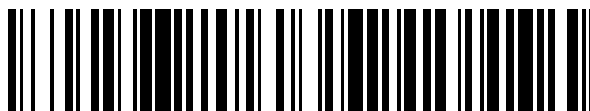


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 673**

51 Int. Cl.:

C08F 220/20 (2006.01)

C08F 2/32 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C09K 8/035 (2006.01)

D21H 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2015** **PCT/FR2015/052055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016** **WO16020599**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2015** **E 15754273 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 3177654**

54 Título: **Polímero de hidroxialquilo hidrosoluble obtenido mediante un procedimiento de polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa**

30 Prioridad:

08.08.2014 FR 1457725

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

03.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHEUCLE, PIERRICK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 674 673 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

Polímero de hidroxialquilo hidrosoluble obtenido mediante un procedimiento de polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa

La presente invención se refiere a polímeros hidroxialquilados hidrosolubles de elevados pesos moleculares obtenidos mediante un procedimiento de polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa. La invención se refiere también al uso de estos polímeros en los campos de la perforación petrolera, de la extracción de gas y de petróleo, de la fabricación de papel, del tratamiento del agua, o de la agricultura.

La incorporación de funciones hidroxilo en un polímero hidrosoluble, particularmente a base de acrilato o acrilamida, proporciona propiedades interesantes para determinados sectores industriales. Se pueden citar, por ejemplo, los inhibidores de arcilla en el campo de la perforación petrolera, los agentes de prevención de la precipitación de cationes, en particular en las aguas saladas usadas en las operaciones de extracción de gas y de petróleo, o incluso los agentes de superficie sobre revestimientos de papel.

Lamentablemente, la incorporación de funciones hidroxilo plantea numerosas dificultades, sobre todo si se desea obtener pesos moleculares elevados. De hecho, las funciones hidroxilo pueden generar fenómenos de transferencia y, por tanto, problemas de reticulación finalmente. Por ejemplo, la función carboxilo presente en el ácido acrílico puede llevar a reacciones de esterificación no deseadas. Esta esterificación, ya se produzca durante o después de la polimerización, conlleva la formación de un producto insoluble y, por tanto, inadecuado para su uso.

Los polímeros en forma de polvo o de perlas son cada vez más buscados y deseados a nivel industrial ya que son fácilmente transportables y muy concentrados en materia activa. Asimismo, tienen una vida útil mucho más prolongada con relación al polímero en forma líquida o de emulsión, y tienen la ventaja de que no necesitan contener agentes protectores complementarios como biocidas.

No obstante, es imposible obtener polímeros hidrosolubles e hidroxialquilados mediante el procedimiento en polvo convencional ya que o bien son reticulados sistemáticamente, o tienen un peso molecular demasiado bajo para ser trabajados durante etapas posteriores al procedimiento (gel demasiado blando y pegajoso).

El documento JP-1981-161413 describe un procedimiento de síntesis en suspensión inversa de polímeros no lineales que contienen monómeros hidroxialquilados. El efecto de reticulación de las funciones alcohol se aprovecha aquí para obtener de ese modo una autorreticulación y, por tanto, un polímero hinchable en agua.

La forma líquida es actualmente la que permite obtener más fácilmente un producto técnicamente aceptable pero con un peso molecular bajo. Las soluciones poliméricas tienen también como inconveniente un contenido muy bajo de materia activa (inferior a un 10 % en peso) y, en consecuencia, restricciones en cuanto al transporte y el almacenamiento para el usuario. Asimismo, los líquidos están sujetos frecuentemente a problemas de contaminación y, más en general, a problemas de estabilidad en el tiempo. Su vida útil, por tanto, es limitada.

Los procedimientos de secado de líquido (por ejemplo sobre un tambor de secado) permiten obtener una forma sólida a partir de una solución polimérica líquida aunque los polímeros obtenidos tienen un peso molecular bajo.

Las técnicas del estado de la técnica no permiten obtener un polímero hidroxialquilado en forma de perlas o de polvo que sea a la vez hidrosoluble y de elevado peso molecular.

El problema que pretende resolver la invención es, por tanto, proporcionar un polímero hidroxialquilado en forma de polvo o de perlas, de elevado peso molecular e hidrosoluble.

De forma absolutamente sorprendente, el solicitante ha descubierto que el uso de la técnica de polimerización en suspensión inversa (denominada polimerización de perlas) o de polimerización en emulsión inversa combinada con un bajo porcentaje de monómeros hidroxialquilados permite obtener un polímero hidroxialquilado en forma de perlas o de polvo, de elevado peso molecular e hidrosoluble.

