contenido de sal puede ser de 2000 ppm a 40 000 ppm, y si se usa el agua de formación, el contenido de sal puede ser de 100 000 ppm a 250 000 ppm, por ejemplo, 100 000 ppm a 200 000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ser, preferentemente, de 1000 a 53 000 ppm.

La formulación acuosa puede comprender componentes adicionales. Los ejemplos de componentes adicionales incluyen biocidas, estabilizantes, barredores libres de radicales, iniciadores, tensioactivos, cosolventes, bases y agentes formadores de complejos.

Los tensioactivos y/o las bases se pueden usar, por ejemplo, para mantener el efecto removedor de petróleo de los copolímeros (P). Los ejemplos de tensioactivos preferidos se describen a continuación. Los tensioactivos también se pueden usar para aumentar la viscosidad del polímero usado. Por ejemplo, es posible usar los tensioactivos descritos en WO 2012/069438 A1.

Los aditivos se pueden usar, por ejemplo, para prevenir efectos secundarios no deseados, por ejemplo, la precipitación no deseada de sales, o para estabilizar el copolímero (P) usado. Las formulaciones de polímero que se inyectan en la formación en el curso de la inyección de polímero fluyen solo muy gradualmente en dirección al pozo de producción, lo que significa que permanecen en condiciones de formación dentro de la formación por un período prolongado. La degradación del polímero produce una reducción en la viscosidad. Esto se tiene que tomar en cuenta mediante el uso de una mayor cantidad de polímero, o se tiene que aceptar que la eficacia del proceso empeorará. En cualquier caso, la viabilidad económica del proceso empeora. Una multitud de mecanismos pueden ser responsables de la degradación del polímero. Mediante aditivos adecuados, es posible prevenir o al menos retrasar la degradación del polímero de acuerdo con las condiciones.

En una forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un barredor de oxígeno. Los barredores de oxígeno reaccionan con oxígeno que puede estar presente posiblemente en la formulación acuosa, y así prevenir que el oxígeno ataque al polímero. Los ejemplos de barredores de oxígeno incluyen sulfitos, por ejemplo, Na_2SO_3, bisulfitos o ditionitos.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un barredor libre de radicales. Los barredores libres de radicales se pueden usar para contrarrestar la degradación del polímero mediante radicales libres. Los compuestos de este tipo pueden formar compuestos estables con radicales libres. Los barredores libres de radicales son conocidos en principio por las personas

del oficio de nivel medio. Por ejemplo, pueden ser estabilizantes seleccionados del grupo de compuestos de azufre, aminas con impedimento estérico, N-óxidos, compuestos nitroso, compuestos hidroxilo aromáticos o cetonas. Los ejemplos de compuestos de azufre incluyen tiourea, tioureas sustituidas, tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea, tiocianatos, por ejemplo, tiocianato de amonio o tiocianato de potasio, disulfuro de tetrametiltiuram, y mercaptanos, tales como 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobenzimidazol o sales de aquellos, por ejemplo, sales de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol). Otros ejemplos incluyen diciandiamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolina, 2,5-di(t-amil)-hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, dimedona, 3,4.5-trihidroxibenzoato de propilo, N-nitrosofenilhidroxilamina de amonio, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametioxilpiperidina, (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol. Se prefieren las aminas con impedimento estérico, tales como 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol, y los compuestos de azufre, los compuestos de mercapto, en especial, 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o las sales de aquellos, por ejemplo, sales de sodio, y se prefieren, en particular, 2-mercaptobenzotiazol o las sales de este.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un reactivo de sacrificio. Los reactivos de sacrificio pueden reaccionar con radicales libre y, por ende, los torna inofensivos. Los ejemplos incluyen, en especial, alcoholes. Los alcoholes se pueden oxidar mediante radicales libres, por ejemplo, cetonas. Los ejemplos incluyen monoalcoholes y polialcoholes, por ejemplo, 1-propanol, 2-propanol, propilenglicol, glicerol, butandiol o pentaeritritol.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un agente formador de complejos. Por supuesto, es posible usar mezclas de diversos agentes formadores de complejos. En general, los agentes formadores de complejos son compuestos aniónicos que pueden formar un complejo, en especial, iones de metal divalentes y con mayor valencia, por ejemplo, Mg^{2+} o Ca^{2+}. De esta forma, es posible, por ejemplo, prevenir cualquier precipitación no deseada. Además, es posible prevenir cualquier ion de metal polivalente presente de la reticulación del polímero mediante grupos ácidos presentes, en especial, grupo COOH. Los agentes formadores de complejos pueden ser, en especial, derivados de ácido carboxílico o ácido fosfónico. Los ejemplos de agentes formadores de complejos incluyen ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido etilendiaminsuccínico (EDDS),

