro se dispusieron 146,5 g de una solución acuosa al 50 % de ATBS de Na y a continuación se añadieron sucesivamente 105 g de agua destilada, 0,4 g de un antiespumante disponible en el mercado a base de silicona (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 g de macromonómero V2, 137,4 g de acrilamida (solución al 50 % en agua), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminopentaacético, sal pentasódica y 3,0 g del tensioactivo no iónico $iC_{13}-(EO)_{15}H$.

Después del ajuste a pH 6 con una solución al 20 % de hidróxido de sodio y la adición del resto de agua hasta conseguir la concentración diana de monómero del 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad ya añadida de agua, menos la cantidad necesaria de ácido) se ajustó la solución de monómero a la temperatura de partida de 4 °C. La solución se trasvasó a un termo, el sensor térmico se aplicó para el registro de la temperatura y se lavó durante 45 minutos con nitrógeno y con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azoico soluble en agua 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 sódico se inició la polimerización. Con el comienzo de la polimerización, la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 25 min a 80-90 °C. Se obtuvo un gel de polímero sólido.

Después del enfriamiento a aproximadamente 50 °C, el bloque de gel se trituró con ayuda de una picadora de carne y el granulado de gel obtenido se secó en un secador de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. A este respecto se obtuvo un granulado duro blanco que se traspasó mediante un molino centrífugo a un estado en forma de polvo.

El peso molecular promedio en peso M_w ascendió a de 8 millones a 14 millones de g/mol.

Copolímero V3:

Copolímero disponible en el mercado para la inundación de polímero de aproximadamente el 50 % en peso de acrilamida y aproximadamente el 50 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico con un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 8 a $13 \cdot 10^6$ g/mol.

Copolímero V4:

Copolímero disponible en el mercado para la inundación de polímero de aproximadamente el 75 % en moles de acrilamida y aproximadamente el 25 % en moles de unidades de acrilato de Na con un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 20 000 000 g/mol.

Copolímero V5:

Copolímero del 69 % en peso de acrilamida, el 30 % en peso de acrilato de Na así como el 1 % en peso de macromonómero V3

Macromonómero V3:



Se procedió como con el copolímero 5, solo que se empleó en lugar del macromonomero 4 el macromonomero V3.

Ensayos en cuanto a la técnica de aplicación:

Mediciones de la viscosidad

5 Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro Haake RS 80 con una velocidad de cizalla de 7 s^{-1} .

Para las mediciones de la viscosidad se emplearon soluciones acuosas de los polímeros. Para disolver los polímeros se emplearon los siguientes medios acuosos:

Agua de grifo:

Salinidad total 123 mg/l

10 Agua de mar (sintética):

Salinidad total: aproximadamente 35 000 mg/l

Na^+ 10 692 mg/l, K^+ 420 mg/l, Mg^{2+} 1295 mg/l, Ca^{2+} 422 mg/l, Cl^- 218 mg/l, HCO_3^- 145 mg/l, SO_4^{2-} 2697 mg/l

Relación de iones de metal alcalino/iones de metal alcalinotérreo: 6,2

15 Agua de yacimiento (sintética):

Salinidad total: 185 548 mg/l

Na^+ 52 079 mg/l, Mg^{2+} 2681 mg/l, Ca^{2+} 15 383 mg/l, Cl^- 115 105 mg/l, borato 117 mg/l, SO_4^{2-} 183 mg/l.

Relación de iones de metal alcalino/iones de metal alcalinotérreo: 2,9; agua de yacimiento con elevada proporción de Ca^{2+} .

20 Se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

De los copolímeros de acuerdo con la invención así como de los polímeros comparativos se prepararon, en cada caso, soluciones en agua de grifo, agua de mar y agua de yacimiento a distintas concentraciones en el intervalo de 500 ppm a 3000 ppm, se midió en cada caso la viscosidad a distintas temperaturas.

25 Los resultados están representados en las Figuras 1 a 7. Los polímeros en cada caso ensayados, el tipo de la fase acuosa así como la concentración de los polímeros empleados están indicados en las figuras.

Relación de las figuras:

Figuras 1a, 1b:	Dependencia de la viscosidad de soluciones de los copolímeros V1 (50 % de AM, 48 % de ATBS de Na, 2 % de macromonomero V1), V3 (50 % de AM, 50 % de ATBS) y V4 (75 % en moles de AM, 25 % en moles de acrilato de Na) de la temperatura
Figura 2a:	Viscosidad de soluciones del copolímero V2 (50 % de AM, 48 % de ATBS de Na, 2 % de macromonomero V2) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 2b, 2c, 2d:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero V2 de la temperatura.
Figura 3a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 1 (50 % de AM, 48 % de ATBS de Na, 2 % de macromonomero 1) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 3b, 3c, 3d:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 1 de la temperatura.
Figura 4a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 2 (50 % de AM, 48 % de ATBS de Na, 2 % de macromonomero 2) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 4b, 4c, 4d:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 2 de la temperatura.
Figura 5a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 3 (50 % de AM, 48 % de ATBS de Na, 2 % de macromonomero 3) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 5b, 5c, 5d:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 3 de la temperatura.

(continuación)

Figura 6a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 4 (69 % de AM, 30 % de acrilato de Na, 1 % de macromonomero 1) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 6b, 6c:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 4 de la temperatura.
Figura 7a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 5 (69 % de AM, 30 % de acrilato de Na, 1 % de macromonomero 4) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 7b, 7c:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 5 de la temperatura.
Figura 8a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 6 (98 % de AM, 2 % de macromonomero 1) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 8b, 8c:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 6 de la temperatura.
Figura 9a:	Viscosidad de soluciones del copolímero 7 (56 % en peso de AM, 29,7 % en peso de acrilato de Na, 12,3 % en peso de ATBS de Na, 2 % en peso de macromonomero 1) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 9b, 9c, 9d:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero 7 de la temperatura.
Figura 10a:	Viscosidad de soluciones del copolímero V5 (69 % de AM, 30 % de acrilato de Na, 1 % de macromonomero 4) de distinta concentración a 60 °C.
Figuras 10b, 10c:	Dependencia de la viscosidad de soluciones del copolímero V5 de la temperatura.
Figura 11:	Reactor parcialmente cónico para la preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención.
Figura 12:	Reactor completamente cónico para la preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención.

Comentarios con respecto a los ensayos:

5 Las Figuras 1a y 1b muestran en cada caso la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas de distintos copolímeros de la temperatura y, de hecho, la viscosidad de dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado (copolímeros V3 y V4) así como además de un copolímero asociativo (copolímero V1) con el macromonomero V1. En el caso de los dos copolímeros no asociativos disponibles en el mercado, la viscosidad disminuye con temperatura creciente. En el caso del copolímero asociativo, la viscosidad de las soluciones acuosas en primer lugar aumenta claramente, pasa a aproximadamente 60 °C por un máximo y después vuelve a disminuir.

10 Las Figuras 2a a 2d muestran en cada caso la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas del copolímero V2 dependiendo de la temperatura o de la concentración. El copolímero V2 no contiene la mezcla de acuerdo con la invención de los macromonomeros (B1) y (B2), sino solo el macromonomero (B2), que no presenta ningún grupo $-(R^4O)_c(R^5O)_d(1+x)-H$ terminal. La evolución de la viscosidad en función de la temperatura es similar al caso del copolímero V1, es decir, la viscosidad alcanza un máximo a aproximadamente 60 °C y después vuelve a disminuir.

15 Las Figuras 3a a 3d muestran en cada caso la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas del copolímero 1 que presenta grupos ácido sulfónico de acuerdo con la invención (50 % en peso de acrilamida, 48 % en peso de ATBS, 2% en peso de macromonomero) dependiendo de la temperatura o de la concentración. La viscosidad medida en agua de grifo aumenta de forma continua de 30 °C a 90 °C y no disminuye en absoluto. En agua de mar, la viscosidad después de alcanzar el máximo a aproximadamente 50 °C no disminuye o disminuye de nuevo solo de forma no esencial, es decir, permanece más o menos constante a 90 °C. En agua de yacimiento, la viscosidad ciertamente disminuye después de alcanzar el máximo, pero la viscosidad es como en el polímero V1.

25

Las Figuras 4a a 4d así como 5a a 5d representan los resultados de ensayo para otros dos copolímeros que presentan grupos ácido sulfónico (copolímeros 2 y 3) que comprenden el 50 % en peso de acrilamida, el 48 % en peso de ATBS así como el 2 % en peso de macromonómero, empleándose en cada caso otros macromonómeros (B). Los resultados son muy similares a los resultados con el copolímero 1.

5 Las Figuras 6a a 6c así como 7a a 7c representan en cada caso resultados de ensayo con copolímeros que presentan grupos -COOH, en concreto copolímeros que comprenden el 69 % en peso de acrilamida, el 30 % en peso de acrilato de sodio así como el 1 % en peso de macromonómero (copolímeros 4 y 5). La composición se corresponde en esencia con la del copolímero V4, solo que el copolímero V4 no contiene ningún macromonómero. Las mediciones de la viscosidad dependiendo de la concentración muestran, según lo
10 esperado, diferencias más evidentes entre el uso de agua de grifo y el uso de agua de mar que en el caso de los copolímeros que presentan grupos ácido sulfónico. La viscosidad del copolímero 4 en agua de grifo disminuye ligeramente en el intervalo de 30 a 90 °C, pero a 80 °C vuelve a aumentar ligeramente. En agua de mar, la viscosidad a menores concentraciones es más o menos independiente de la temperatura, sin embargo, con 2000 ppm la viscosidad aumenta mucho con la temperatura. El comportamiento de soluciones acuosas de
15 copolímero 5 es similar. Por lo tanto, los copolímeros que presentan grupos -COOH son adecuados para la inundación de polímero en caso de salinidades moderadas, tales como en el agua de mar.

Comportamiento en medio poroso (ensayo de inundación de núcleo):

Con el copolímero 1 se llevaron a cabo ensayos de inundación de núcleo. Para esto se emplearon soluciones del copolímero 1 en agua de mar sintética (composición véase anteriormente) y, de hecho, con una concentración de
20 polímero de 300 ppm, 500 ppm y 1000 ppm. Para los ensayos de inundación de núcleo se empleó piedra arenisca de Bentheim con una permeabilidad de aproximadamente 2 Darcy. Los ensayos se llevaron a cabo en cada caso a 60 °C.

En una primera etapa en primer lugar se bombeó agua de mar sintética sin polímero con un caudal de 1 ml/min a través del núcleo y se midió la presión diferencial a lo largo del núcleo. A continuación se bombearon las
25 soluciones de polímero con un caudal de 1 ml/min a través del núcleo y se determinó en cada caso la presión diferencial.

A partir de la relación de la presión diferencial de la solución de polímero y del agua de mar pura se calculó entonces el denominado factor de resistencia (*resistance factor*, RF). Un elevado RF muestra un espesamiento eficaz de la solución acuosa por el polímero disuelto. En la siguiente tabla están resumidos los valores de RF del copolímero 1:

Concentración de polímero [ppm]	Factor de resistencia (RF)
300	139
500	393
1000	721

30 Los resultados muestran que el copolímero 1 incluso a la baja concentración de 300 ppm muestra un valor de RF bastante elevado.

REIVINDICACIONES

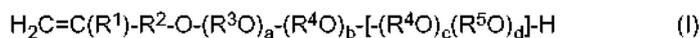
1. Procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos en el que se inyecta una formulación acuosa que comprende al menos un copolímero soluble en agua, espesante, (P) a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, en el que el copolímero soluble en agua (P) comprende al menos

(A) del 35 al 99,5 % en peso de al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado y neutro (A) seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida,

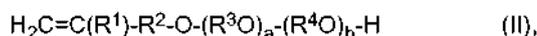
(B) del 0,01 al 15 % en peso de al menos un macromonómero monoetilénicamente insaturado (B), que comprende al menos, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo así como

(C) del 0,1 al 69,99 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de grupos -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ o sales de los mismos,

caracterizado porque en el caso de al menos un macromonómero (B) se trata de una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) de las fórmulas generales (B1)



así como
(B2)



refiriéndose las indicaciones de cantidades de los monómeros en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P), ascendiendo la proporción molar x de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,1 a 0,99 y teniendo los restos e índices el siguiente significado:

R¹: H o metilo,

R²: un enlace simple o un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ a un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,

R³: independientemente entre sí grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno -CH₂-CH(CH₃)- o grupos alquileo R⁴, a condición de que se trate en el caso de al menos el 90 % en moles de los restos R³ de grupos etileno,

R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, representando los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente entre sí a H o a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, a condición de que no todos los restos representen H y la suma de los átomos de carbono de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ ascienda a de 2 a 8,

R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,

a un número de 10 a 35,

b un número de 5 a 30,

c un número de 0 a 2,

d un número de 1 a 15

y en el que además

- el copolímero presenta un peso molecular promedio en peso M_w de 1*10⁶ g/mol a 30*10⁶ g/mol,
- la cantidad del copolímero en la formulación acuosa asciende a del 0,02 al 2 % en peso y
- la temperatura del yacimiento petrolífero asciende a de 20 °C a 120 °C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del yacimiento asciende a de 35 a 120 °C.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del yacimiento asciende a de 40 a 100 °C.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la formulación acuosa comprende sales.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la concentración de las sales asciende a de 5000 ppm a 250000 ppm con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** 2 o 3 de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan H y la suma de los átomos de carbono de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ asciende a 2 o 3.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la cantidad b+c de los restos R⁴O se selecciona con la condición de que la suma de todos los átomos de carbono de todos los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ presentes ascienda a de 25 a 50.

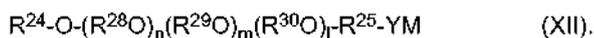
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la proporción molar x de los monómeros (B1) asciende a de 0,4 a 0,95 con respecto a la suma de (B1) y (B2).

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en el caso del procedimiento se trata de una inundación de álcali-polímero y la formulación acuosa usada para la inyección comprende adicionalmente al menos una base.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en el caso del procedimiento se trata de una inundación de álcali-tensioactivo-polímero y la formulación acuosa usada para la inyección comprende adicionalmente al menos una base y al menos un tensioactivo.

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** la formulación acuosa presenta un valor de pH de 9 a 13.

12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** en el caso de al menos uno de los tensioactivos se trata de un tensioactivo aniónico de la fórmula general



en la que los restos e índices tienen el siguiente significado:

R²⁴: un grupo hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático con 10 a 36 átomos de carbono,
 R²⁸: independientemente entre sí grupos butileno -CR³¹(R³²)-CR³³(R³⁴)-, representando los restos R³¹, R³², R³³ y R³⁴ independientemente entre sí H, metilo o etilo, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R³¹, R³², R³³ y R³⁴ ascienda en cada caso a 2, y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades R²⁸ R³¹, R³² y R³³ H y R³⁴ etilo,
 R²⁹: grupos 1,2-propileno -CH₂-CH(CH₃)-,
 R³⁰: -CH₂CH₂-,
 R²⁵: un enlace simple o un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente también puede estar sustituido con grupos OH,
 Y un grupo seleccionado del grupo de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato y grupos fosfato,
 M H o un catión,
 n de 0 a 25,
 m de 0 a 35,
 l de 0 a 75 y
 n+m+l de 3 a 75.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** en el caso de los restos R²⁴ se trata de restos hidrocarburo alifáticos lineales R^{24a} con 12 a 22 átomos de carbono.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** en el caso de los restos R²⁴ se trata de restos hidrocarburo alifáticos ramificados R^{24b} con 12 a 28 átomos de carbono.