El peso molecular de los polímeros se puede caracterizar de diferentes maneras. El solicitante ha decidido expresar el peso molecular mediante la viscosidad directa de una solución del polímero a una concentración del 5 % en masa en agua desionizada (agua destilada). Esta medición se efectúa a 25 °C con un viscosímetro convencional de tipo Brookfield, a una velocidad de 30 r.p.m. En la descripción que sigue, esta viscosidad se denomina viscosidad Brookfield. Puesto que el polímero hidrosoluble es esencialmente lineal, la viscosidad Brookfield es proporcional al peso molecular del polímero.

En la presente solicitud se considera que un polímero es hidrosoluble cuando este posee un contenido de insolubles en agua inferior al 1 % medido de acuerdo con el método siguiente. Se añade 1 g de polímero a 200 ml de agua desionizada con agitación, manteniendo dicha agitación durante 4 horas, estando todo a 25 °C. La mezcla se filtra a continuación sobre un filtro cuya porosidad es igual a 200 micrómetros. El filtro, una vez que ha recogido las

partículas insolubles, se coloca en una estufa a 105 °C durante 4 horas. El porcentaje de insolubles se determina mediante la relación entre la masa de polímero recogido en el filtro tras el secado en la estufa, y la masa del polímero inicialmente añadido, es decir, 1 g. Por defecto, si el filtro está obstruido por partículas insolubles que se han hinchado y que hacen imposible la filtración de la solución, se considera que el contenido de insolubles es superior al 2 %.

Más concretamente, la presente invención tiene por objeto un polímero hidrosoluble en forma de perlas o de polvo que presenta una viscosidad Brookfield superior a 100 cps (0,1 Pa.s). Este polímero se obtiene mediante polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa, en presencia de un agente de transferencia, de monómeros que comprenden una función etilénica ($\text{CH}_2=\text{C}-$) de los cuales menos de un 20 % en moles está constituido por al menos un monómero hidroxialquilado de fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$, estando constituido el resto hasta el 100 % en moles por monómeros no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos diferentes a dicho monómero hidroxialquilado. En la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$, R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^2 es un grupo hidrocarburo que contiene al menos un grupo pendiente OH o al menos un grupo epóxido y, opcionalmente, al menos un heteroátomo N u O en la cadena hidrocarbonada; siendo R^2 distinto a un grupo $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.

En una realización particular, el grupo R^2 es un grupo hidrocarburo C1-C7 que contiene al menos un grupo pendiente OH, un heteroátomo N y un heteroátomo O en la cadena hidrocarbonada.

En otra realización particular, el grupo R^2 es un grupo hidrocarburo C1-C7 que contiene al menos un grupo pendiente OH y dos heteroátomos O en la cadena hidrocarbonada.

En otra realización particular, el grupo R^2 puede comprender al menos un grupo epóxido. Por tanto, el monómero hidroxialquilado se puede seleccionar entre el grupo que comprende acrilato de glicidilo; metacrilato de glicidilo; y alil glicidil éter.

El polímero hidrosoluble de acuerdo con la invención es esencialmente lineal. Puede presentar ramificaciones/reticulaciones eventuales resultantes de la presencia de funciones OH del monómero hidroxialquilado.

La polimerización en suspensión inversa se denomina igualmente polimerización de perlas ya que permite obtener partículas esféricas que tienen forma de perla. Esta consiste en la polimerización de una fase acuosa de monómeros hidrosolubles dispersada en forma de gotitas en una fase hidrófoba en presencia de al menos un tensioactivo estabilizante. Los monómeros presentes en las gotitas se polimerizan por medio de iniciadores a fin de obtener gotitas "gelificadas" compuestas mayoritariamente por agua y polímero. Una o varias etapas de extracción del agua y del disolvente permiten aislar el polímero en forma de perlas.

La polimerización en emulsión inversa de agua en aceite consiste en la polimerización de una fase acuosa de monómeros hidrosolubles emulsionada en forma de gotitas en una fase hidrófoba en presencia de al menos un tensioactivo estabilizante. Los monómeros presentes en las gotitas se polimerizan por medio de iniciadores a fin de obtener microgotitas compuestas mayoritariamente por agua y polímero. Una o varias etapas de extracción del agua y del disolvente permiten aislar el polímero en forma de polvo.

La polimerización en suspensión inversa se distingue de la polimerización en emulsión inversa específicamente en cuanto al tamaño de las partículas poliméricas obtenidas. Mientras que la suspensión inversa permite obtener partículas de al menos 20 micrómetros, la emulsión inversa solo puede llegar a 5 micrómetros. El tamaño de las partículas de los polímeros está asociado al tamaño de las gotitas formadas en la suspensión o en la emulsión. Cada gotita de fase acuosa corresponde a un reactor o microrreactor en el que se polimerizan los monómeros.