ácido dietilentriaminpentametilenfosfónico (DTPMP), ácido metilglicindiacético (MGDA) y ácido nitriloacético (NTA). Por supuesto, las sales correspondientes de cada uno también se pueden incluir, por ejemplo, las sales de sodio correspondientes.

Además de los agentes quelantes antes mencionados o como una alternativa a estos, también es posible usar poliacrilatos.

En otra forma de realización de la invención, la formulación comprende al menos un cosolvente orgánico. Se prefieren solventes completamente miscibles en agua, pero también es posible usar solo solventes parcialmente miscibles en agua. En general, la solubilidad debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 100 g/l. Los ejemplos incluyen C_4 a C_8 alcoholes alifáticos, preferentemente, C_4 a C_6 alcoholes, que, para alcanzar la solubilidad de agua adecuada, se pueden sustituir con 1 a 5, preferentemente, 1 a 3, unidades etilenoxi. Otros ejemplos incluyen dioles alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono, que pueden tener opcionalmente sustitución adicional. Por ejemplo, el cosolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo de 2-butanol, 2 metil-1-propanol, butilglicol, butildiglicol y butiltriglicol.

La concentración del copolímero en la formulación acuosa se fija de manera que la formulación acuosa tenga la viscosidad deseada para el uso final. La viscosidad de la formulación debería ser, en general, al menos 5 mPas (medida a 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 7 s^{-1}), preferentemente, al menos 10 mPas.

En general, la concentración del copolímero (P) en la formulación es de 0,02 a 2 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes en la formulación acuosa. La cantidad es, preferentemente, de 0,05 a 0,5 % en peso, con mayor preferencia, 0,1 a 0,3 % en peso y, por ejemplo, 0,1 a 0,2 % en peso.

En otra forma de realización, la concentración del copolímero (P) en la formulación no es de más de 0,05 % en peso usado, en especial, 0,01 % en peso a 0,05 % en peso, preferentemente, 0,02 % en peso a 0,05 % en peso.

Si el copolímero (P) es en forma de un polvo o gránulos, los copolímeros se tienen que disolver en el medio acuoso para inyección. Los gránulos pueden tener, por ejemplo, un tamaño de partícula promedio de 0,1 mm a 3 mm. La persona del oficio de nivel medio sabe que se debería evitar el estrés por cizallamiento excesivo en la disolución de polímeros de alto peso molecular, para evitar la degradación de los polímeros. El equipo y los procesos para disolver polímeros e inyectar las soluciones acuosas en formaciones subterráneas son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio.

La formulación acuosa se puede producir cargando inicialmente el agua,

dispersándola en el copolímero en forma de polvo o gránulos y mezclándola con el agua.

En otra forma de realización de la invención, los gránulos o el polvo de copolímero se pueden disolver mediante un proceso de dos etapas. Esto incluye disolver, en una primera etapa de disolución, gránulos o polvo de polímero en un medio acuoso para obtener un concentrado. Tal concentrado puede tener, por ejemplo, una concentración de 1 % en peso a 3 % en peso. Esto se puede realizar, por ejemplo, en tanques de disolución adecuados. En una segunda etapa, el concentrado se diluye para usar la concentración. Esto se puede realizar mediante la inyección del concentrado directamente en la tubería junto con el fluido de inyección. Para obtener una mezcla rápida, un mezclador, en especial, un mezclador estático, se puede colocar por encima del punto de inyección. Tal proceso se describe en WO 2012/140092 A1.