15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** en el caso de al menos uno de los tensioactivos se trata de sulfonatos de olefina.

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la formulación comprende adicionalmente al menos un complejante.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** la formulación comprende adicionalmente al menos un captador de radicales.

18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** la formulación comprende adicionalmente al menos un captador de oxígeno.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** la formulación comprende adicionalmente al menos un reactivo sacrificial.

20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P1) que comprende

- del 40 al 60 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) así como
- del 0,1 al 5 % en peso de macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado

- 5 R¹: H o metilo,
 R²: un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ un grupo 1,ω-alkileno lineal con 1 a 6 átomos de carbono,
 R³: grupos etileno -CH₂CH₂-,
 R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades -CR⁶(R⁷)CR⁸(R⁹)- R⁶, R⁷ y R⁸ H y R⁹ etilo,
 R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,
 a un número de 20 a 28,
 b un número de 10 a 25,
 10 c un número de 0 a 1,5,
 15 d un número de 1,5 a 10,

y además

- del 40 al 60 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende grupos SO₃H o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P1).
- 20

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado porque** la formulación acuosa comprende sales en una concentración de 5000 ppm a 250000 ppm con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación.

22. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizado porque** la temperatura del yacimiento asciende a de 50 °C a 120 °C.
- 25

23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P2) que comprende

- del 50 al 85 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) y
 - del 0,1 al 10 % en peso de macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado
- 30

- 35 R¹: H o metilo,
 R²: un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ un grupo 1,ω-alkileno lineal con 1 a 6 átomos de carbono,
 R³: grupos etileno -CH₂CH₂-,
 R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades -CR⁶(R⁷)CR⁸(R⁹)- R⁶, R⁷ y R⁸ H y R⁹ etilo,
 R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,
 40 a un número de 20 a 28,
 b un número de 10 a 25,
 c un número de 0 a 2,
 d un número de 1,5 a 10,

y además

- del 5 al 45 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende grupos COOH o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P2).
- 45

24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, **caracterizado porque** la formulación acuosa comprende sales en una concentración de 2000 ppm a 60000 ppm con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación.

50

25. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 23 o 24, **caracterizado porque** la temperatura de yacimiento asciende a de 35 °C a 90 °C.

26. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** en el caso del copolímero (P) se trata de un copolímero (P3) que comprende

- del 30 al 85 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) así como
 - del 0,1 al 10 % en peso de los macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los
- 55

macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado

- 5 R¹: H o metilo,
 R²: un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ un grupo 1,ω-alcileno lineal con 1 a 6 átomos de carbono,
 R³: grupos etileno -CH₂CH₂-,
 R⁴: independientemente entre sí grupos alcileno -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)- R⁶, R⁷ y R⁸ H y R⁹ etilo,
 10 R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,
 a un número de 20 a 28,
 b un número de 10 a 25,
 c un número de 0 a 2,
 d un número de 1,5 a 10,

15 y además

- al menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados, aniónicos e hidrófilos (C) que comprenden del 5 al 40 % en peso de al menos un monómero (C1) que comprende grupos COOH o sus sales así como del 5 al 40 % en peso de al menos un monómero (C2) que comprende grupos -SO₃H o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P3).

20 27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, **caracterizado porque** la formulación acuosa comprende sales en una concentración de 5000 ppm a 150000 ppm con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación.

28. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 26 o 27, **caracterizado porque** la temperatura del yacimiento asciende a de 40 °C a 100 °C.

25 29. Copolímero soluble en agua (P) que comprende al menos

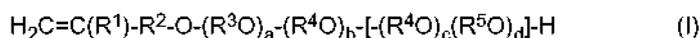
(A) del 35 al 99,5 % en peso de al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado y neutro (A) seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida,

(B) del 0,01 al 15 % en peso de al menos un macromonómero monoetilénicamente insaturado (B), que comprende al menos, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo así como

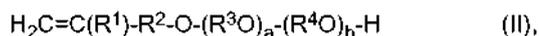
(C) del 0,1 al 69,99 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de grupos -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ o sales de los mismos,

35 **caracterizado porque** en el caso del al menos un macromonómero (B) se trata de una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) de las fórmulas generales

(B1)



así como
 (B2)



refiriéndose las indicaciones de cantidades de los monómeros en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P), ascendiendo la proporción molar x de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,1 a 0,99 y teniendo los restos e índices el siguiente significado:

- 45 R¹: H o metilo,
 R²: un enlace simple o un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ un grupo alcileno con 1 a 6 átomos de carbono,
 R³: independientemente entre sí grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno o grupos alcileno R⁴, a condición de que se trate en el caso de al menos el 90 % en moles de los restos R³ de grupos etileno,
 50 R⁴: independientemente entre sí grupos alcileno -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, representando los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente entre sí H o un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, a condición de que no todos los restos representen H y la suma de los átomos de carbono de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹

ascienda a de 2 a 8,
 R^5 un grupo etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 a un número de 10 a 35,
 b un número de 5 a 30,
 c un número de 0 a 2,
 d un número de 1 a 15

y en donde el copolímero presenta un peso molecular promedio en peso M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol.

30. Copolímero (P) de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizado porque** se trata de un copolímero (P1) que comprende

- del 40 al 60 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) así como
- del 0,1 al 5 % en peso de macromonómeros (B1) y (B2), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado

R^1 : H o metilo,
 R^2 : un grupo de enlace bivalente $-\text{OR}^{35}$ -, representando R^{35} un grupo 1, ω -alquileo lineal con 1 a 6 átomos de carbono,
 R^3 : grupos etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 R^4 : independientemente entre sí grupos alquileo $-\text{CR}^6(\text{R}^7)-\text{CR}^8(\text{R}^9)-$, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R^6 , R^7 , R^8 y R^9 en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades $-\text{CR}^6(\text{R}^7)\text{CR}^8(\text{R}^9)-$ R^6 , R^7 y R^8 H y R^9 etilo,
 R^5 un grupo etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 a un número de 20 a 28,
 b un número de 10 a 30,
 c un número de 0 a 2,
 d un número de 1,5 a 10,

y además

- del 40 al 60 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende grupos SO_3H o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P1).

31. Copolímero (P) de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizado porque** se trata de un copolímero (P2) que comprende

- del 50 al 85 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) y
- del 0,1 al 10 % en peso de macromonómeros (B), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado

R^1 : H o metilo,
 R^2 : un grupo de enlace bivalente $-\text{OR}^{35}$ -, representando R^{35} a un grupo 1, ω -alquileo lineal con 1 a 6 átomos de carbono,
 R^3 : grupos etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 R^4 : independientemente entre sí grupos alquileo $-\text{CR}^6(\text{R}^7)-\text{CR}^8(\text{R}^9)-$, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R^6 , R^7 , R^8 y R^9 en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades $-\text{CR}^6(\text{R}^7)\text{CR}^8(\text{R}^9)-$ R^6 , R^7 y R^8 H y R^9 etilo,
 R^5 un grupo etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 a un número de 20 a 28,
 b un número de 10 a 25,
 c un número de 0 a 2,
 d un número de 1,5 a 10,

y además

- del 5 al 45 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende grupos COOH o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P2).

32. Copolímero (P) de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizado porque** se trata de un copolímero (P3) que comprende

- del 30 al 85 % en peso de (met)acrilamida como monómero (A) así como
- del 0,1 al 10 % en peso de los macromonómeros (B), ascendiendo la proporción molar de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,3 a 0,95 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el siguiente significado

R¹: H o metilo,

R²: un grupo de enlace bivalente -OR³⁵-, representando R³⁵ un grupo 1,ω-alkileno lineal con 1 a 6 átomos de carbono,

R³: grupos etileno -CH₂CH₂-,

5 R⁴: independientemente entre sí grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, ascendiendo la suma de los átomos de carbono de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ en cada caso a 2 y representando en al menos el 70 % en moles de las unidades -

CR⁶(R⁷)CR⁸(R⁹)- R⁶, R⁷ y R⁸ H y R⁹ a etilo,

R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,

10 a un número de 20 a 28,

b un número de 10 a 25,

c un número de 0 a 2,

d un número de 1,5 a 10,

y además

15 • al menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados, aniónicos e hidrófilos (C) que comprenden del 5 al 40 % en peso de al menos un monómero (C1) que comprende grupos COOH o sus sales así como del 5 al 40 % en peso de al menos un monómero (C2) que comprende grupos SO₃H o sus sales, refiriéndose las cantidades de los monómeros, en cada caso, a las cantidades de todos los monómeros en el copolímero (P3).

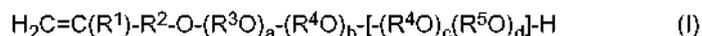
20 33. Formulación acuosa que comprende al menos un copolímero soluble en agua, espesante, (P) de acuerdo con una de las reivindicaciones 29 a 32, **caracterizada porque** la cantidad del copolímero en la formulación acuosa asciende a del 0,02 al 2 % en peso.

34. Procedimiento para la preparación de un copolímero soluble en agua (P) de acuerdo con la reivindicación 29, que comprende al menos las siguientes etapas de procedimiento

(a) facilitación de una solución acuosa de monómero que comprende al menos

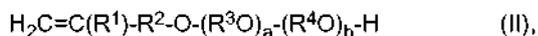
25 • agua,
 • del 35 al 99,5 % en peso de al menos un monómero hidrófilo, monoetilénicamente insaturado y neutro (A) seleccionado del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida,
 30 • del 0,01 al 15 % en peso de al menos un macromonómero monoetilénicamente insaturado (B), que comprende al menos, aparte del grupo monoetilénicamente insaturado, un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo, tratándose en el caso de al menos un macromonómero (B) de una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) de las fórmulas generales

(B1)



así como

35 (B2)



40 refiriéndose las indicaciones de cantidades de los monómeros en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P), ascendiendo la proporción molar x de los macromonómeros (B1) con respecto a la suma de (B1) y (B2) a de 0,1 a 0,99 y teniendo los restos e índices en las fórmulas (I) y (II) el significado definido en la reivindicación 34, así como

45 • del 0,1 al 69,99 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, aniónico e hidrófilo (C) que comprende al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de grupos -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ o sales de los mismos,
 ascendiendo la concentración de todos los monómeros conjuntamente a del 10 al 60 % en peso con respecto a la solución acuosa de monómeros,

(b) refrigeración de la solución acuosa de monómeros a una temperatura de menos de +10 °C,

50 (c) adición a la solución acuosa de monómeros de al menos un iniciador térmico para la polimerización por radicales, pudiendo desencadenar al menos uno de los iniciadores una polimerización por radicales a temperaturas de menos de +10 °C,

(d) polimerización de la mezcla de monómeros en condiciones en esencia adiabáticas, calentándose la mezcla bajo la influencia del calor formado de la polimerización y formándose un gel de polímero,

(e) trituración del gel de polímero formado,

(f) secado del gel de polímero.

35. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34, **caracterizado porque** la solución acuosa de monómeros comprende además un compuesto tensioactivo (T) no polimerizable.

5 36. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 34 o 35, **caracterizado porque** se lleva a cabo la polimerización en un reactor cónico, tratándose en el caso del reactor cónico de un reactor tubular (1) con un diámetro D1, que presenta en el extremo inferior un estrechamiento cónico (2), ascendiendo el diámetro en el extremo del estrechamiento cónico a D2, ascendiendo la relación D1/D2 a de 2:1 a 25:1 y el ángulo α entre la pared en la parte cilíndrica (1) y la pared en la zona del estrechamiento cónico (2) a más de 120° y a menos de 180° y comprendiendo el reactor además un dispositivo de bloqueo (3) dispuesto en el extremo inferior del estrechamiento cónico y comprendiendo al menos un suministro (4) en el lado superior del reactor, en donde

- 10
- las etapas (a) y (b) se efectúan en dispositivos adecuados de mezcla y refrigeración fuera del reactor cónico,
 - de ahí se traspa la solución refrigerada de monómeros a través del suministro (4) al reactor y
 - después de la polimerización mediante apertura del dispositivo de bloqueo (3) e introducción a presión de al menos un gas a través del suministro (4) se presiona el gel de polímero (5) formado fuera del reactor a través del dispositivo de bloqueo abierto.

15

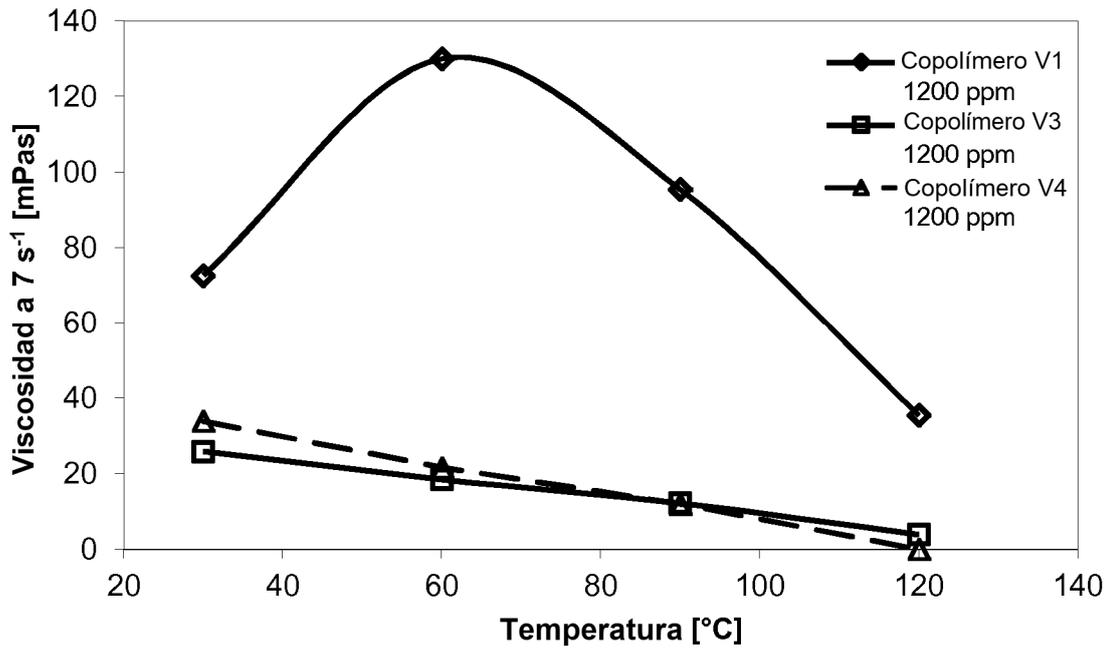


Figura 1a: viscosidad de soluciones acuosas de los copolímeros comparativos V1, V3, y V4 en agua de grifo