El experto en la técnica sabe distinguir perfectamente una polimerización en suspensión inversa de una polimerización en emulsión inversa.

Como ya se ha indicado, el polímero hidrosoluble de acuerdo con la invención se puede obtener ya sea mediante polimerización en suspensión inversa, ya sea mediante polimerización en emulsión inversa. Se obtiene preferentemente mediante polimerización en suspensión inversa.

Las partículas de polímero hidrosoluble e hidroxialquilado obtenidas a la salida de la polimerización en suspensión inversa (tras las etapas de extracción) están en forma de perlas. El tamaño de estas partículas está comprendido ventajosamente entre 20 y 1000 micrómetros, más preferentemente entre 50 μm y 1000 μm y, aún más preferentemente, entre 100 μm y 700 μm .

Las partículas de polímero hidrosoluble e hidroxialquilado obtenidas a la salida de la polimerización en emulsión inversa (tras las etapas de extracción) están en forma de polvo. El tamaño de estas partículas está comprendido ventajosamente entre 0,01 μm y 5 μm , más preferentemente entre 0,1 μm y 3 μm y, aún más preferentemente, entre 0,5 μm y 1,5 μm .

Por tamaño de partícula (perla o polvo) se entiende el diámetro medio medido con un granulómetro láser de acuerdo con las técnicas convencionales que forman parte del conocimiento general del experto en la técnica. Un ejemplo de aparato para medir el tamaño de partícula es el Mastersizer Scirocco 2000 comercializado por Malvern Instruments. No obstante, cualquier tipo de aparato convencional apropiado permite medir el tamaño de partícula. El experto en la

5 técnica posee los conocimientos necesarios para seleccionar el aparato apropiado.

El polímero hidrosoluble e hidroxialquilado de acuerdo con la invención presenta una viscosidad Brookfield preferentemente superior a 200 cps (0,2 Pa.s) (centipoise, 1 cps = 1 mPa.s), más preferentemente superior a 1000 cps (1 Pa.s), incluso más preferentemente superior a 2000 cps (2 Pa.s), incluso más preferentemente superior a 5000 cps (5 Pa.s), e incluso más preferentemente superior a 10 000 cps (10 Pa.s).

El peso molecular del polímero hidrosoluble e hidroxialquilado de acuerdo con la invención es ventajosamente superior a 500 000 g/mol, preferentemente superior a 1 millón de g/mol.

15 Cuando el grupo hidrocarburo R^2 contiene entre 1 y 3 átomos de carbono, el polímero hidrosoluble e hidroxialquilado de acuerdo con la invención contiene preferentemente menos de un 17 % en moles de monómero hidroxialquilado e, incluso más preferentemente, menos de un 15 % en moles. Contiene preferentemente al menos un 8 % en moles de monómero hidroxialquilado e, incluso más preferentemente, más de un 10 % en moles.

20 Cuando el grupo hidrocarburo R^2 contiene más de 3 átomos de carbono, el polímero hidrosoluble e hidroxialquilado de acuerdo con la invención contiene preferentemente menos de un 5 % en moles de monómero hidroxialquilado e, incluso más preferentemente, menos de un 2,5 % en moles. Contiene preferentemente al menos un 0,2 % en moles de monómero hidroxialquilado e, incluso más preferentemente, más de un 0,4 % en moles.

25 Tal como ya se ha indicado, la polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa se efectúa en presencia de un agente de transferencia. A modo de ejemplo, el agente de transferencia se puede seleccionar en particular entre el grupo que comprende metanol, isopropanol, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, aminoetanotiol, cisteína, ácido metalilsulfónico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido glicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, sales de metales alcalinos de estos ácidos, y las mezclas de estos compuestos.

30 La cantidad de agente de transferencia está comprendida ventajosamente entre 1 y 5000 ppm, preferentemente entre 50 y 2000 ppm con relación al peso de los monómeros del polímero hidrosoluble e hidroxialquilado e, incluso más preferentemente, entre 100 y 1500 ppm.

35 Tal como ya se ha indicado, el polímero hidrosoluble e hidroxialquilado de acuerdo con la invención comprende menos de un 20 % en moles de al menos un monómero hidroxialquilado de fórmula $H_2C=CR^1R^2$. Este monómero, cuando comprende al menos un grupo pendiente OH, se puede seleccionar en particular entre el grupo que comprende acrilato de hidroxialquilo; metacrilato de hidroxialquilo; acrilamida de hidroxialquilo; metacrilamida de hidroxialquilo; metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo; acrilato de amino alcohol, por ejemplo N-acrilamida de tris(hidroximetil)aminometano; metacrilato de amino alcohol, por ejemplo N-metacrilamida de tris(hidroximetil)aminometano; alquilo que designa un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y, preferentemente, de 2 a 4 átomos de carbono.