En otra forma de realización de la invención, la disolución se puede realizar humedeciendo los gránulos de polímero con una fase acuosa en una primera etapa. Esto provoca que el polímero se hinche en la fase acuosa. La concentración del polímero puede ser, por ejemplo, de alrededor de 2 a 10 % en peso, en función de la cantidad total de fase acuosa y polímero. El polímero hinchado se tritura posteriormente mediante un equipo para triturar adecuado, por ejemplo, a un tamaño de 0,05 mm a 0,2 mm, y se mezcla con agua adicional. Esto genera una dispersión de polímero que puede tener, por ejemplo, una concentración de 1 a 3 % en peso de polímero. La dispersión de polímero se puede disolver completamente en tanques de disolución adicionales. En otra variante, se puede prescindir de los tanques de disolución, y la dispersión de polímero se puede inyectar directamente en la tubería junto con el fluido de inyección, en donde el polímero se disuelve completamente en el trayecto al sitio de inyección. Esta última es ventajosa, en especial, cuando el fluido de inyección se transporta sobre una determinada distancia en la tubería, por ejemplo, desde una estación central de disolución en el yacimiento petrolífero hacia diversos pozos de inyección. Los equipos adecuados para el proceso indicado se describen, por ejemplo, en WO 2008 / 071808 A1 y WO 2008/081048 A1.

Si el copolímero (P) ya se encuentra en forma de una solución o emulsión inversa, se mezcla opcionalmente con otros componentes y se diluye a la concentración de uso. Tal dilución también se puede realizar en dos etapas, en primer lugar, produciendo un concentrado y luego diluyéndolo adicionalmente. Un equipo adecuado para este fin se describe, por ejemplo, en EP 2 283 915 A1.

La inyección de la formulación acuosa se puede iniciar mediante un equipo habitual. La formulación se puede inyectar mediante bombas habituales en uno o más pozos de inyección. Los pozos de inyección se recubrieron, en general, con tubos de acero cementado, y los tubos de acero se perforaron en el punto deseado. La formulación ingresa a la formación de petróleo mineral desde el pozo de inyección a través de la perforación. La presión aplicada mediante las bombas, en una forma conocida en principio, fija la velocidad de flujo de la formulación y, por ende, también la tensión de cizallamiento con el cual la formulación acuosa ingresa a la formación. La tensión de cizallamiento al ingresar a la formación se puede determinar por la persona del oficio de nivel medio, en una forma conocida en principio, sobre la base de la ley de Hagen-Poiseuille, usando el área a través del cual el flujo pasa al ingresar a la formación, el radio medio de poro y la velocidad de flujo volumétrico. La permeabilidad promedio de la formación se puede determinar como se describe en una forma conocida en principio. De manera natural, cuanto mayor sea la velocidad de flujo volumétrico de la formulación de copolímero inyectado en la formación, mayor será la tensión de cizallamiento.

La velocidad de inyección se puede fijar por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo con las condiciones en la formación. La velocidad de cizallamiento al ingresar la formulación de polímero acuoso a la formación es, preferentemente, de al menos 30 000 s^{-1}, preferentemente, al menos 60 000 s^{-1}, y con mayor preferencia, al menos 90 000 s^{-1}.

En el proceso de acuerdo con la invención, lo que se retira del pozo de producción no será, en general, petróleo monofásico pero sí una emulsión de petróleo crudo/agua. La expresión "emulsión de petróleo crudo/agua" aquí incluirá las emulsiones agua en petróleo y petróleo en agua. Las emulsiones de petróleo-agua pueden comprender, por ejemplo, de 0,1 a 99 % en peso de agua. El agua puede ser agua de depósito salino. Con un aumento en la duración de la inyección de polímero, el agua que se produce, sin embargo, también puede comprender los copolímeros inyectados.

Para el procesamiento adicional del petróleo crudo en la refinería, se tiene que separar la emulsión de petróleo crudo/agua producida. Para este fin, es posible agregar desemulsionantes en una forma conocida *per se*.

Las plantas y los procesos para separar las emulsiones de petróleo crudo son conocidos por las personas del oficio de nivel medio. En general, la emulsión se separa en el sitio, es decir, mientras se encuentra en el yacimiento petrolífero. Puede

ser una planta instalada en un pozo de producción o una planta central, en donde la separación de emulsiones de petróleo crudo se realiza para diversos pozos de producción de un yacimiento petrolífero.

La separación se realiza a la temperatura de la emulsión de petróleo crudo recientemente producida a tal velocidad que la emulsión se puede separar en el trayecto hacia la planta de tratamiento. Luego, esta emulsión dividida se puede separar en petróleo puro y agua, o agua salada, en un separador opcionalmente caliente y posiblemente con la ayuda de un campo eléctrico. El separador puede comprender plantas que separan solamente bajo la influencia de la gravedad, es decir, por ejemplo, tanques de sedimentación, u otros separadores, por ejemplo, hidrociclones.