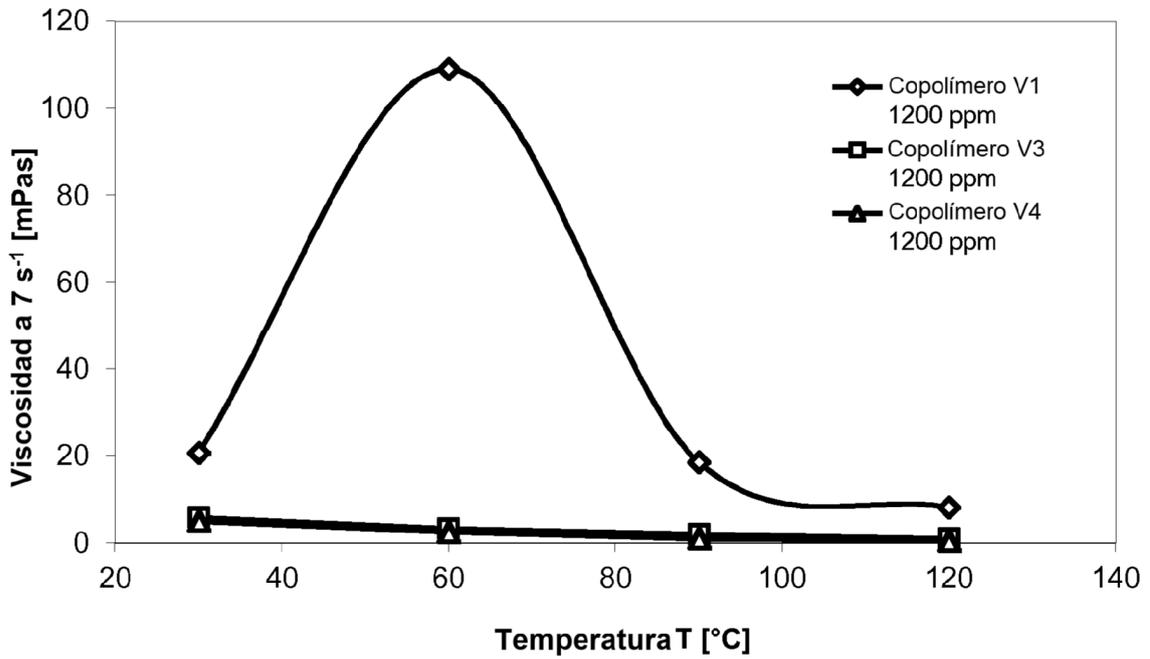


Figura 1b: viscosidad de soluciones acuosas de los polímeros comparativos V1, V3 y V4 en agua de yacimiento

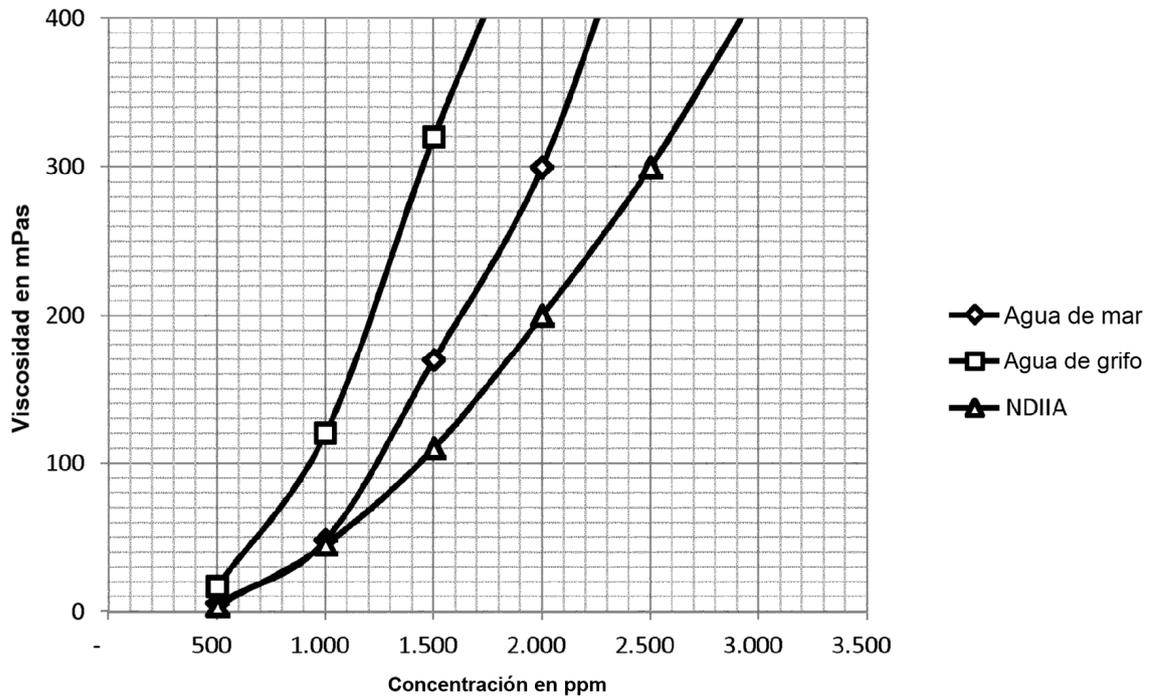


Figura 2a: viscosidad de copolímero V2 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar, agua de grifo y agua de yacimiento.

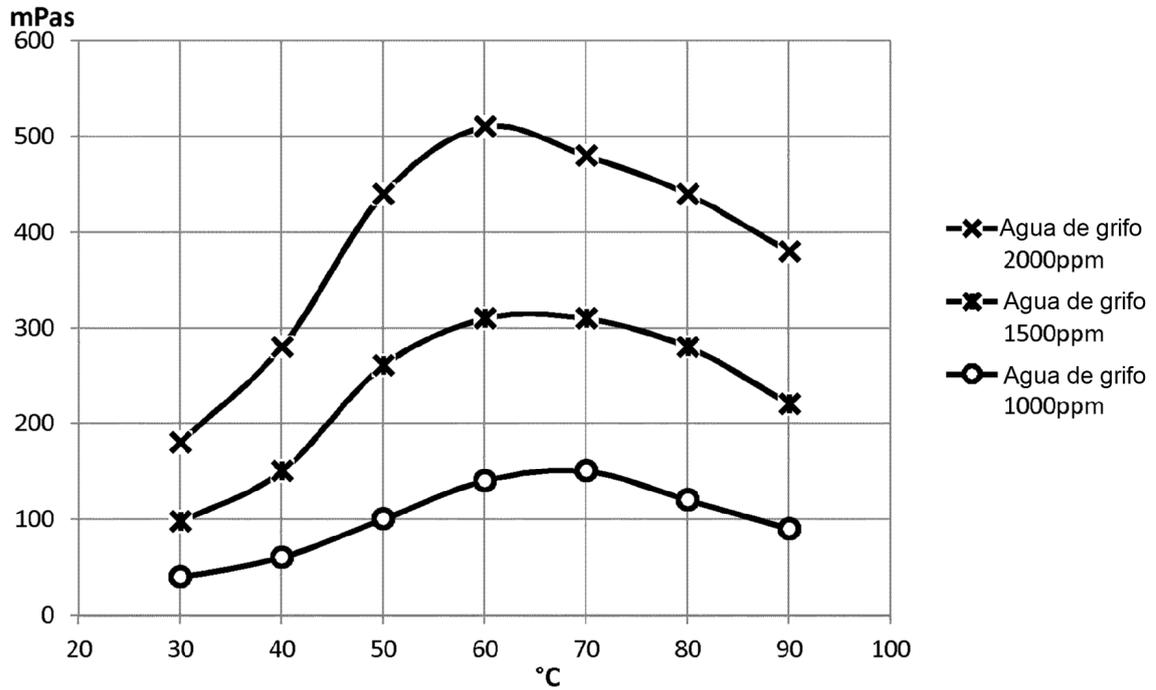


Figura 2b: viscosidad de soluciones acuosas de copolímero V2 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

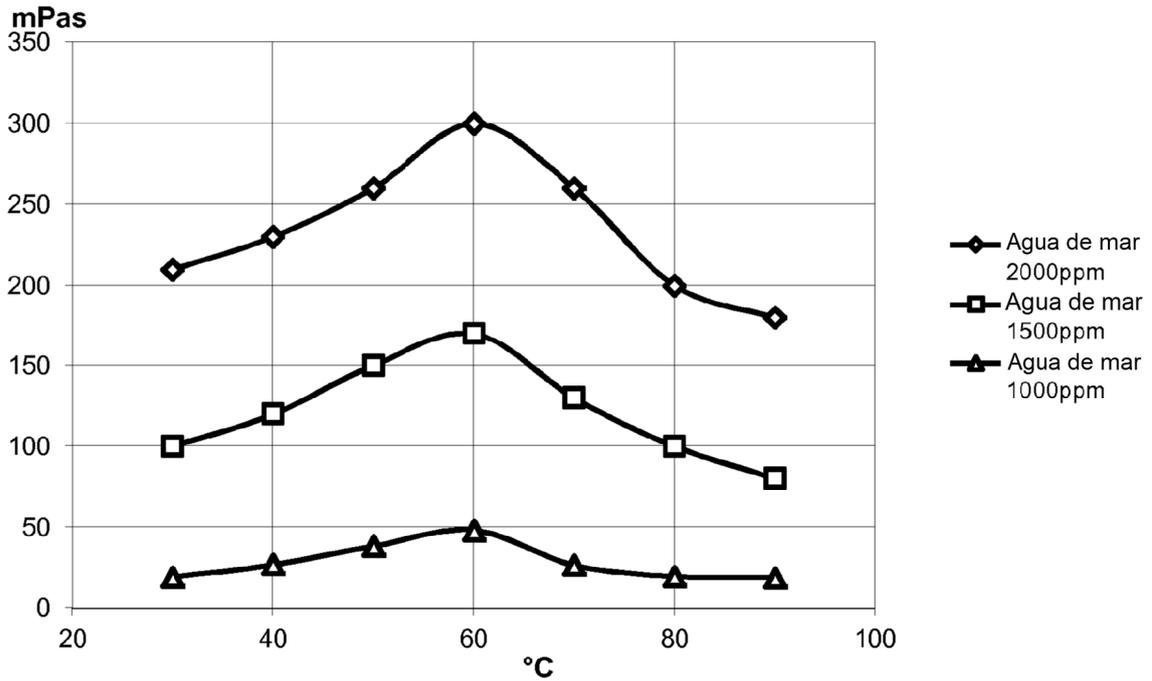


Figura 2c: viscosidad de soluciones de copolímero V2 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

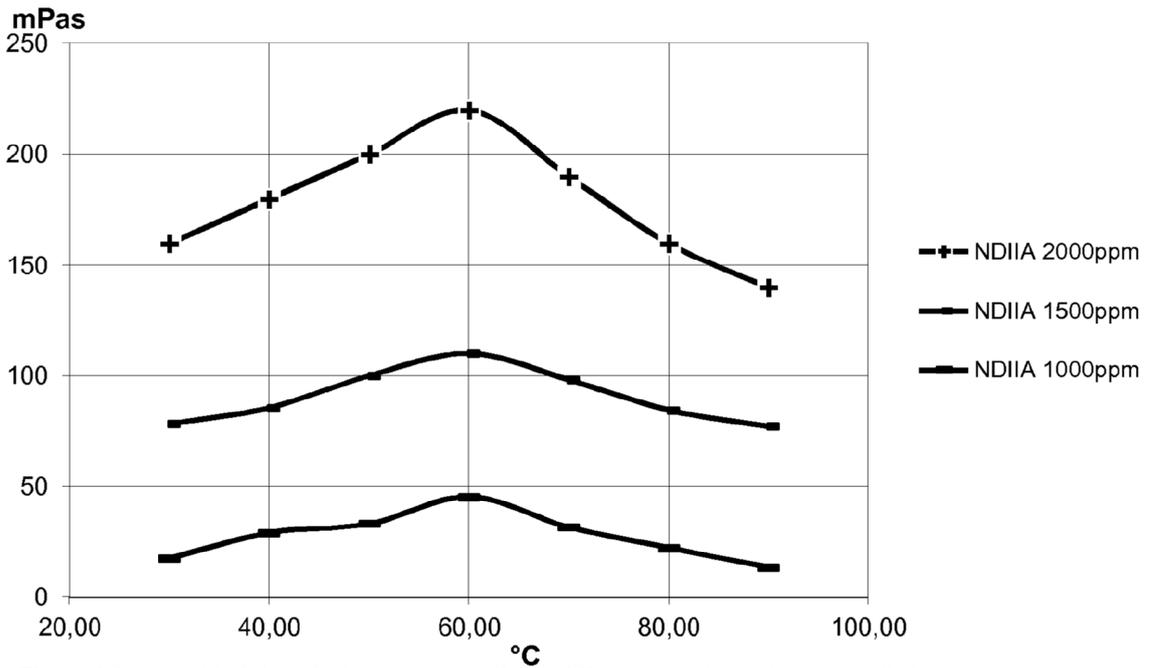


Figura 2d: viscosidad de soluciones de copolímero V2 en agua de yacimiento a distintas temperaturas y concentraciones.

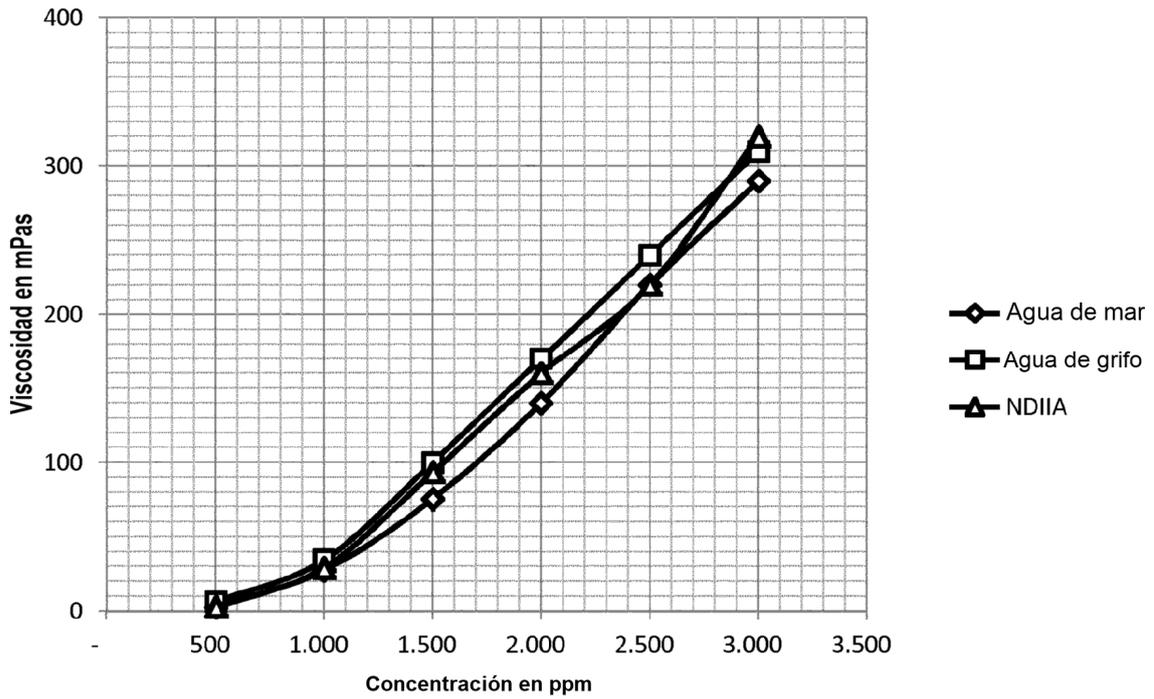


Figura 3a: viscosidad de copolímero 1 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar, agua de grifo y agua de yacimiento.