45 Los monómeros (met)acrilato de hidroxialquilo y/o (met)acrilamida de hidroxialquilo se seleccionan preferentemente entre (met)acrilamida de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilamida de hidroxietilo, (met)acrilamida de hidroxipropilo y (met)acrilamida de hidroxibutilo.

50 El polímero de acuerdo con la invención se obtiene mediante polimerización de menos de un 20 % en moles de al menos un monómero hidroxialquilado con más de un 80 % en moles de al menos otro monómero. Los otros monómeros, ventajosamente hidrosolubles, que se pueden usar se seleccionan particularmente entre los monómeros siguientes:

- monómero aniónico, seleccionado preferentemente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (ATBS), estando dichos monómeros en forma ácida, parcialmente salificada o totalmente salificada;
- monómero no iónico, seleccionado preferentemente entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinil pirrolidona, N-vinil formamida, metacrilatos de polietilenglicol, diacetona acrilamida y N-isopropil acrilamida.

60 Los comonómeros son preferentemente el ácido acrílico y/o la acrilamida, y representan preferentemente al menos un 50 % en moles, más preferentemente al menos un 70 % en moles de los monómeros del polímero de acuerdo con la invención.

65 También se pueden copolimerizar monómeros catiónicos hidrosolubles. En ese caso, se usan preferentemente en menos de un 10 % en moles. En una realización preferente de la invención, el polímero no contiene funciones catiónicas.

También se pueden copolimerizar igualmente monómeros de carácter hidrófobo. En ese caso, se usan preferentemente en menos de un 1 % en moles.

Los procedimientos de polimerización en suspensión inversa comprenden las etapas sucesivas siguientes:

- a) Preparación de una suspensión inversa mediante mezcla de una fase acuosa que comprende al menos los monómeros y un agente de transferencia y de una fase no acuosa que comprende al menos un disolvente no acuoso y al menos un tensioactivo;
- b) Polimerización en suspensión inversa de los monómeros en presencia de un iniciador de radicales libres;
- c) Extracción del agua y del disolvente de la suspensión a fin de obtener el polímero hidrosoluble e hidroxialquilado en forma de perlas.

La proporción en masa entre la fase acuosa y el disolvente orgánico no hidrosoluble está comprendida generalmente entre 1:2 y 8:1 y, preferentemente, entre 1:2 y 2:1.

Tal como se ha mencionado previamente, las partículas obtenidas a la salida de este procedimiento de polimerización en suspensión inversa son esféricas, y se presentan en forma de perlas.

La fase no acuosa comprende un disolvente no soluble en agua y al menos un tensioactivo que estabiliza la suspensión permitiendo mantener en suspensión las gotitas de fase acuosa en la fase no acuosa. De forma ventajosa, la fase no acuosa es una fase constituida por un disolvente no acuoso preferentemente seleccionado entre un aceite mineral, en particular comercial, que contiene hidrocarburos saturados de tipo parafínico, isoparafínico, cicloparafínico, naftálico, o por una mezcla de varios de estos aceites. Este aceite mineral presenta ventajosamente, y a temperatura ambiente (22 °C), una densidad comprendida entre 0,7 y 0,9.

De forma ventajosa, el disolvente permite solubilizar el tensioactivo.

Los agentes estabilizantes se pueden seleccionar entre el dodecil éter sulfato de sodio, trimetilestearil amonio clorado, carboximetilcelulosa amonio, sacarosa, ésteres de ácidos grasos tales como monoestearato de sacarosa, dilaurato de sacarosa, ésteres de sorbitán tales como monoestearato de sorbitán, así como entre los tensioactivos de peso molecular elevado que son preferentemente solubles y dispersables en la fase continua. Estos compuestos incluyen los éteres de metil celulosa, éteres de hidroxipropil metil celulosa, éteres de etil celulosa, etil hidroxietil celulosa, metil hidroximetil celulosa, almidones, poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, copolímeros etileno/acetato de vinilo saponificados, las sales de metales alcalinos del poli(ácido (met)acrílico), copolímeros de estireno y de acetato de vinilo, copolímeros de (met)acrilato con los ácidos (met)acrílicos o sus sales, polietilen iminas, poli(alcoholes vinílicos), poli((met)acrilatos de alquilo), para los cuales el grupo alquilo es una cadena hidrocarbonada lineal de 12-18 átomos de carbono, con los ácidos (met)acrílicos o sus sales. Estos agentes pueden estar combinados.