Después de la separación, la fase de petróleo crudo se puede transportar a la refinería para procesamiento adicional. La fase acuosa retirada se puede ser volver a usar, preferentemente, para inyección.

Si la fase acuosa de la emulsión de petróleo-agua que se produjo comprende proporciones de copolímero inyectado, la fase de separación se puede retrasar o, en un caso extremo, incluso prevenir. Por lo tanto, se aconseja regularmente que se degrade al menos parcialmente el polímero. Esto se puede realizar mediante la adición de agentes de oxidación a la fase acuosa. Los ejemplos de agentes de oxidación adecuados comprenden peróxido de hidrógeno, persulfatos, hipocloritos o cloritos.

Uso de copolímeros (P) preferidos

La naturaleza de los copolímeros (P) usados para el proceso de acuerdo con la invención se guía mediante factores que incluyen la temperatura de depósito y la salinidad. La persona del oficio de nivel medio realiza una selección adecuada de acuerdo con las condiciones.

En una forma de realización de la invención, los copolímeros (P1) se usan en el proceso de acuerdo con la invención. Los copolímeros (P1) también son adecuados, en especial, para contenidos de sal relativamente altos y temperaturas de formación relativamente altas. Por lo tanto, son especialmente adecuados cuando el agua de formación se usa para formar las formulaciones acuosas. Por supuesto, también es posible usar agua de mar y/o agua dulce. La salinidad de una formulación acuosa que comprende copolímeros (P1) puede ser, por ejemplo, de 2000 ppm a 350 000 ppm, en especial, 5000 ppm a 250 000 ppm y, por ejemplo, 100 000 ppm a 200 000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ser, preferentemente, de 1000 a 53

000 ppm. La temperatura de depósito puede ser, en especial, de 50 °C a 120 °C, preferentemente, 50 °C a 100 °C y, por ejemplo, 50 °C a 90 °C. Una concentración ventajosa de copolímero (P1) en la formulación acuosa es de al menos 0,1 % en peso, por ejemplo, 0,15 a 0,5 % en peso. También es posible usar copolímeros (P1) en otras condiciones, en especial, a temperaturas de depósito de menos de 50 °C y cuando se usa agua dulce.

En otra forma de realización de la invención, los copolímeros (P2) se usan en el proceso de acuerdo con la invención. Los copolímeros (P2) son particularmente adecuados para los contenidos de sal que no son muy altos. Por lo tanto, son especialmente adecuados cuando el agua de mar se usa para formar las formulaciones acuosas. También es posible usar agua dulce. La salinidad de una formulación acuosa que comprende un copolímero (P2) puede ser, por ejemplo, de 2000 ppm a 100 000 ppm, en especial, 2000 ppm a 60 000 ppm y, por ejemplo, 30 000 ppm a 40 000 ppm. La temperatura de depósito puede ser, en especial, de 35 °C a 90 °C, con mayor preferencia, 35 °C a 80 °C y, por ejemplo, 40°C a 80°C. Una concentración ventajosa de copolímero en la formulación acuosa es de al menos 0,1 % en peso, por ejemplo, 0,15 a 0,5 % en peso. También es posible usar copolímeros (P2) en otras condiciones, en especial, a temperaturas de depósito de menos de 35 °C y cuando se usa agua dulce.

En otra forma de realización de la invención, los copolímeros (P3) se usan en el proceso de acuerdo con la invención. Los copolímeros (P3) también son adecuados, en especial, para contenidos de sal moderados y temperaturas de formación moderadas. La salinidad de una formulación acuosa que comprende un copolímero (P3) puede ser, por ejemplo, de 5000 ppm a 150 000 ppm, en especial, 5000 ppm a 100 000 ppm y, por ejemplo, 30 000 ppm a 80 000 ppm. La temperatura de depósito puede ser, en especial, de 40 °C a 100 °C, preferentemente, 45 °C a 90 °C y, por ejemplo, 45 °C a 85 °C. Una concentración ventajosa de copolímero (P3) en la formulación acuosa es de al menos 0,1 % en peso, por ejemplo, 0,15 a 0,5 % en peso. También es posible usar copolímeros (P3) en otras condiciones, en especial, a temperaturas de depósito de menos de 50 °C y cuando se usa agua dulce.