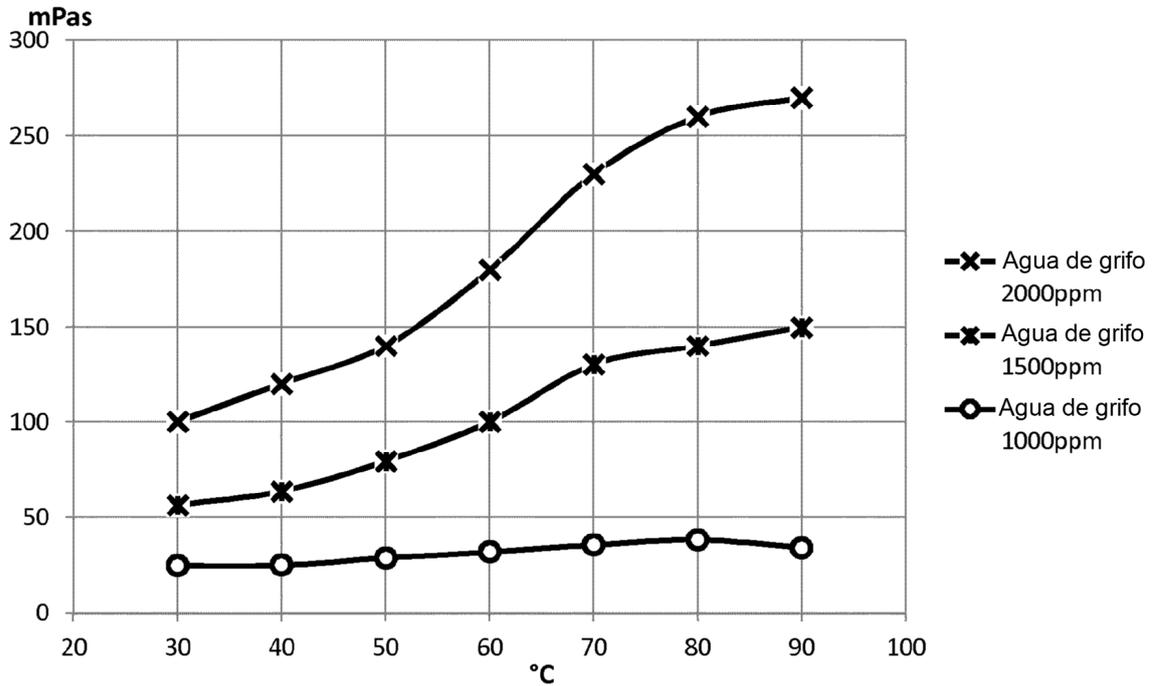


Figura 3b: viscosidad de soluciones de copolímero 1 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

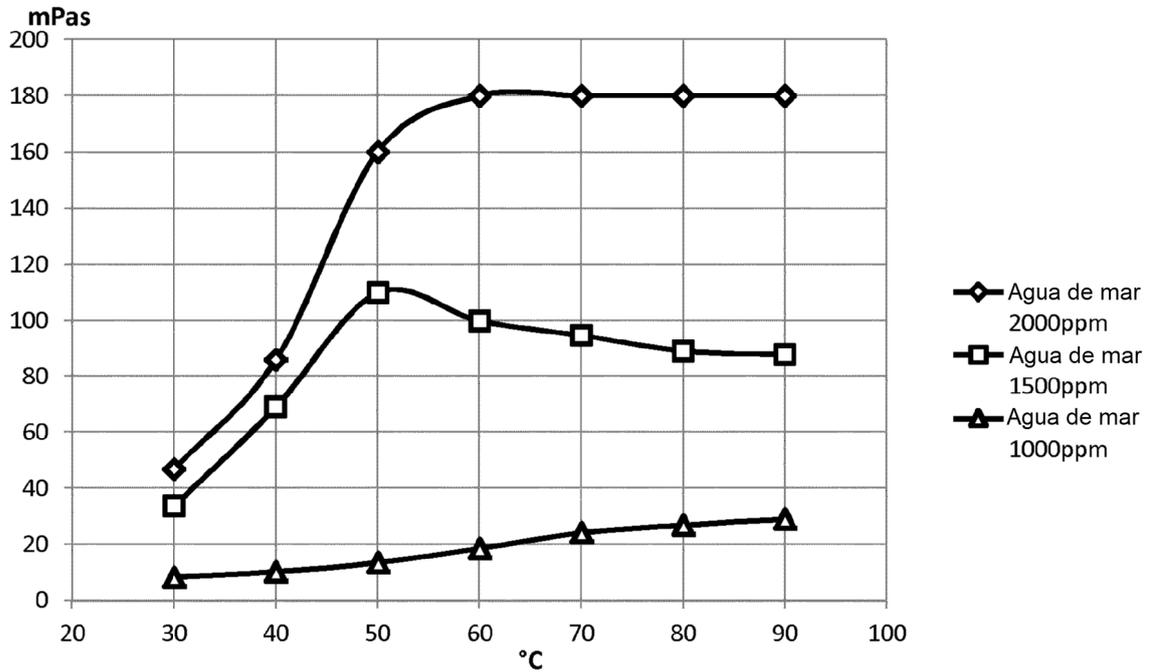


Figura 3c: viscosidad de soluciones de copolímero 1 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

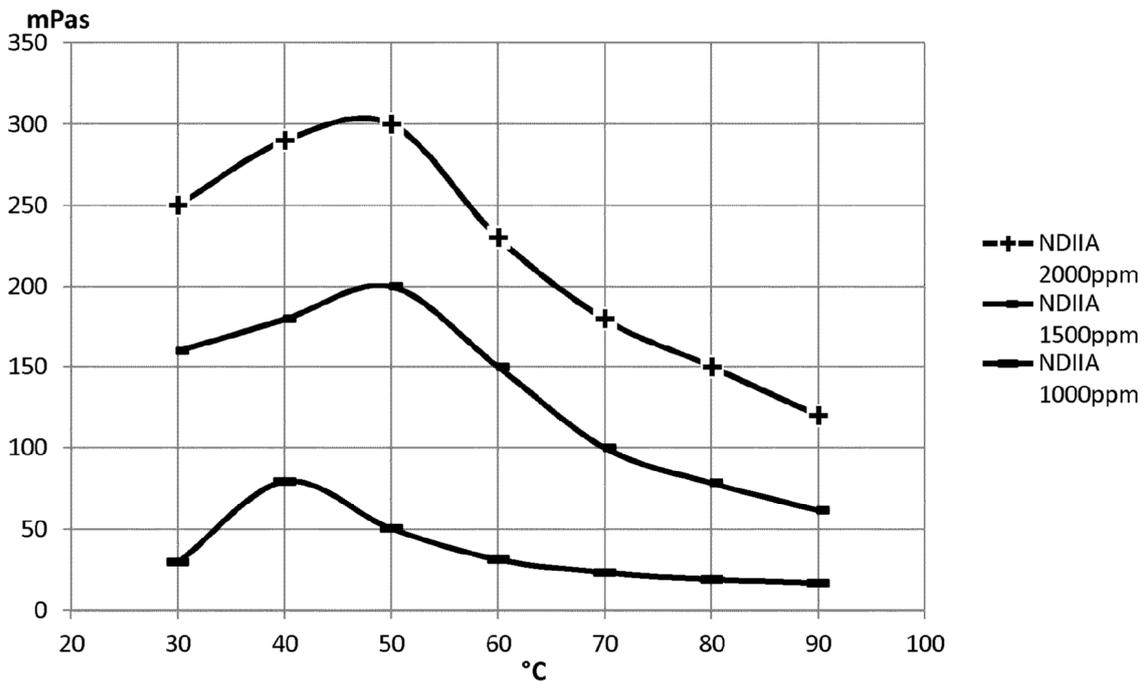


Figura 3d: viscosidad de soluciones de copolímero 1 en agua de yacimiento a distintas temperaturas y concentraciones.

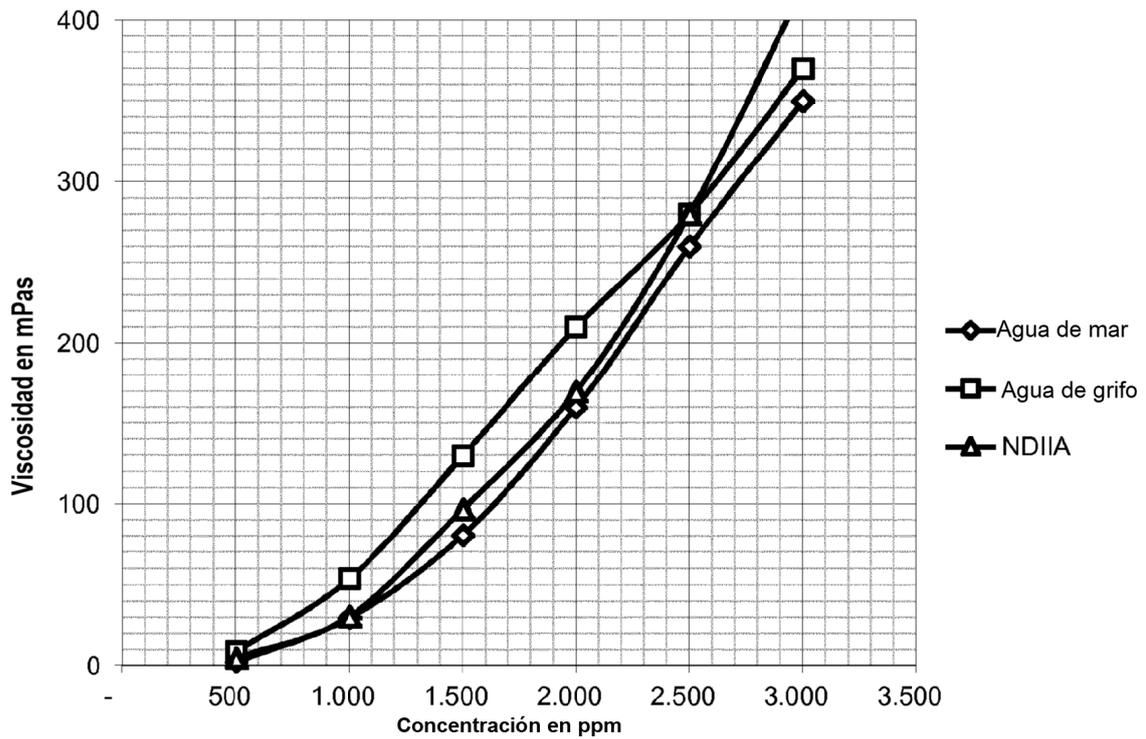


Figura 4a: viscosidad de copolímero 2 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar, agua de grifo y agua de yacimiento.

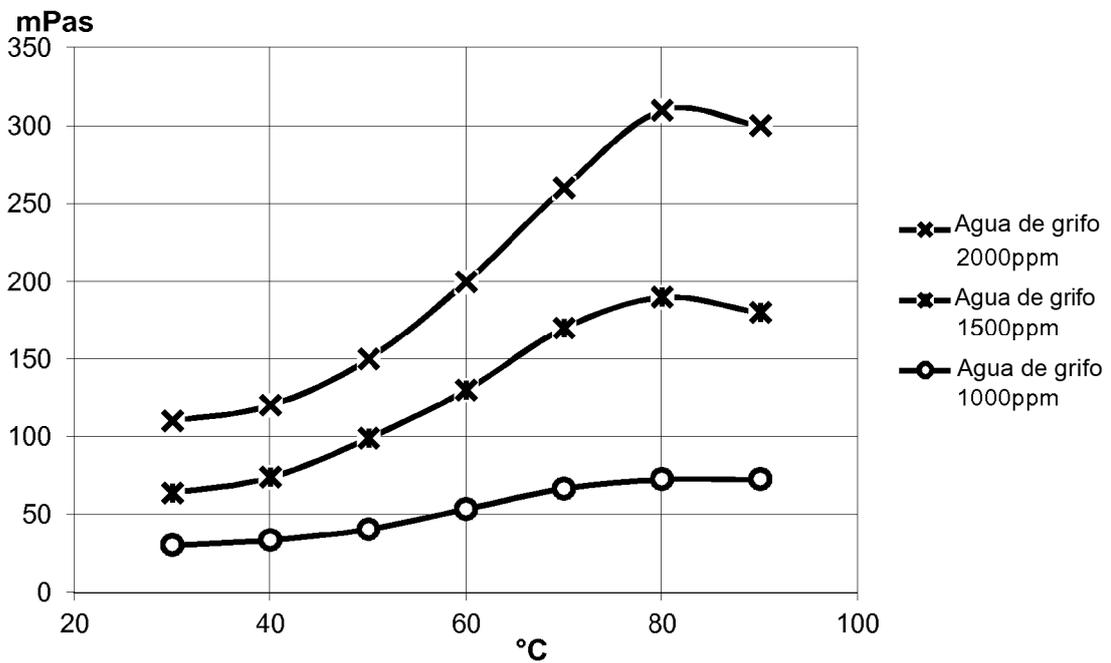


Figura 4b: viscosidad de soluciones de copolímero 2 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

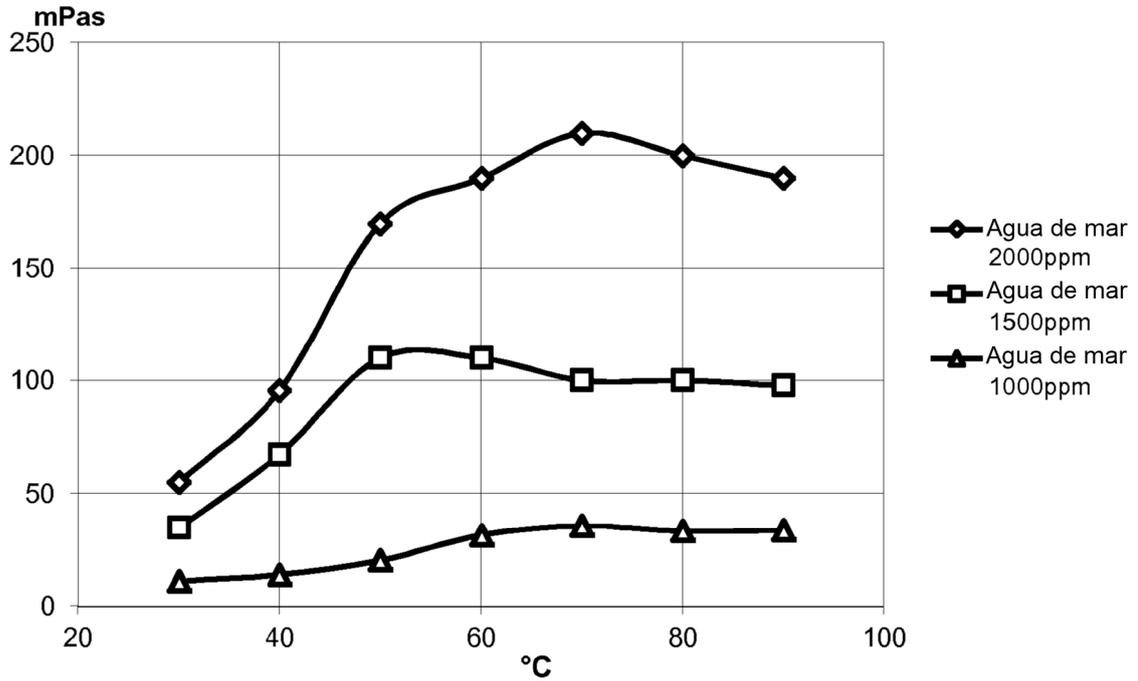


Figura 4c: viscosidad de soluciones de copolímero 2 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