De forma ventajosa, el tensioactivo usado es un polímero anfifílico que tiene un HLB inferior a 7.

La reacción de polimerización de la etapa b) se inicia mediante introducción en la suspensión formada en la etapa a) de un iniciador de radicales libres. A modo de ejemplo de agente iniciador de radicales libres, se pueden citar los pares oxidante-reductor con, entre los oxidantes, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de butilo terciario, y entre los reductores, persulfatos tales como el metabisulfito de sodio y la sal de Mohr. También se pueden usar compuestos azoicos tales como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y el clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).

La etapa c) de extracción del agua y del disolvente de la suspensión a fin de obtener el polímero en forma de perlas se efectúa en una o en varias etapas. Se pueden usar diferentes técnicas de extracción como, por ejemplo, destilación azeotrópica, el secado con aire caliente, la filtración y la centrifugación. La etapa de extracción de la suspensión comprende preferentemente dos etapas una de las cuales es una etapa de eliminación del agua y del disolvente mediante destilación azeotrópica a presión reducida, y la otra es una etapa de separación sólido/líquido, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, que permite separar las perlas del medio no acuoso.

La destilación azeotrópica se lleva a cabo preferentemente a una presión comprendida entre 20 y 500 mbar (2 y 50 kPa) y, aún más preferentemente entre 50 y 200 mbar (5 y 20 kPa).

Los procedimientos de polimerización en emulsión inversa comprenden las etapas sucesivas siguientes:

- a) Preparación de una emulsión inversa mediante mezcla de una fase acuosa que comprende al menos los monómeros y un agente de transferencia y de una fase no acuosa que comprende al menos un disolvente no acuoso y al menos un emulsionante;
- b) Polimerización en emulsión inversa de los monómeros en presencia de un iniciador de radicales libres;
- c) Extracción del agua y del disolvente de la emulsión a fin de obtener el polímero hidrosoluble e hidroxialquilado en forma de polvo.

La proporción en masa entre la fase acuosa y el disolvente orgánico no hidrosoluble está comprendida generalmente entre 1:2 y 8:1 y, preferentemente, entre 1:2 y 2:1.

Tal como se ha mencionado previamente, las partículas obtenidas a la salida de este procedimiento son esencialmente no esféricas, y se presentan en forma de polvo.

La fase no acuosa comprende un disolvente no soluble en agua y al menos un emulsionante que estabiliza la emulsión permitiendo mantener en emulsión las gotitas de fase acuosa en la fase no acuosa. De forma ventajosa, la fase no acuosa es una fase constituida por un disolvente no acuoso preferentemente seleccionado entre un aceite mineral, en particular comercial, que contiene hidrocarburos saturados de tipo parafínico, isoparafínico, cicloparafínico, naftálico, o por una mezcla de varios de estos aceites. Este aceite presenta ventajosamente, y a temperatura ambiente (22 °C), una densidad comprendida entre 0,7 y 0,9.

El disolvente permite solubilizar el agente emulsionante.

El agente emulsionante se puede seleccionar entre los agentes emulsionantes del tipo agua en aceite (W/O), se entiende un agente emulsionante que posee un valor de HLB suficientemente bajo como para proporcionar emulsiones de agua en aceite y, en particular, un valor de HLB inferior a 10.

A modo de ejemplo de tales agentes emulsionantes de agua en aceite, se pueden citar los polímeros tensioactivos tales como los poliésteres de peso molecular comprendido entre 1000 y 3000, productos de la condensación entre un poli(ácido isobutenil succínico) o su anhídrido y un polietilenglicol, los copolímeros de bloques con peso molecular comprendido entre 2500 y 3500, por ejemplo, los comercializados con los nombres HYPERMER®, extractos de sorbitán, como el monooleato de sorbitán, isoestearato de sorbitán o sesquioleato de sorbitán, determinados ésteres de sorbitán polietoxilados, como el monooleato de sorbitán pentaetoxilado o el isoestearato de sorbitán pentaetoxilado, o incluso el alcohol oleocetílico dietoxilado, o el acrilato de laurilo tetraetoxilado. Estos agentes pueden estar combinados.

La reacción de polimerización de la etapa b) se inicia mediante introducción en la emulsión formada en la etapa a) de un iniciador de radicales libres. A modo de ejemplo de agente iniciador de radicales libres, se pueden citar los pares oxidante-reductor con, entre los oxidantes, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de butilo terciario, y entre los reductores, persulfatos tales como el metabisulfato de sodio y la sal de Mohr. También se pueden usar compuestos azoicos tales como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y el clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).