Inyección de álcali-polímero

En una forma de realización de la invención, el proceso de acuerdo con la invención es una operación de inyección de álcali-polímero.

Para la inyección de álcali-polímero, se usa una formulación acuosa que

Para la inyección de álcali-polímero-tensioactivo, se usa una formulación acuosa que comprende, además de agua, al menos el copolímero (P) descrito, al menos una base y al menos un tensioactivo. El pH de la formulación acuosa es de al menos 8, preferentemente, al menos 9, en especial, 9 a 13, preferentemente, 10 a 12 y, por ejemplo, 10,5 a 11. Las bases adecuadas ya se mencionaron anteriormente.

Los tensioactivos usados pueden ser, en principio, cualquier tensioactivo adecuado para la inyección de tensioactivo. Los tensioactivos de este tipo son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio. Los ejemplos de tensioactivos adecuados para inyección de tensioactivo que incluyen tensioactivos que comprenden grupos de sulfato, grupos de sulfonato, grupos de polioxialquileno, grupos de polioxialquileno modificados aniónicamente, grupos de betaína, grupos de glucósido o grupos de óxido de amina, por ejemplo, alquilbencensulfonatos, olefinsulfonatos, betaínas de amidopropilo, poliglucósidos de alquilo, polialcoxilatos de alquilo o polialcoxisulfatos de alquilo, -sulfonatos o -carboxilatos. Es posible que se prefieran usar tensioactivos aniónicos, opcionalmente en combinación con tensioactivos no iónicos.

La concentración de los tensioactivos es, en general, de 0,01 % en peso a 2 % en peso, preferentemente, 0,05 a 1 % en peso y, por ejemplo, 0,1 a 0,8% en peso, en función de la suma total de todos los componentes de la formulación acuosa.

En una forma de realización preferida de la invención, al menos uno de los tensioactivos es un tensioactivo aniónico de la fórmula general

$$R^{24}\text{-O-}(R^{28}O)_n(R^{29}O)_m(R^{30}O)_l\text{-}R^{25}\text{-YM} \quad \text{(XII)}.$$

En la Fórmula (XII), R^{24} es un grupo hidrocarbilo alifático, cicloalifático y/o aromático, preferentemente, un grupo hidrocarbilo alifático, preferentemente, alifático primario, lineal o ramificado, que tiene 10 a 36 átomos de carbono, preferentemente, 16 a 36 átomos de carbono.

Los radicales R^{28} son, cada uno independientemente, grupos butileno -$CR^{31}(R^{32})$-$CR^{33}(R^{34})$-, en donde los radicales R^{31}, R^{32}, R^{33} y R^{34} son, cada uno independientemente, H, metilo o etilo, siempre que la suma total de los átomos de carbono R^{31}, R^{32}, R^{33} y R^{34} sea 2 en cada caso, y en donde, en al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 80 % molar, y con mayor preferencia, al menos 95 % molar de las unidades R^{28}, R^{31}, R^{32} y R^{33} son H, y R^{34} es etilo.

Los radicales R^{29} son grupos 1,2-propileno -CH_2-$CH(CH_3)$-, y los radicales R^{30}

comprende, además de agua, al menos el copolímero (P) descrito, por ejemplo, un copolímero (P1), (P2) o (P3), y al menos una base. El pH de la formulación acuosa es, en general, de al menos 8, preferentemente, al menos 9, en especial, 9 a 13, preferentemente, 10 a 12 y, por ejemplo, 10,5 a 11.

En principio, es posible usar cualquier tipo de base con la que se pueda alcanzar el pH deseado, y la persona del oficio de nivel medio realizará una selección adecuada. Los ejemplos de bases adecuadas incluyen hidróxidos de metal álcali, por ejemplo, NaOH o KOH, o carbonatos de metal álcali, por ejemplo, Na_2CO_3. Además, las bases pueden ser sales básicas, por ejemplo, sales de metal álcali de ácidos carboxílicos, ácido fosfórico o, en especial, agentes formadores de complejos que comprenden grupos ácidos en forma de base, tal como $EDTANa_4$.

La adición de una base tiene el efecto de que el petróleo mineral adicional se puede movilizar. En general, el petróleo mineral también comprende diversos ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos nafténicos, que se convierten en las sales correspondientes mediante formulación básica. Las sales actúan como tensioactivos naturales y, por ende, respaldan el proceso de separación del petróleo.