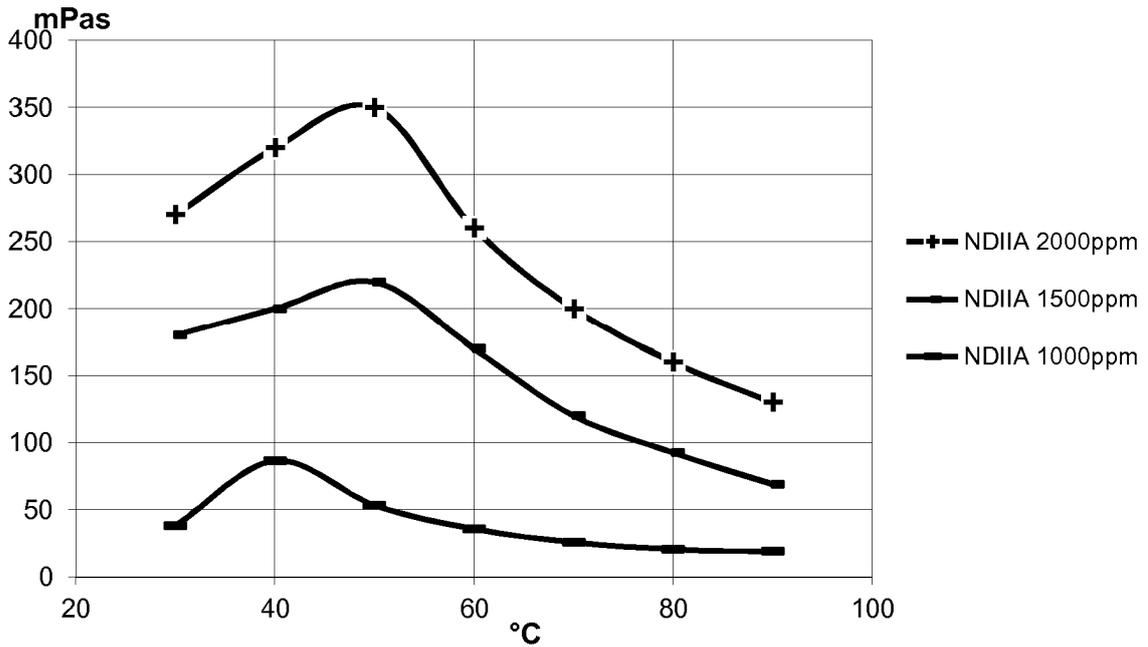


Figura 4d: viscosidad de soluciones de copolímero 2 en agua de yacimiento a distintas temperaturas y concentraciones.

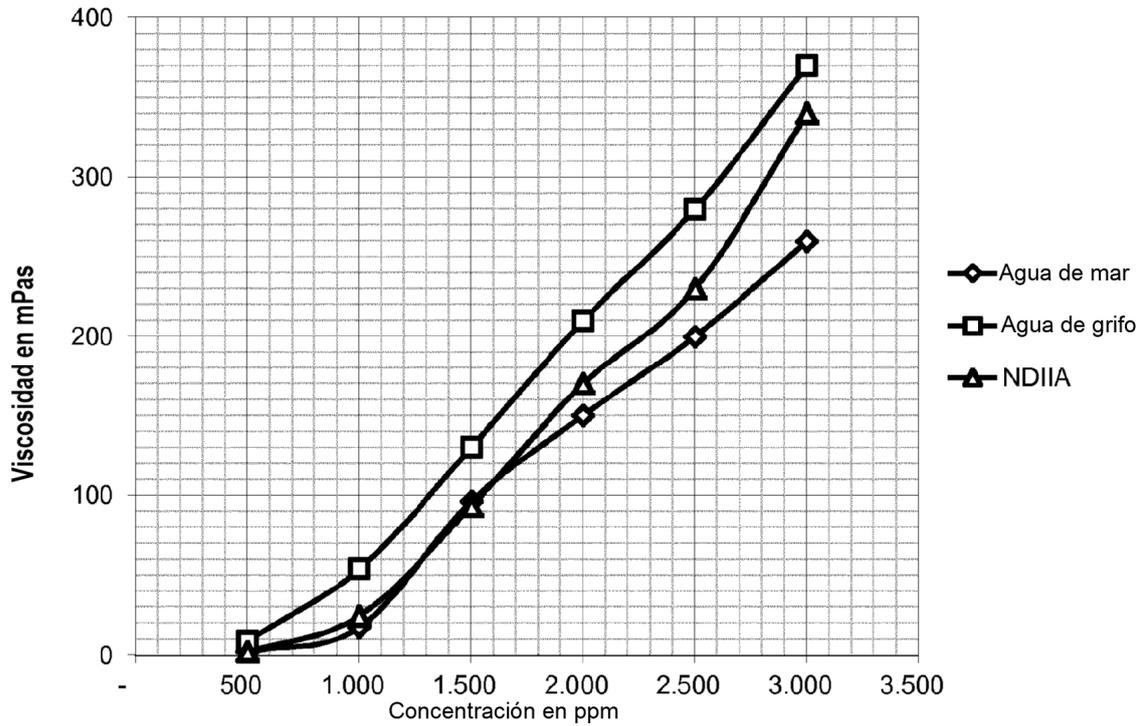


Figura 5a: viscosidad de copolímero 3 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar, agua de grifo y agua de yacimiento.

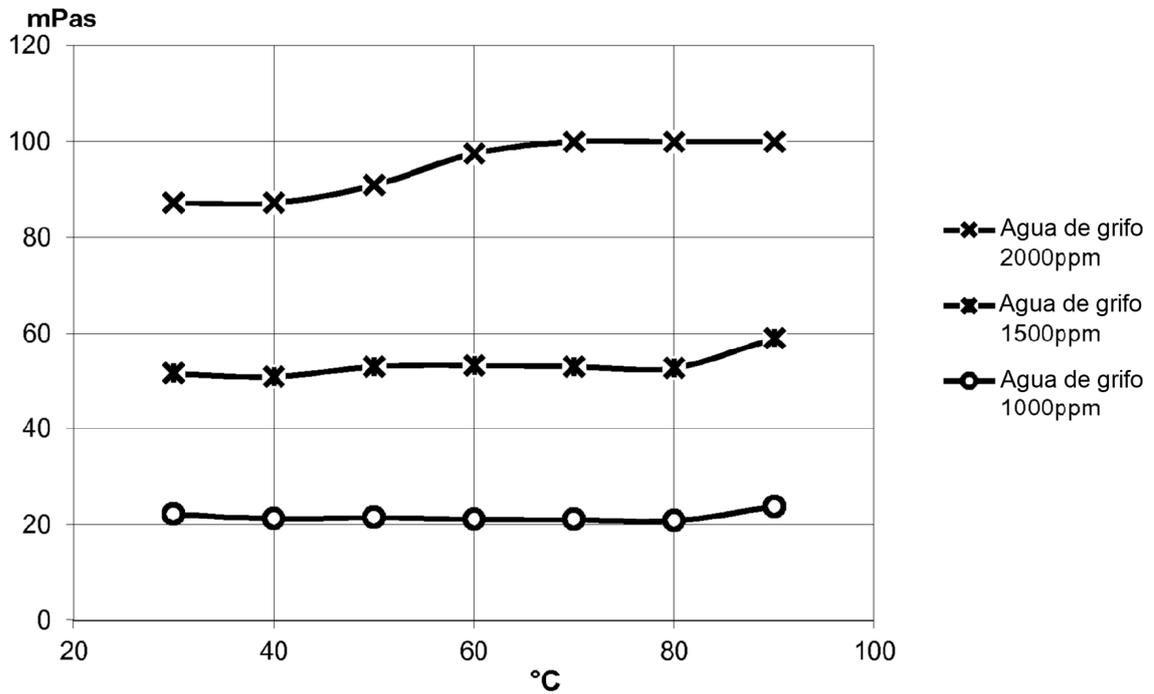


Figura 5b: viscosidad de soluciones de copolímero 3 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

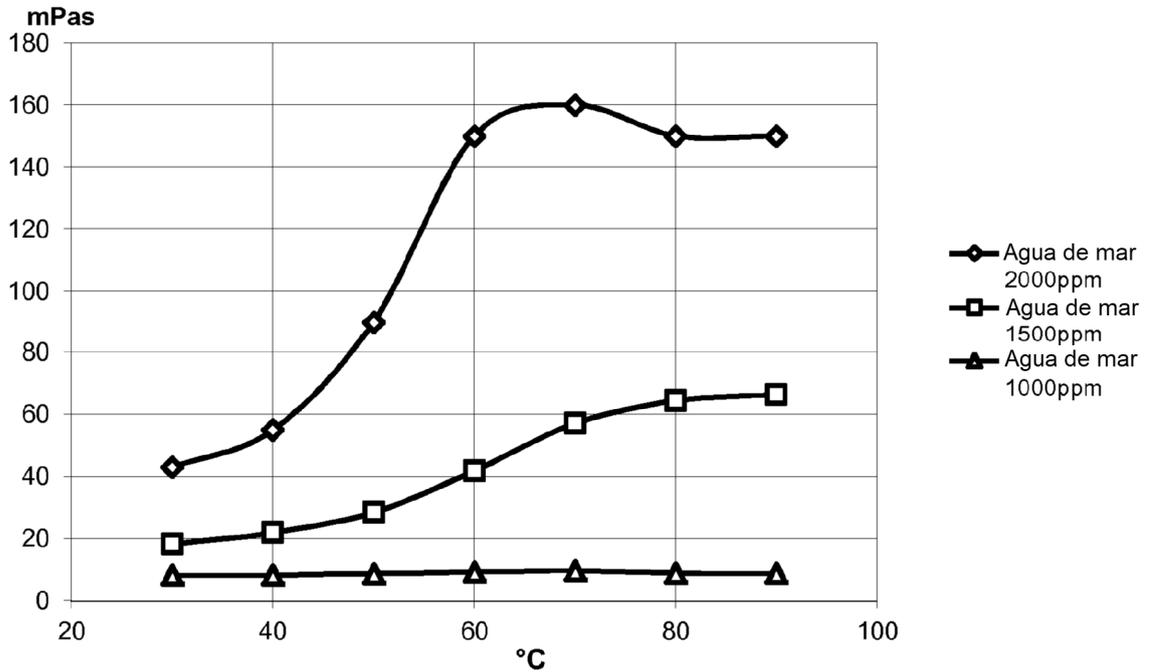


Figura 5c: viscosidad de soluciones de copolímero 3 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

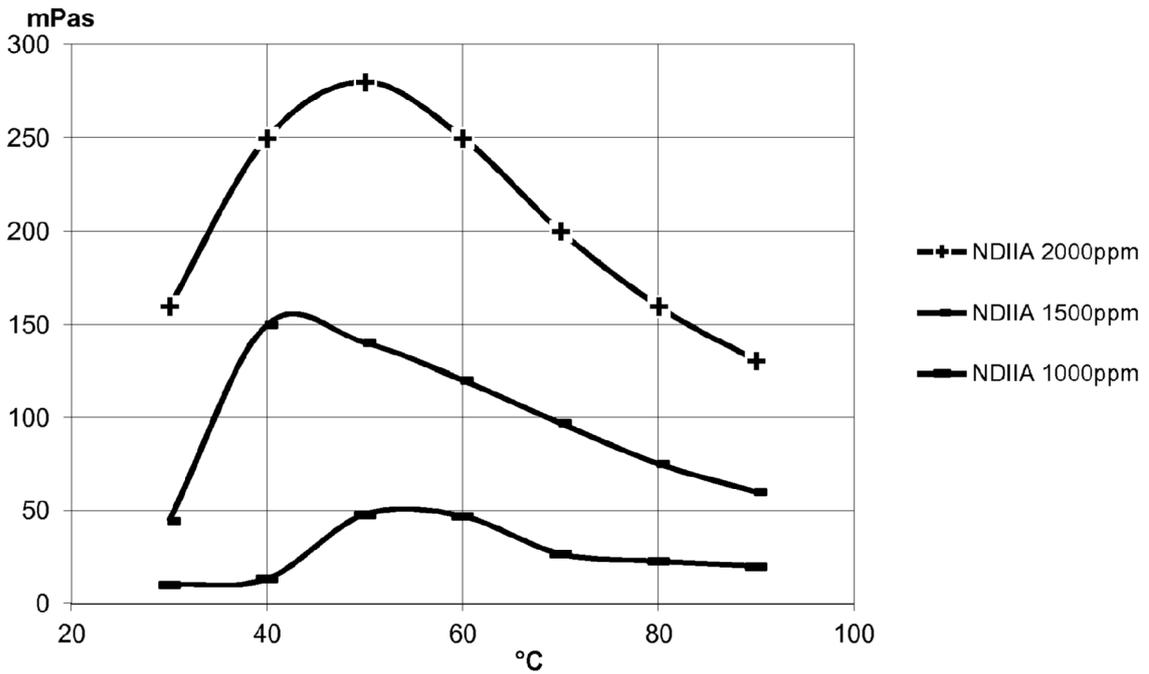


Figura 5d: viscosidad de soluciones de copolímero 3 en agua de yacimiento a distintas temperaturas y concentraciones.