La etapa c) de extracción del agua y del disolvente de la emulsión a fin de obtener el polímero en forma de polvo se efectúa en una o en varias etapas. En particular, existen numerosos procedimientos de obtención de polvo a partir de emulsiones inversas de polímeros que consisten en aislar la materia activa de los otros constituyentes de la emulsión como, por ejemplo:

- la precipitación en un medio no disolvente tal como acetona, metanol o cualquier otro disolvente polar en el que el polímero no es soluble. Una simple filtración permite, por tanto, aislar la partícula de polímero.
- la destilación azeotrópica en presencia de un agente aglomerante y de un polímero estabilizante permite llegar a aglomerados que se aíslan fácilmente mediante filtración antes de proceder al secado de la partícula.
- el *spray-drying* (secado por pulverización) o secado por atomización consiste en crear una nube de finas gotitas de emulsiones en una corriente de aire caliente, con una duración controlada. En ese caso, la etapa de extracción del agua y del disolvente comprende una etapa de eliminación del agua y del disolvente mediante secado por atomización.

Un método particularmente adaptado para obtener los polímeros de acuerdo con la invención es el secado por atomización.

La invención se refiere igualmente al uso del polímero de acuerdo con la invención en los campos de la perforación petrolera, de la recuperación (o extracción) de gas, de la recuperación (o extracción) de petróleo, de la fabricación de papel, del tratamiento del agua, o de la agricultura.

La invención y las ventajas que derivan de ella resultan fácilmente de los ejemplos de realización y no tienen un carácter limitante.

Ejemplos de realización de la invención

En una primera parte, se sintetiza un copolímero de acrilato de hidroxipropilo (HPA) (3 % en moles) / acrilato de sodio (AA.Na) (97 % en moles) de acuerdo con diferentes métodos de polimerización y de acuerdo con el procedimiento en suspensión inversa. Las cantidades en ppm de más adelante se expresan en peso con respecto al peso de los monómeros.

Contraejemplo 1 (CE-1): Síntesis de acuerdo con el procedimiento de líquido secado

En un reactor de 1 l agitado y equipado con una sonda de temperatura y una entrada de nitrógeno, se introducen en primer lugar 554 g de agua y 165,6 g de ácido acrílico glacial. Se neutraliza a pH = 5 añadiendo 92 g de una solución acuosa de sosa al 50 % en peso mientras se controla la exotermia.

A la salida de la neutralización, se añaden 9,2 g de acrilato de hidroxipropilo, 0,15 g de hipofosfito de sodio y 0,2 g de un iniciador azoico. El medio de reacción se inertiza después con nitrógeno. La reacción se inicia seguidamente a temperatura ambiente mediante adición de un par rédox (persulfato de amonio / sal de Mohr). La polimerización, que se inicia inmediatamente, se prosigue hasta su finalización, es decir, a aproximadamente 75 °C.

El líquido se libera después sobre un tambor de secado piloto el cual, mediante evaporación del agua, permite obtener el polvo final.

La solución al 5 % del polímero así obtenido tiene una viscosidad Brookfield de 210 cps (0,21 Pa.s) y un contenido de insolubles superior al 2 %.

Para limitar la reticulación, se dobla la dosis de limitador. La viscosidad Brookfield es entonces de 40 cps (0,04 Pa.s) solamente.

Esto demuestra que esta técnica no permite obtener un polímero en forma de polvo y de peso molecular suficiente sin enfrentarse al mismo tiempo a problemas de solubilidad.

Contraejemplo 2 (CE-2): Síntesis de acuerdo con el procedimiento de gel.

Se prepara una solución a partir de 655,6 g de agua y 231,9 g de ácido acrílico parcialmente neutralizado con una solución acuosa de 128,8 g de sosa al 50 % en peso. A esta solución se añaden 12,9 g de acrilato de hidroxipropilo antes de enfriarla a aproximadamente 10 °C.

La solución se coloca en un vaso Dewar, se le añaden 35 mg de EDTA, 100 ppm de hipofosfito de sodio y 800 ppm de AZDN. Tras inertizar con nitrógeno, la polimerización se inicia usando un par rédox (persulfato de amonio / sal de Mohr). La polimerización se prosigue hasta su finalización y se obtiene un gel con buena consistencia. A continuación este se muele y se seca para obtener un polvo.

La solución al 5 % del polímero así obtenido tiene una viscosidad Brookfield de 5000 cps (5 Pa.s) y un contenido de insolubles superior al 2 %.