Con respecto a detalles adicionales del proceso y de las formulaciones acuosas usadas, se hace referencia a la descripción anterior. Las formulaciones usadas para la inyección de álcali-polímero pueden ser las formulaciones descritas anteriormente, que incluyen las formas de realización preferidas, siempre que la formulación comprenda adicionalmente al menos una base y tenga el pH descrito anteriormente.

En una forma de realización de la invención, la formulación usada para la inyección de álcali-polímero comprende adicionalmente al menos un agente formador de complejos. De esta manera, es ventajosamente posible prevenir la precipitación no deseada de sales poco solubles, en especial, sales de Ca y Mg, cuando la formulación acuosa alcalina entra en contacto con los iones de metal correspondientes y/o se usan las formulaciones acuosas para el proceso que comprenden las sales. La cantidad de agentes formadores de complejos se selecciona por la persona del oficio de nivel medio. Por ejemplo, puede ser de 0,1 a 4 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes de la formulación acuosa.

Inyección de álcali-polímero-tensioactivo

En otra forma de realización de la invención, el proceso de acuerdo con la invención es una operación de inyección de álcali-polímero-tensioactivo.

son grupos etileno $-CH_2-CH_2-$.

R^{25} es un enlace simple o un grupo alquileno que tiene 2 a 6 átomos de carbono, que se puede sustituir opcionalmente con grupos OH.

Y es un grupo seleccionado del grupo de grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos carboxilato y grupos fosfato, preferentemente, grupos sulfato o carboxilato, y M es H o un catión, en especial, un catión de metal álcali, tal como Na^+.

En la Fórmula (XII) antes mencionada, además, n es un número de 0 a 25, m es un número de 0 a 35, y l es un número de 0 a 50, siempre que la suma de n+m+l sea 3 a 75, preferentemente, 3 a 50, y en donde, además, las unidades de $-(R^{28}O)-$, $-(R^{29}O)-$ y $-(R^{30}O)-$ se incorporan al tensioactivo en la secuencia que se muestra en la Fórmula (XII) con un alcance de al menos 80 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar. Será evidente para la persona del oficio de nivel medio en el campo de los alcoxilados que los niveles de alcoxilación n, m y l son promedios. También pueden ser números racionales.

En una forma de realización de la invención, los radicales R^{24} en los tensioactivos (XII) son radicales hidrocarbilo alifáticos lineales R^{24a} que tienen 12 a 22 átomos de carbono, en especial, radicales hidrocarbilo lineales, derivados de alcoholes grasos primarios. Los radicales derivados de alcoholes grasos tiene un número par de átomos de carbono y son frecuentemente mezclas de diversos radicales. Por ejemplo, puede haber una mezcla de un radical C_{16} y un radical C_{18}.

Los tensioactivos (XII) que tienen radicales R^{24a} alifáticos lineales pueden ser, por ejemplo, polialcoxisulfatos de alquilo de la fórmula general

$$R^{24a}\text{-}O\text{-}(R^{29}O)_m(R^{30}O)_lSO_3M \qquad \text{(XIIa)}$$

es decir, n = 0, R^{25} es un enlace simple, e Y es un grupo sulfato. En la Fórmula (XIIa), m es un número m de 0 a 15, y n es un número de 0 a 15, en donde la suma de m+l es 3 a 30. Preferentemente, m es 5 a 15, y n es 0,1 a 15, en donde la suma de m+l es 5,1 a 25. M es como se definió anteriormente.

Los tensioactivos (XII) que tienen radicales R^{24a} alifáticos lineales pueden ser, adicionalmente, polialcoxisulfatos de alquilo de la fórmula general

$$R^{24a}\text{-}O\text{-}(R^{28}O)_n(R^{29}O)_m(R^{30}O)_lSO_3M \qquad \text{(XIIb)}$$

es decir, R^{25} es un enlace simple, e Y es un grupo sulfato. En la Fórmula (XIIb), n es

un número de 3 a 15, m es un número m de 0 a 15, y n es un número de 0 a 25, en donde la suma de n+m+l es de 3 a 50, preferentemente, 3 a 35. Preferentemente, n es de 5 a 15, m es de 1 a 15, y l es de 1 a 25.