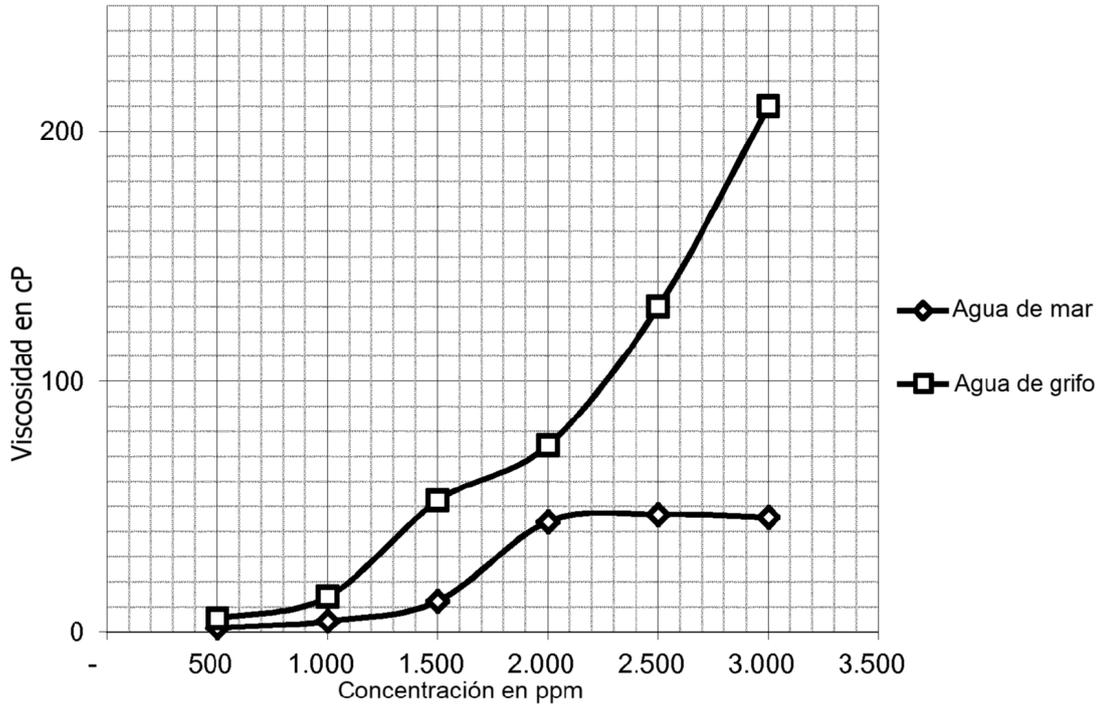


Figura 6a: viscosidad de copolímero 4 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar y agua de grifo.

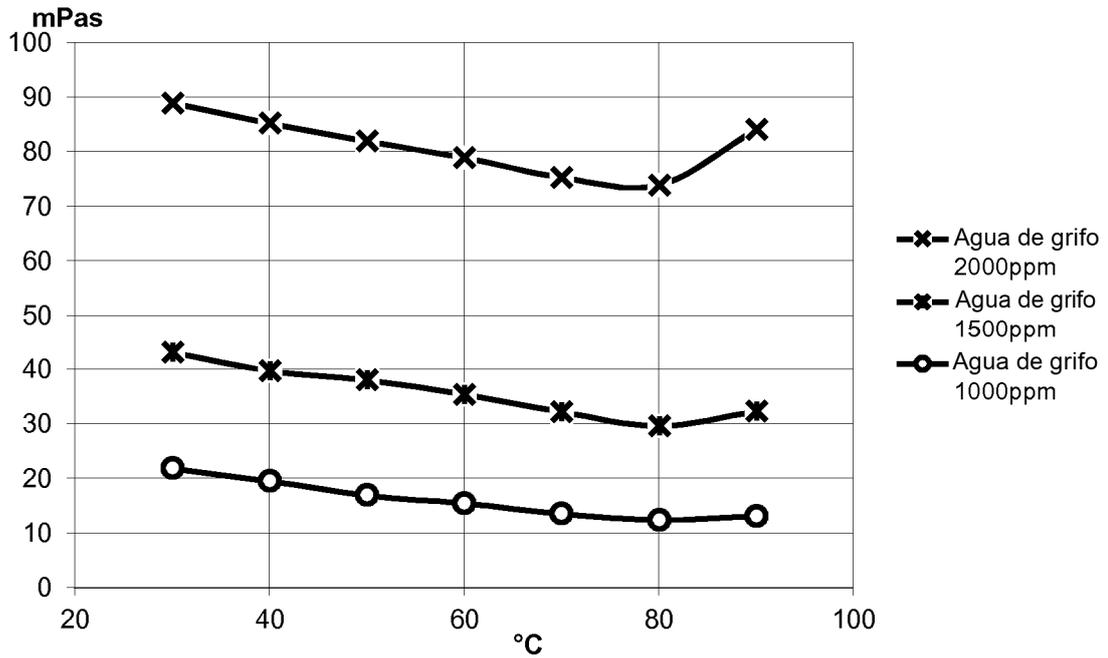


Figura 6b: viscosidad de soluciones de copolímero 4 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

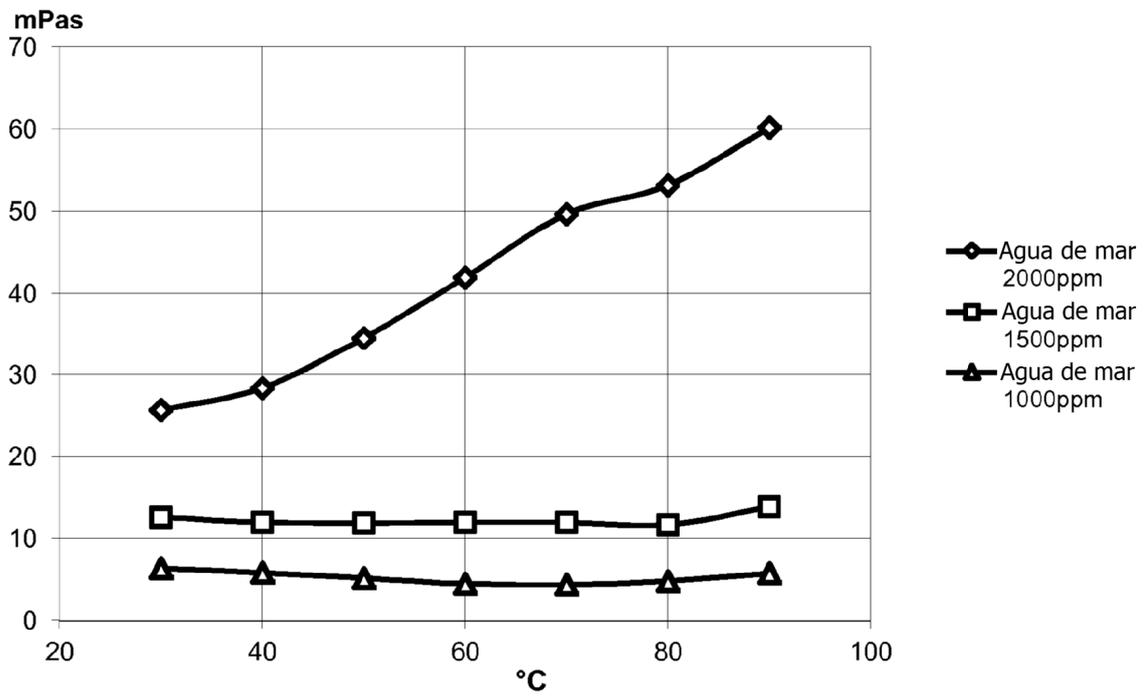


Figura 6c: viscosidad de soluciones de copolímero 4 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

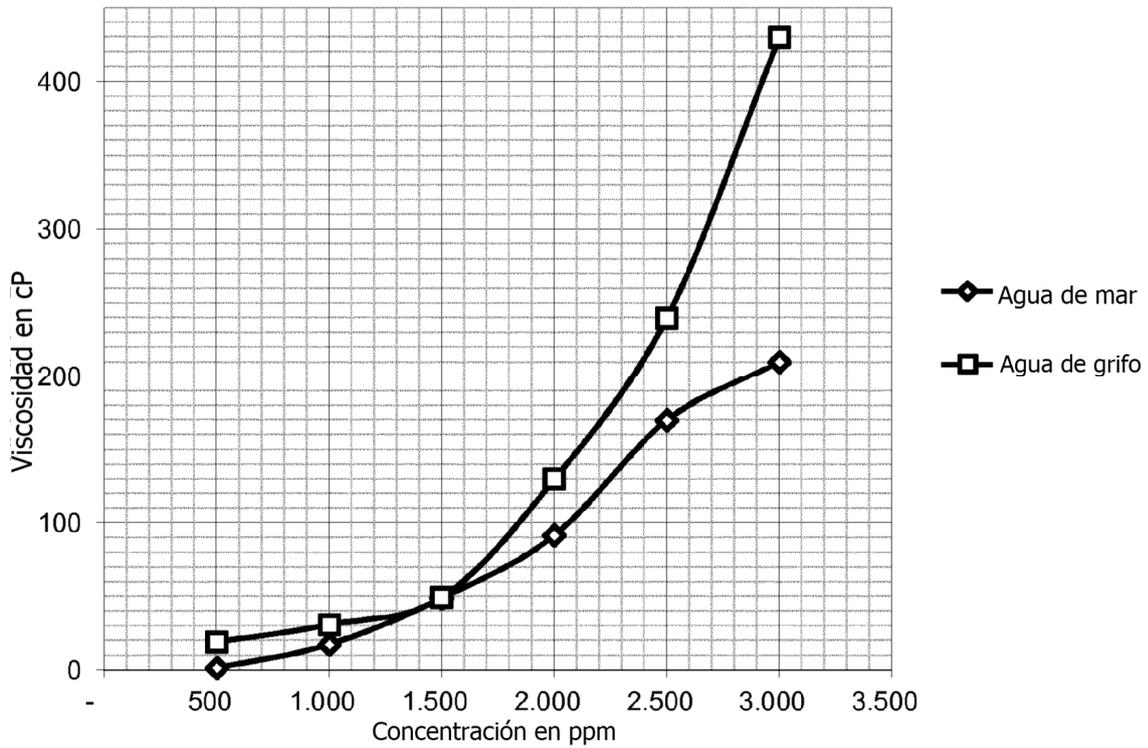


Figura 7a: viscosidad de copolímero 5 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar y agua de grifo.

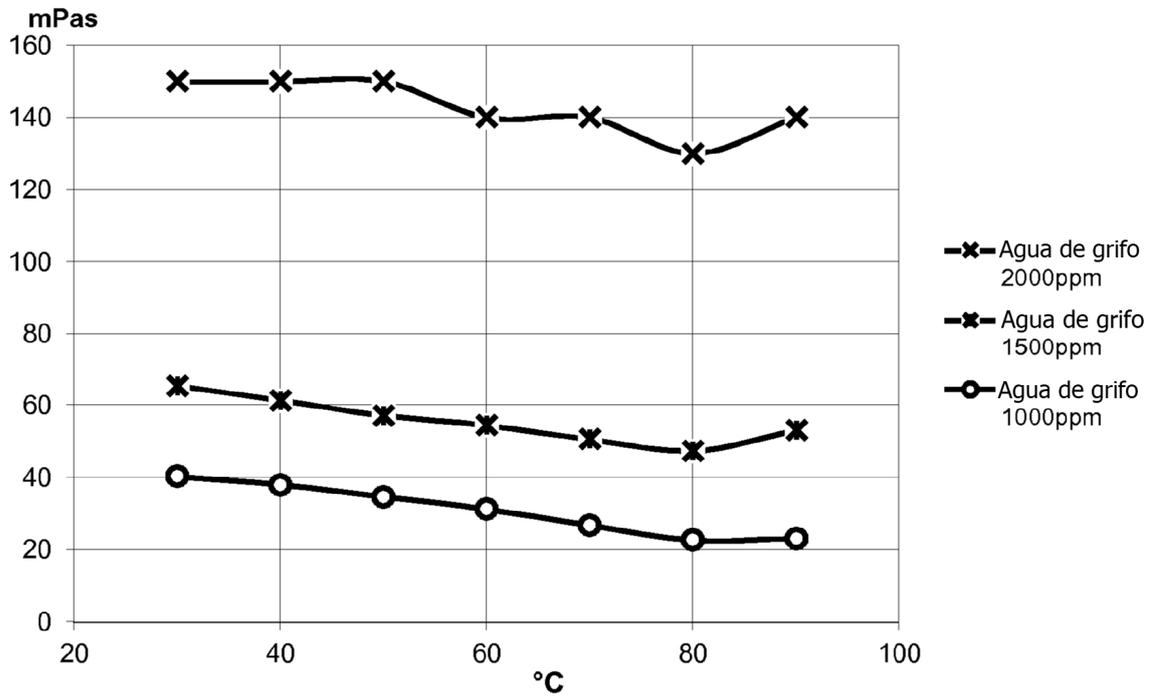


Figura 7b: viscosidad de soluciones de copolímero 5 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones.

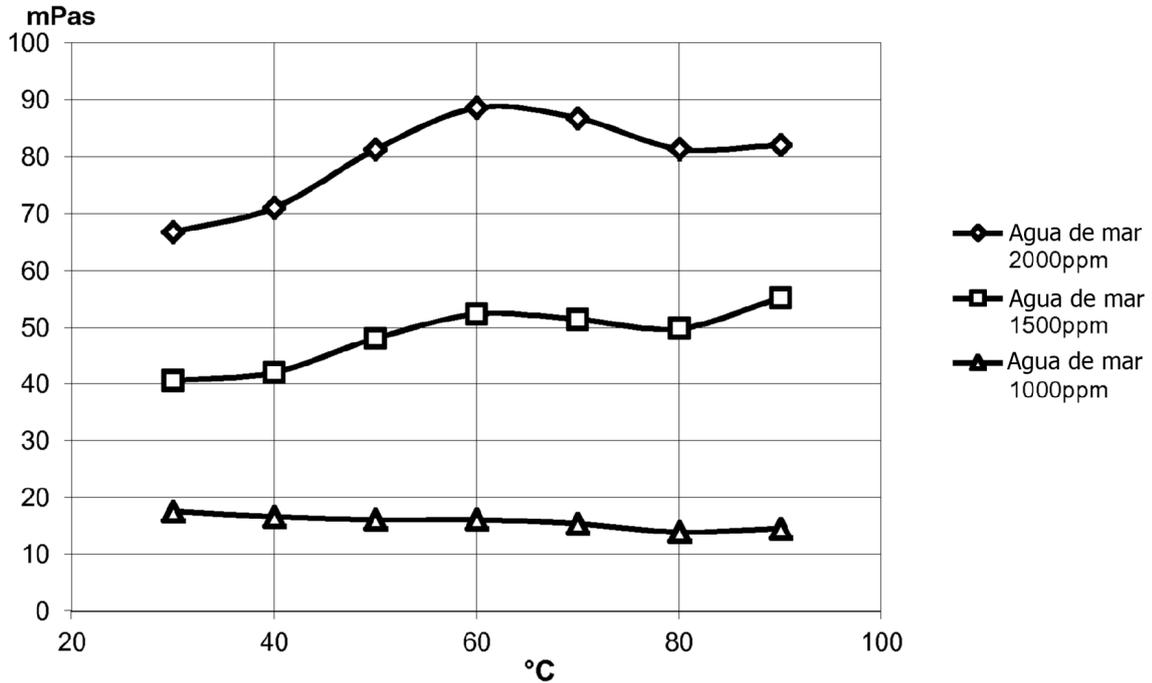


Figura 7c: viscosidad de soluciones de copolímero 5 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones.