El aumento del contenido de agente de transferencia y/o de la aceleración de la cinética de reacción ya sea concentrando la materia activa, ya sea aumentando las dosis de iniciador no permite nunca obtener un producto seco completamente soluble.

Ejemplo 1 (INV-1): Síntesis de acuerdo con el procedimiento en suspensión inversa

Se prepara una solución diluida de monómero a partir de 150 g de agua y 217,2 g de ácido acrílico glacial. La solución se neutraliza con 121,6 g de sosa al 50 % de concentración y se le añaden después 12,1 g de acrilato de hidroxipropilo (HPA).

En un reactor calorífugo provisto de una sonda de temperatura y de un sistema de agitación se introducen por separado 500 g de heptano y 1 g de estabilizante polimérico con un HBL igual a 4 antes de inertizarlo con nitrógeno.

A la fase acuosa se le añaden entonces 0,25 g de ácido tioláctico (agente de transferencia) así como 100 ppm de metabisulfito (agente reductor), y después se dispone en un embudo de adición. El contenido del embudo de adición se vierte después rápidamente con agitación en el reactor.

Se añade seguidamente un oxidante liposoluble para iniciar la polimerización. La reacción se inicia inmediatamente y se prosigue solo hasta que alcanza una temperatura final de 90 °C. A la salida de la polimerización, el agua se evapora a presión reducida y las perlas formadas finalmente se filtran, se secan y se tamizan.

La solución al 5 % del polímero así obtenido tiene una viscosidad Brookfield de 2000 cps (2 mPa.s) y un contenido de insolubles del 0,1 %. El tamaño medio de las partículas es de 250 µm.

En una segunda parte, la cantidad de acrilato de hidroxipropilo (HPA) se aumenta de un 3 % en moles a un 15 % en moles (INV-2) y un 25 % en moles (CE-3). Se usa el mismo método de polimerización que el del ejemplo 1. Los resultados se registran en la tabla 1.

Tabla 1: Viscosidad y porcentaje de insolubles de un polímero HPA/(AA.Na) en función de su modo de obtención.

Ejemplo	Proporción en % en moles (HPA/ AA.Na)	Viscosidad Brookfield a 25 °C	% insolubles
INV-1	3/97	2000 cps (2 Pa.s)	0,1 %
INV-2	15/85	2500 cps (2,5 Pa.s)	0,3 %
CE-1 (líquido)	3/97	210 cps (0,21 Pa.s)	> 2 %
CE-2 (gel)	3/97	5000 cps (5 Pa.s)	> 2 %
CE-3 (perlas)	25/75	6300 cps (6,3 Pa.s)	> 2 %

(AA.Na = acrilato de sodio)

- 5 La viscosidad Brookfield se mide para una solución de polímero al 5 % en peso en agua desionizada. Esta medición se efectúa a 25 °C con un viscosímetro convencional de tipo Brookfield, y a una velocidad de 30 r.p.m.

Estos resultados muestran la importancia de tener una cantidad limitada de monómero acrilato de hidroxipropilo (< 20 % en moles) cuando la polimerización se efectúa en suspensión inversa.