Los tensioactivos (XII) que tienen radicales R^{24a} alifáticos lineales pueden ser, adicionalmente, policarboxilatos de alquilo de la fórmula general

$$R^{24a}\text{-O-}(R^{29}O)_m(R^{30}O)_l\text{-}CH_2\text{-}CO_2M \qquad \text{(XIIc)}$$

es decir, n = 0, R^{25} es un grupo metileno -CH_2-, e Y es un grupo carboxilato. En la Fórmula (XIIc), m es un número de 0 a 15, y n es un número de 0 a 15, en donde la suma de m+l es 3 a 30. Preferentemente, m es 5 a 15, y n es 0,1 a 15, en donde la suma de m+l es 5,1 a 25. M es como se definió anteriormente.

En otra forma de realización de la invención, los radicales R^{24} en los tensioactivos (XII) son radicales hidrocarbilo alifáticos ramificados R^{24b} que tienen 10 a 36 átomos de carbono, preferentemente, 12 a 28 átomos de carbono. El nivel de ramificación medio de los radicales R^{24b} es, en general, de 0,1 a 3,5, preferentemente, 0,5 a 3.5, por ejemplo, 0,9 a 3. El término "nivel de ramificación" se define en la presente en una forma conocida en principio como el número de grupos metilo en el radical $R^{24''}$ menos 1. El nivel de ramificación medio es la media estadística de los niveles de ramificación de todos los radicales.

Los radicales R^{24b} alifáticos ramificados pueden ser radicales $R^{24b'}$ que se derivan de alcoholes de Guerbet. Los radicales derivados de alcoholes de Guerbet comprenden 2 radicales ramificados de la siguiente fórmula general: $C_{v+2}H_{2(v+2)+1}(C_vH_{2v+1})CH\text{-}CH_2$- (XIII), en donde v es un número de 3 a 18. Los alcoholes de Guerbet se pueden obtener mediante condensación de monoalcoholes en presencia de bases y forman un dímero, denominado alcohol de Guerbet, que tiene el doble de átomos de carbono. Además de los dímeros, los alcoholes de Guerbet también pueden obtener radicales de alcoholes monómeros y productos de mayor condensación.

Los tensioactivos que tienen radicales $R^{24b'}$ alifáticos ramificados derivados de alcoholes de Guerbet pueden ser, por ejemplo, polialcoxisulfatos de alquilo de la fórmula general

$$R^{24b'}\text{-O-}(R^{28}O)_n(R^{29}O)_m(R^{30}O)_lSO_3M \qquad \text{(XIId)}$$

es decir, R^{25} es un enlace simple, e Y es un grupo sulfato. En la Fórmula (XIId), n es un número de 3 a 15, m es un número m de 0 a 15, y n es un número de 0 a 25, en donde la suma de n+m+l es de 3 a 50, preferentemente, 3 a 35. Preferentemente, n es de 5 a 15, m es de 1 a 15, y l es de 1 a 25.

Los tensioactivos que tienen radicales $R^{24b'}$ alifáticos ramificados derivados de alcoholes de Guerbet pueden ser, adicionalmente, polialcoxicarboxilatos de alquilo de la fórmula general

$$R^{24b'}\text{-O-}(R^{28}O)_n(R^{29}O)_m(R^{30}O)_l\text{-}CH_2\text{-}CO_2M \quad \text{(XIIe)}$$

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

En una forma de realización, los radicales R^{24b} alifáticos ramificados son radicales $R^{24b''}$ que tienen ramificaciones predominantemente de metilo. Por ejemplo, los radicales pueden ser aquellos en donde 80 % de las ramificaciones son ramificaciones de metilo y tienen, preferentemente, un nivel de ramificación de 0,1 a 3,5.

Los tensioactivos que tienen radicales $R^{24b''}$ de este tipo pueden ser, por ejemplo, sulfatos de alquiléter de la fórmula general

$$R^{24b''}\text{-O-}(R^{29}O)_m(R^{30}O)_lSO_3M \quad \text{(XIIf)}$$

es decir, n = 0, R^{25} es un enlace simple, e Y es un grupo sulfato. En la Fórmula (XIIf), m es un número de 0 a 15, y n es un número de 0 a 15, en donde la suma de m+l es 3 a 30. Preferentemente, m es 5 a 15, y n es 0,1 a 15, en donde la suma de m+l es 5,1 a 25. M es como se definió anteriormente. Por ejemplo, $R^{24''}$ puede tener 16 a 17 átomos de carbono alifáticos.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son sulfatos de alquiléter de la fórmula general

$$R^{26}\text{-O-}CH_2CHR^{27}\text{-}(R^{29}O)_m(R^{30}O)_lSO_3M \quad \text{(XIV).}$$