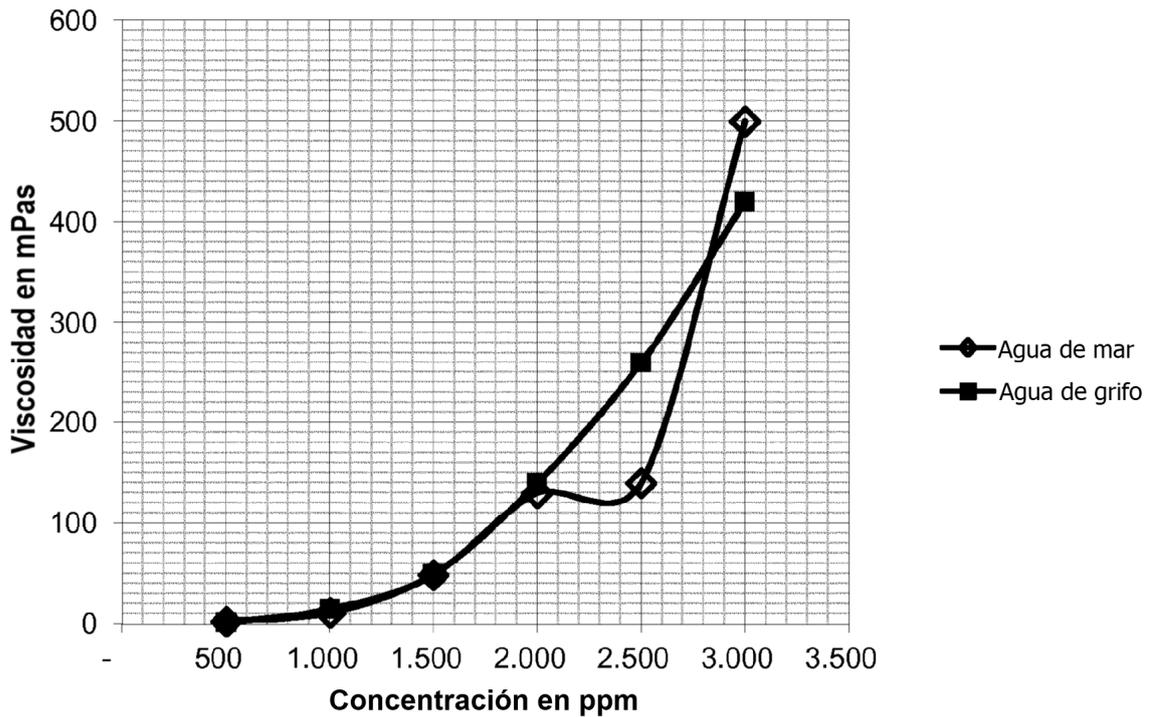


Figura 8a: viscosidad de copolímero 6 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar y agua de grifo.

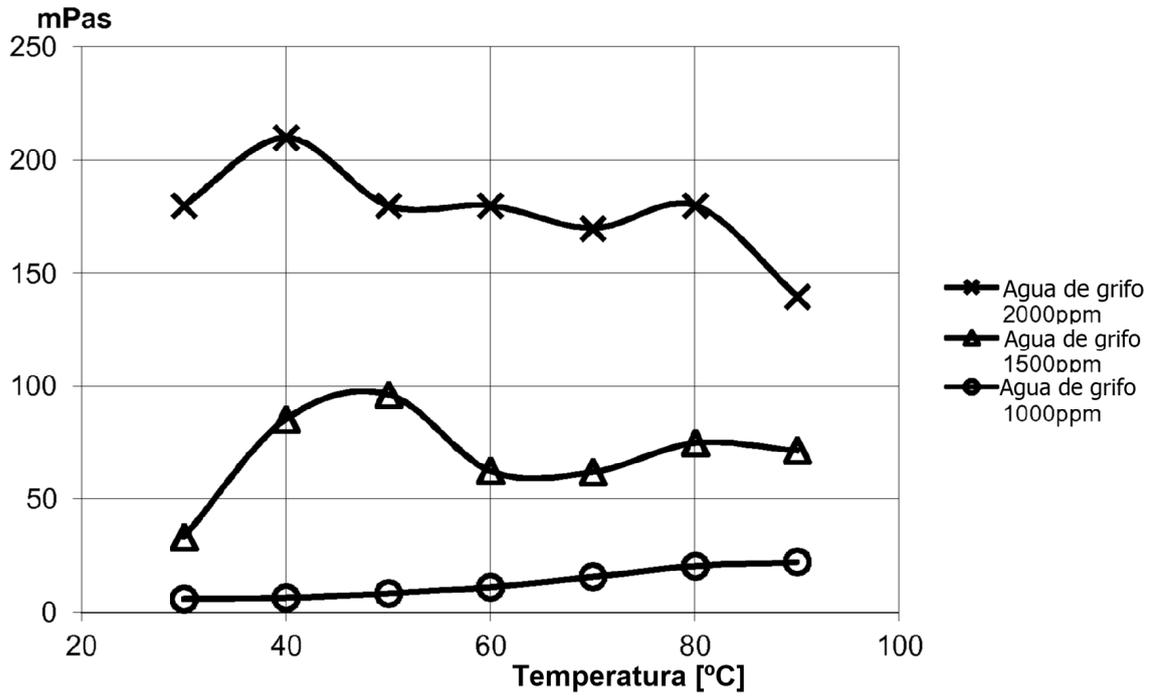


Figura 8b: viscosidad de soluciones de copolímero 6 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones

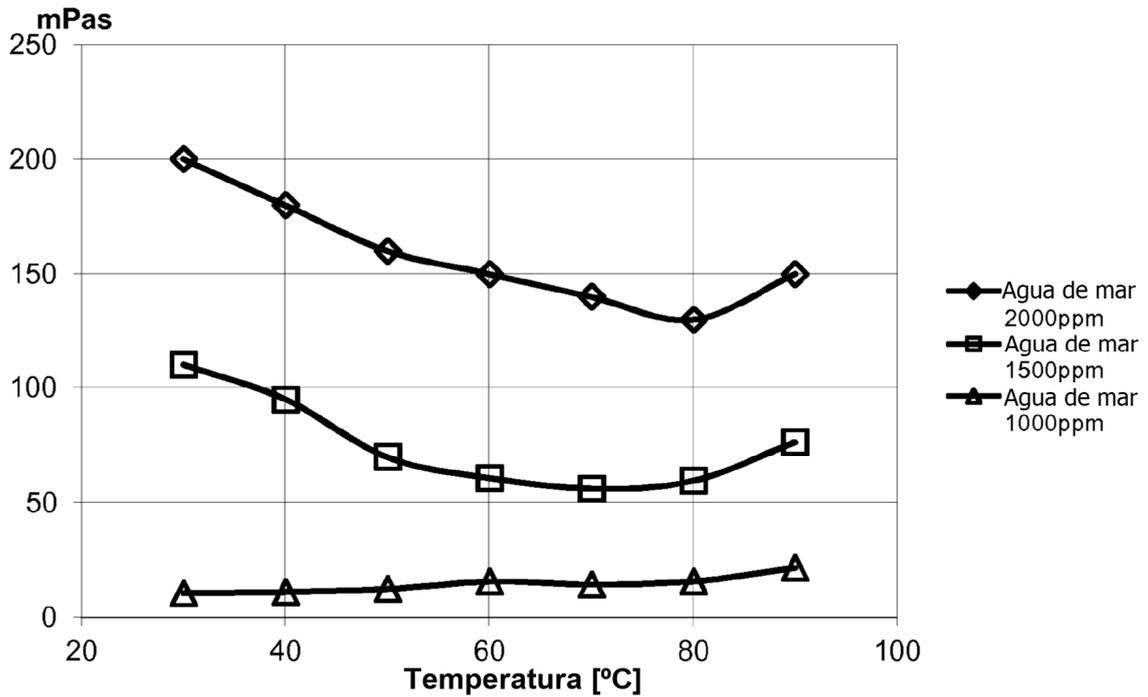


Figura 8c: viscosidad de soluciones de copolímero 6 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones

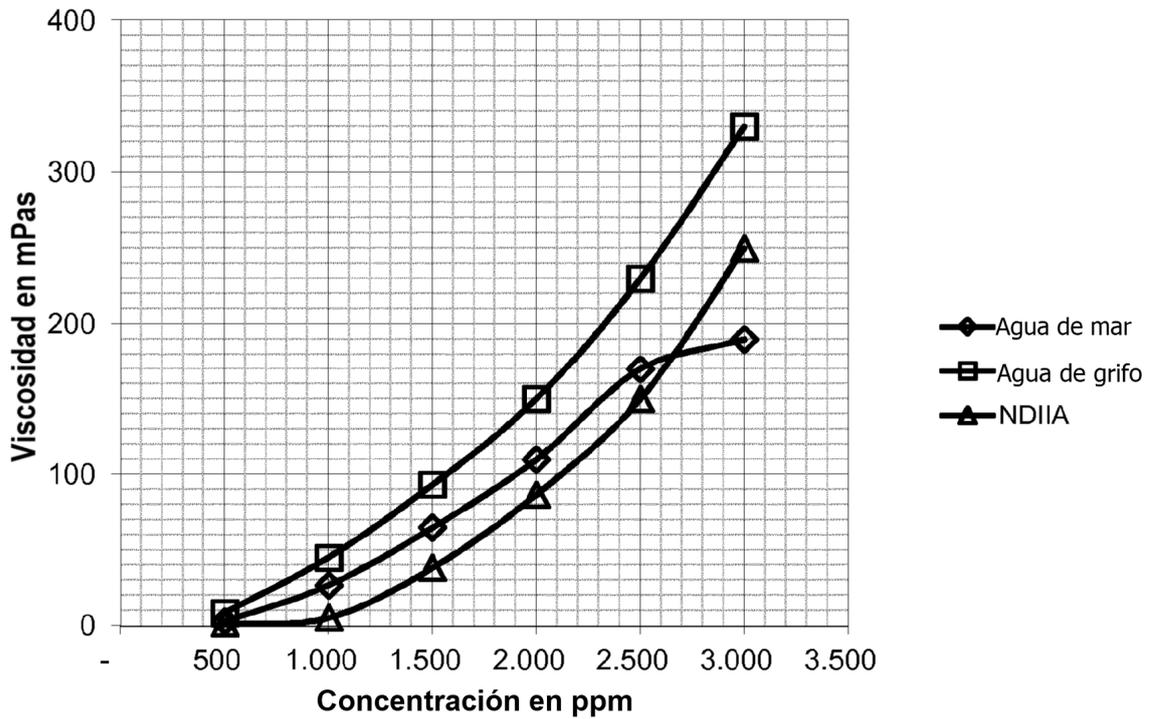


Figura 9a: viscosidad de copolímero 7 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de grifo, agua de mar y agua de yacimiento.

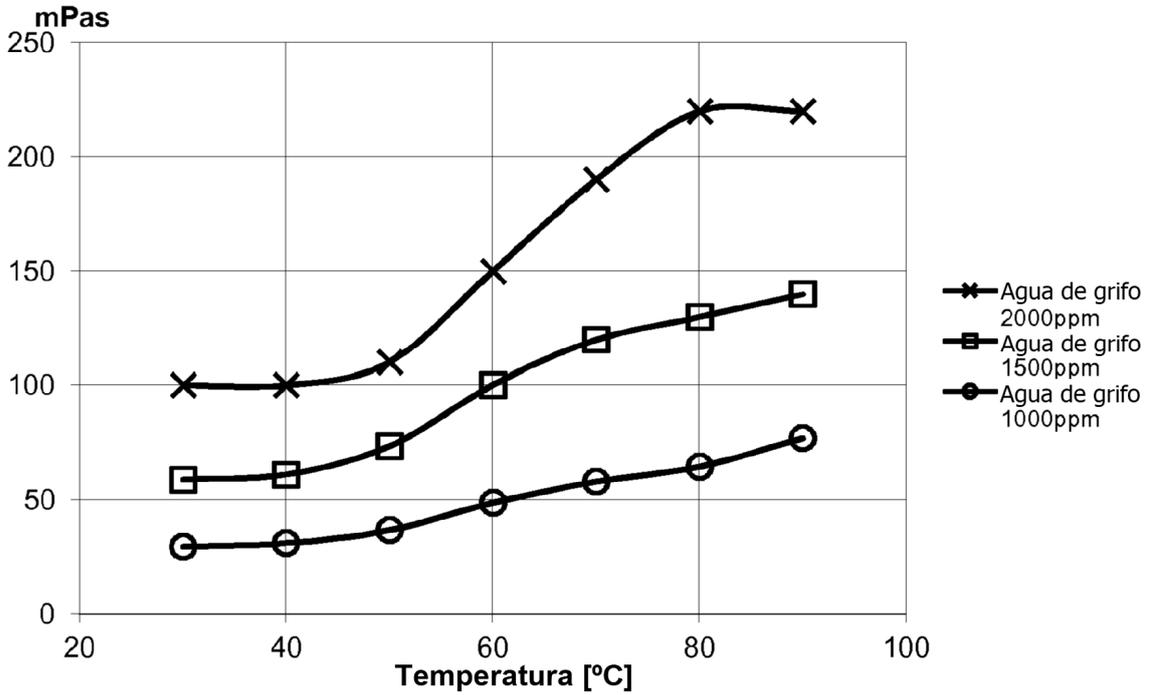


Figura 9b: viscosidad de soluciones de copolímero 7 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones

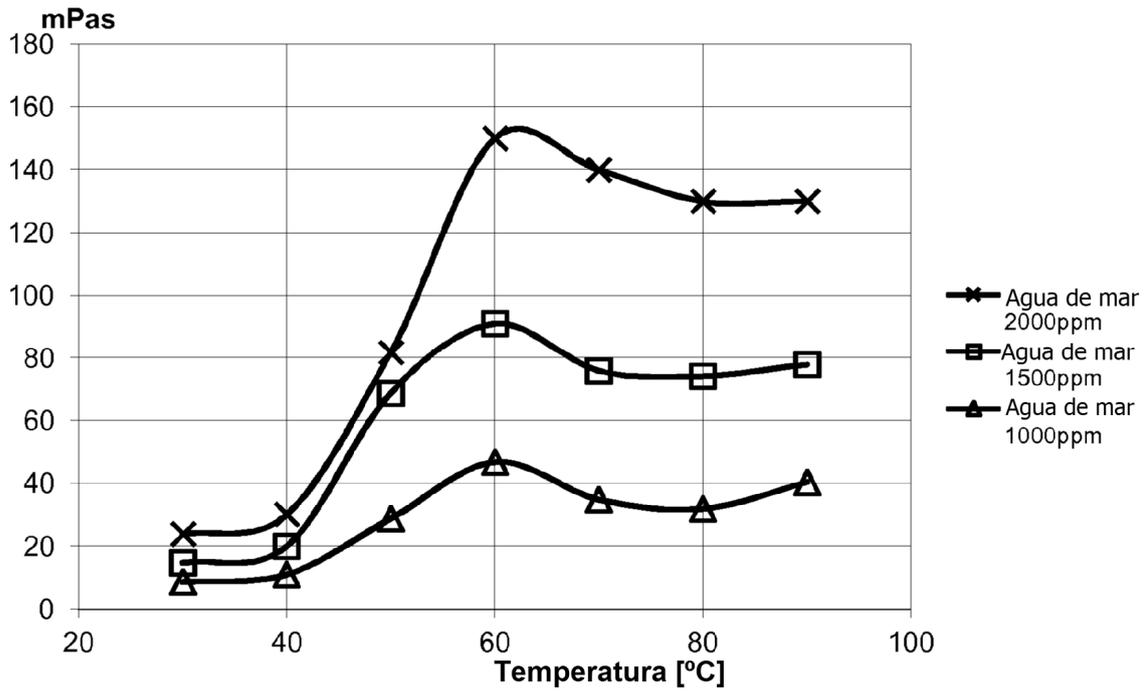


Figura 9c: viscosidad de soluciones de copolímero 7 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones

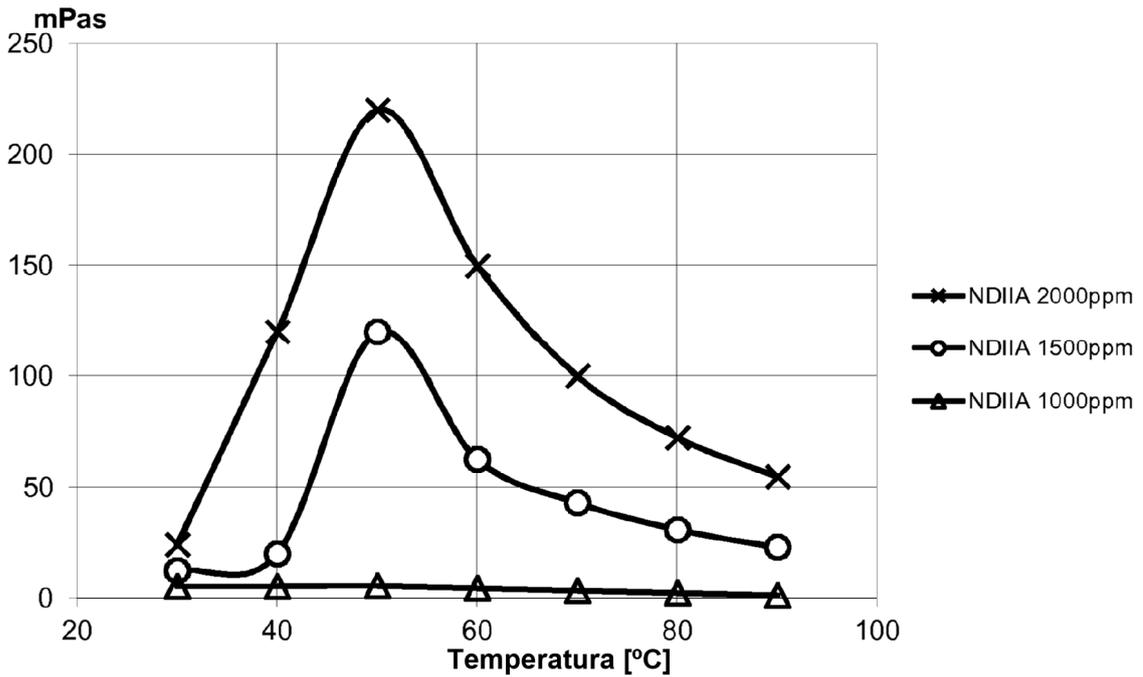


Figura 9d: viscosidad de soluciones de copolímero 7 en agua de yacimiento a distintas temperaturas y concentraciones

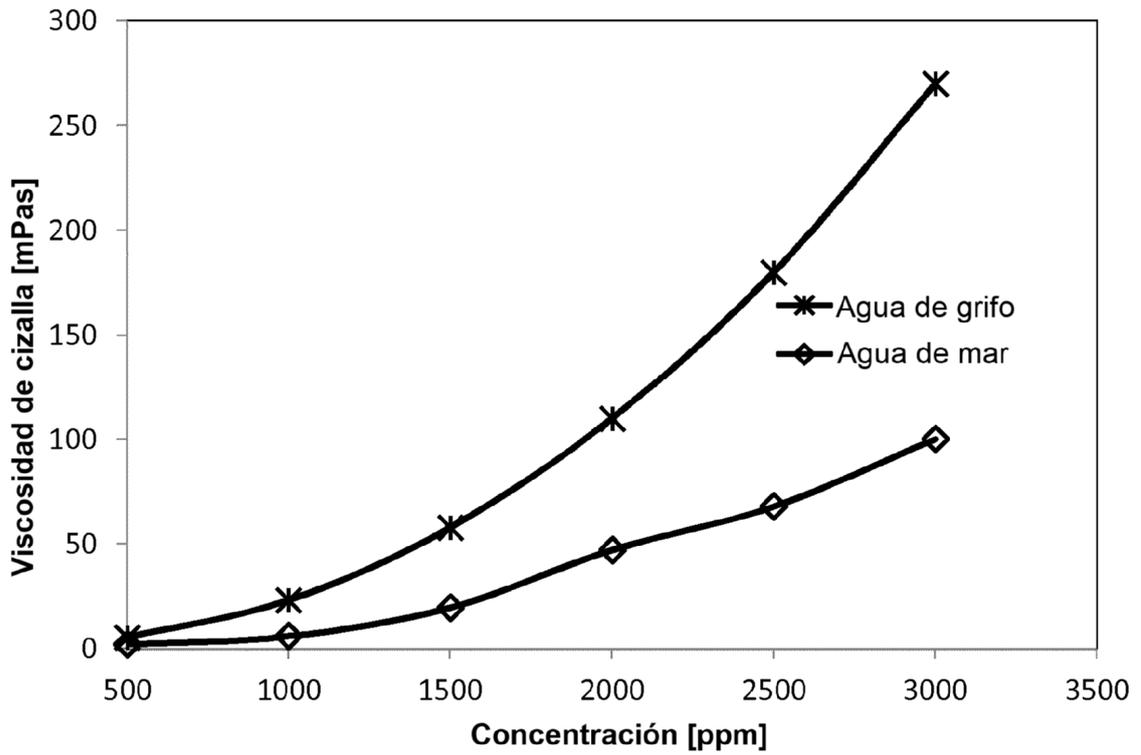


Figura 10a: viscosidad de copolímero V5 a 60 °C a distintas concentraciones en agua de mar y agua de grifo.

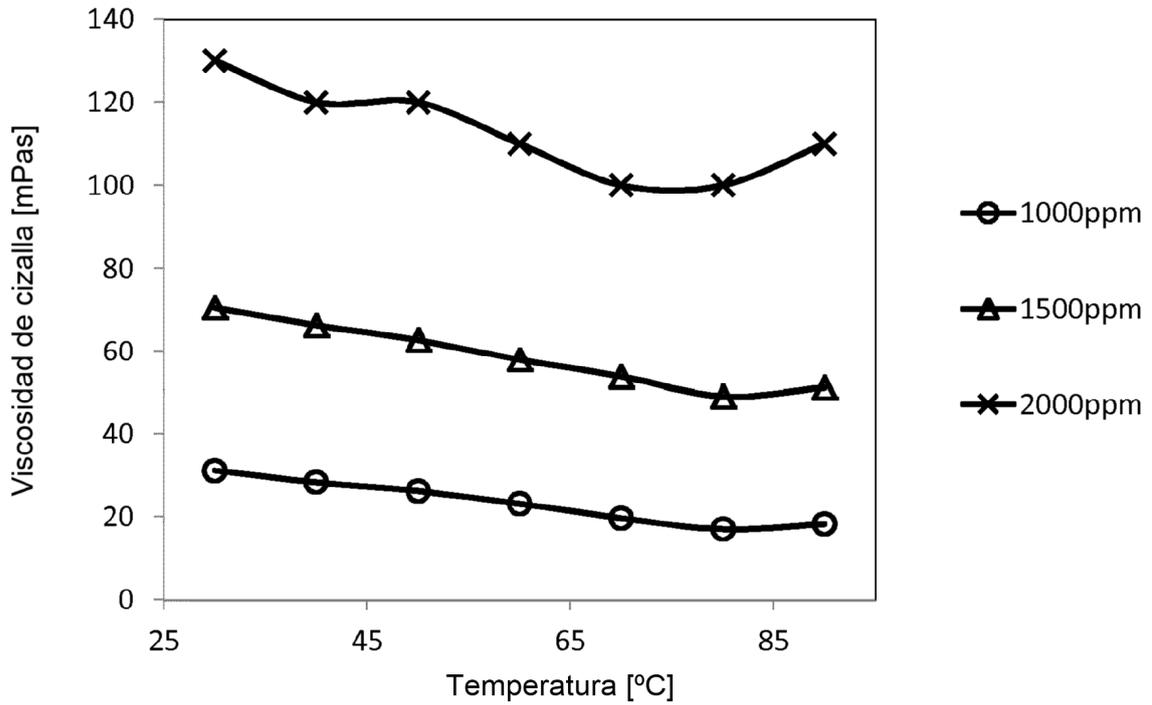


Figura 10b: viscosidad de soluciones de copolímero V5 en agua de grifo a distintas temperaturas y concentraciones

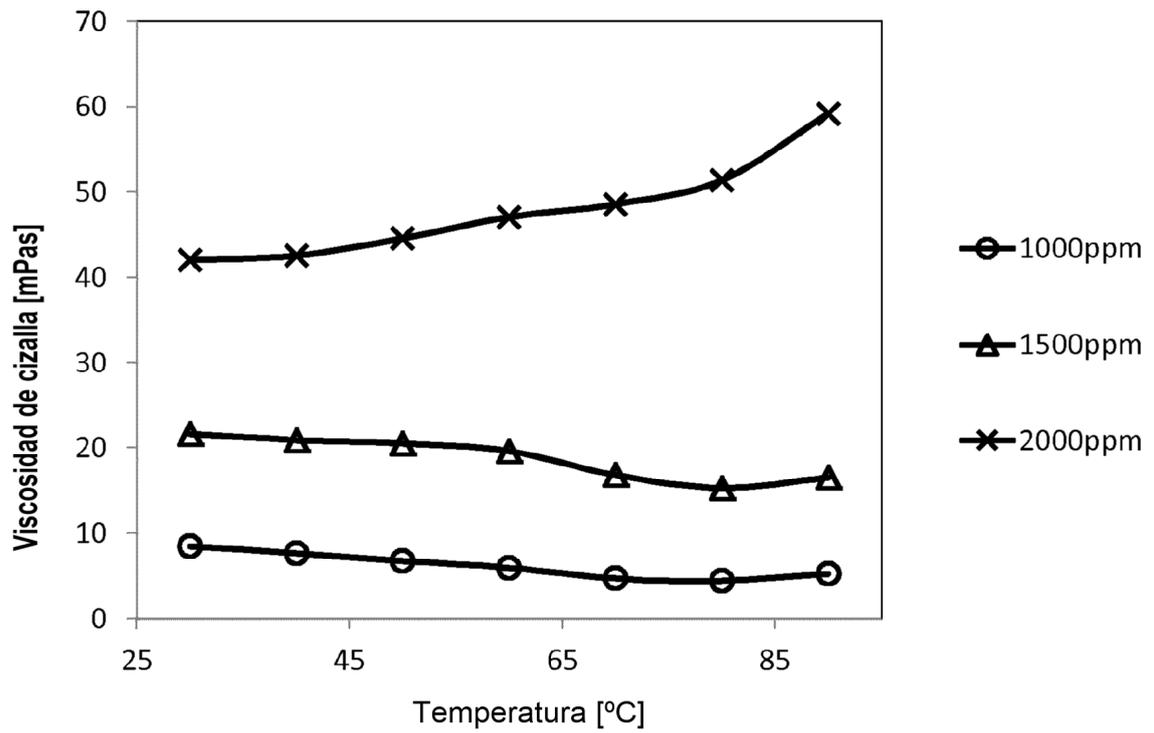


Figura 10c: viscosidad de soluciones de copolímero V5 en agua de mar a distintas temperaturas y concentraciones

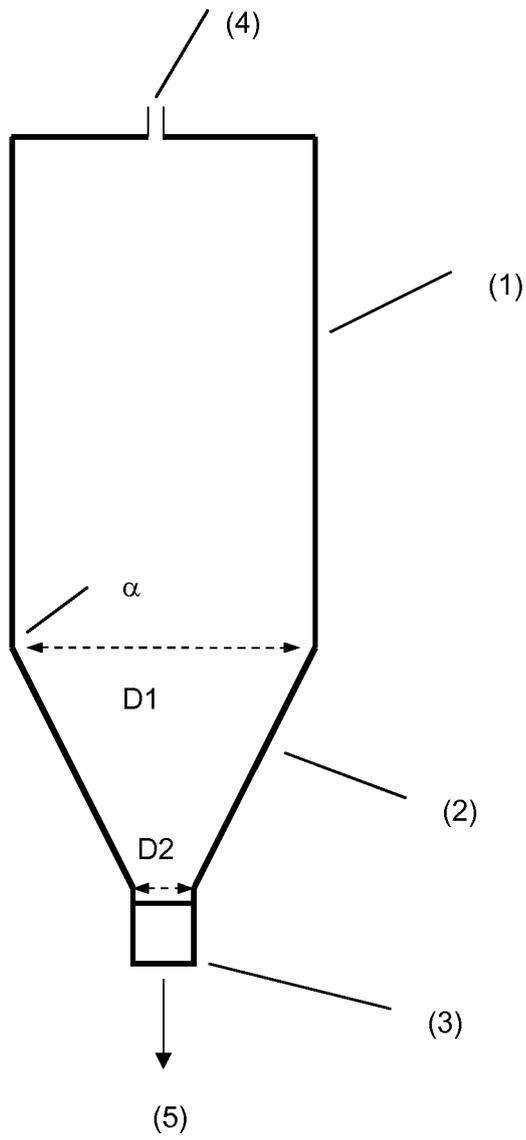


Figura 11: Reactor parcialmente cónico

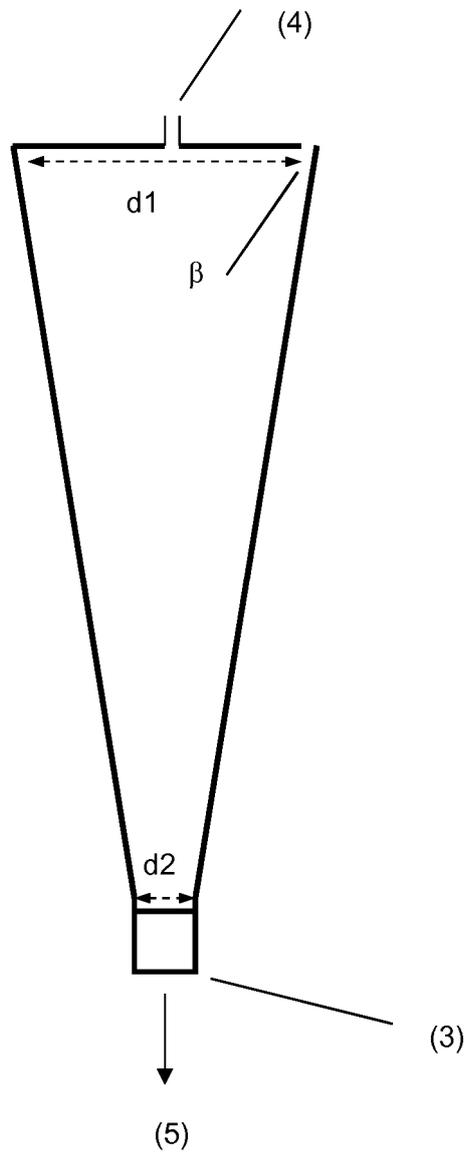


Figura 12: Reactor completamente cónico