10

REIVINDICACIONES

1. Polímero hidroxialquilado hidrosoluble en forma de perlas o de polvo, caracterizado por que presenta una viscosidad Brookfield superior a 100 cps (0,1 Pa.s), medida a 25 °C con un viscosímetro convencional de tipo Brookfield, y a una velocidad de 30 r.p.m., y por que se obtiene mediante polimerización en suspensión inversa o en emulsión inversa, en presencia de un agente de transferencia, de monómeros que comprenden una función $\text{CH}_2=\text{C}-$ de los cuales menos de un 20 % en moles están constituidos por al menos un monómero hidroxialquilado de fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$, estando constituido el resto hasta el 100 % en moles por monómeros no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos diferentes a dicho monómero hidroxialquilado, siendo R^1 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y siendo R^2 un grupo hidrocarburo que contiene al menos un grupo pendiente OH o al menos un grupo epóxido y, opcionalmente, al menos un heteroátomo N u O en la cadena hidrocarbonada; siendo R^2 distinto a un grupo $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$.
2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que presenta una viscosidad Brookfield superior a 200 cps (0,2 Pa.s).
3. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el agente de transferencia se selecciona entre el grupo que comprende metanol, isopropanol, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, aminoetanotiol, cisteína, ácido metililsulfónico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido glicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, sales de metales alcalinos de estos ácidos, y las mezclas de estos compuestos.
4. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero contiene más de un 8 % en moles y menos de un 17 % en moles de monómero hidroxialquilado cuando el grupo hidrocarburo R^2 contiene entre 1 y 3 átomos de carbono.
5. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero contiene más de un 0,2 % en moles y menos de un 5 % en moles de monómero hidroxialquilado cuando el grupo hidrocarburo R^2 contiene más de 3 átomos de carbono.
6. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el monómero hidroxialquilado, que comprende al menos un grupo pendiente OH, se selecciona entre el grupo que comprende acrilato de hidroxialquilo; metacrilato de hidroxialquilo; acrilamida de hidroxialquilo; metacrilamida de hidroxialquilo; sulfato de metacrilamido propildimetil-2,3-dihidroxipropil amonio; metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo; acrilato de amino alcohol; metacrilato de amino alcohol; alquilo que designa un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; ; y por que el monómero hidroxialquilado, que comprende al menos un grupo epóxido, se selecciona entre el grupo que comprende acrilato de glicidilo; metacrilato de glicidilo; y alil glicidil éter.
7. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende un monómero aniónico, seleccionado entre el grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (ATBS), estando dichos monómeros en forma ácida, parcialmente salificada o totalmente salificada.
8. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el polímero obtenido mediante polimerización en suspensión inversa se presenta en forma de perlas cuyo tamaño está comprendido entre 20 y 1000 micrómetros.
9. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el polímero obtenido mediante polimerización en emulsión inversa se presenta en forma de polvo y presenta un tamaño de partícula, entendido como el diámetro medio medido con un granulómetro láser, comprendido entre 0,01 micrómetros y 5 micrómetros.
10. Procedimiento de preparación del polímero objeto de una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - a) preparación de una suspensión inversa mediante mezcla de una fase acuosa que comprende al menos monómeros y un agente de transferencia y de una fase no acuosa que comprende al menos un disolvente no acuoso y al menos un tensioactivo; comprendiendo los monómeros una función $\text{CH}_2=\text{C}-$ de los cuales menos de un 20 % en moles están constituidos por al menos un monómero hidroxialquilado de fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$, estando constituido el resto hasta el 100 % en moles por monómeros no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos diferentes a dicho monómero hidroxialquilado, siendo R^1 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y siendo R^2 un grupo hidrocarburo que contiene al menos un grupo pendiente OH o al menos un grupo epóxido y, opcionalmente, al menos un heteroátomo N u O en la cadena hidrocarbonada; siendo R^2 distinto a un grupo $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$;
 - b) polimerización en suspensión inversa de los monómeros en presencia de un iniciador de radicales libres;

- c) extracción del agua y del disolvente de la suspensión a fin de obtener en forma de perlas el polímero hidrosoluble, hidroxialquilado y que presenta una viscosidad Brookfield superior a 100 cps (0,1 Pa.s).
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la etapa de extracción del agua y del disolvente comprende una etapa de eliminación del agua y del disolvente mediante destilación azeotrópica, y una etapa de separación sólido/líquido.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la etapa de extracción del agua y del disolvente comprende una etapa de eliminación del agua y del disolvente mediante destilación azeotrópica realizada a una presión comprendida entre 20 y 500 mbar (2 y 50 kPa).
13. Procedimiento de preparación del polímero objeto de una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 15 a) preparación de una emulsión inversa mediante mezcla de una fase acuosa que comprende al menos monómeros y un agente de transferencia y de una fase no acuosa que comprende al menos un disolvente no acuoso y al menos un agente emulsionante;
- 20 comprendiendo los monómeros una función $\text{CH}_2=\text{C}-$ de los cuales menos de un 20 % en moles están constituidos por al menos un monómero hidroxialquilado de fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$, estando constituido el resto hasta el 100 % en moles por monómeros no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos diferentes a dicho monómero hidroxialquilado,
- 25 siendo R^1 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y siendo R^2 un grupo hidrocarburo que contiene al menos un grupo pendiente OH o al menos un grupo epóxido y, opcionalmente, al menos un heteroátomo N u O en la cadena hidrocarbonada; siendo R^2 distinto a un grupo $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$;
- b) polimerización en emulsión inversa, de los monómeros en presencia de un iniciador de radicales libres;
- 30 c) extracción del agua y del disolvente de la emulsión a fin de obtener en forma de polvo el polímero hidrosoluble, hidroxialquilado y que presenta una viscosidad Brookfield superior a 100 cps (0,1 Pa.s).
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la etapa de extracción del agua y del disolvente comprende una etapa de eliminación del agua y del disolvente mediante secado por atomización.
15. Uso del polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en los campos de la perforación petrolera, de la recuperación de gas, de la recuperación de petróleo, de la fabricación de papel, del tratamiento del agua, o de la agricultura.