En la Fórmula (XIV), m es un número de 0 a 35, y n es un número de 0 a 55, en

donde la suma de m+l es 3 a 60. Preferentemente, m es 5 a 15, y n es 0,1 a 15, en donde la suma de m+l es 5,1 a 25. R^{26} representa radicales hidrocarbilo alifáticos ramificados o lineales que comprenden de 4 a 22 átomos de carbono. R^{27} representa radicales hidrocarbilo alifáticos lineales que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son alquilarilsulfonatos, por ejemplo, alquilbencensulfonatos. Los ejemplos de tales tensioactivos incluyen dodecilbencensulfonato y hexadecilbencensulfonato.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son arilalquilsulfonatos, por ejemplo, fenilalquilsulfonatos. Los ejemplos de tales tensioactivos incluyen fenildodecilsulfonato.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son parafinsulfonatos, por ejemplo, parafinsulfonato secundario que comprende 14 a 17 átomos de carbono.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son olefinsulfonatos, por ejemplo α-olefinsulfonatos, preferentemente, olefinsulfonatos internos que tienen de 12 a 32 átomos de carbono. Los olefinsulfonatos se obtienen en una forma conocida en principio mediante la sulfonación de las olefinas correspondientes. Se prefieren olefinsulfonatos internos que tienen de 12 a 28 átomos de carbono, por ejemplo, $C_{15/18}$-olefinsulfonatos internos, $C_{19/23}$-olefinsulfonatos internos, $C_{20/24}$-olefinsulfonatos internos o $C_{24/28}$-olefinsulfonatos internos.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son poliglucósidos de alquilo, en donde la porción alquilo comprende de 8 a 18 átomos de carbono alifático.

En otra forma de realización de la invención, los tensioactivos son etoxilados de alquilo, en donde la porción alquilo comprende de 8 a 36 átomos de carbono alifáticos, y el tensioactivo tiene un nivel de etoxilación de 8 a 39.

Con respecto a detalles adicionales del proceso y de las formulaciones acuosas que se usan, se hace referencia a la descripción anterior. Las formulaciones que se usan para la inyección de álcali-polímero-tensioactivo pueden ser las formulaciones descritas anteriormente, que incluyen las formas de realización preferidas, siempre que la formulación comprenda adicionalmente al menos una base y al menos un tensioactivo, preferentemente, los tensioactivos recién descritos y tenga el pH descrito anteriormente.

En una forma de realización de la invención, la formulación utilizada para la inyección de álcali-polímero-tensioactivo comprende adicionalmente al menos un

agente formador de complejos. De esta manera, es ventajosamente posible prevenir la precipitación no deseada de sales poco solubles, en especial, sales de Ca y Mg, cuando la formulación acuosa alcalina entra en contacto con los iones de metal correspondientes y/o se usan las formulaciones acuosas para el proceso que comprenden las sales. La cantidad de agentes formadores de complejos se selecciona por la persona del oficio de nivel medio. Por ejemplo, puede ser de 0,1 a 4 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes de la formulación acuosa.

Proceso combinado

El proceso de acuerdo con la invención se puede combinar, por supuesto, con otras etapas del proceso.

En una forma de realización, el proceso se puede combinar con inyección de agua. En la inyección de agua, el agua se inyecta en el depósito de petróleo mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. El agua puede ser agua dulce o agua salina, por ejemplo, agua de mar o agua de depósito. Después de la inyección de agua, se puede usar el proceso de acuerdo con la invención para la inyección de polímero.

En otra forma de realización, el proceso también se puede combinar con inyección de tensioactivo. En la inyección de tensioactivo, una solución acuosa de tensioactivo se inyecta en el depósito de petróleo mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. El agua puede ser agua dulce o agua salina, tal como agua de mar o agua de depósito. Los tensioactivos pueden ser los tensioactivos antes mencionados, que incluyen los tensioactivos preferidos descritos. La solución acuosa de tensioactivo también puede comprender adicionalmente una base. Tal técnica se denomina inyección de álcali-tensioactivo. Las secuencias posibles del proceso son inyección de agua →inyección de tensioactivo →inyección de polímero o inyección de agua →inyección de álcali-tensioactivo →inyección de polímero.

Por supuesto, el proceso de acuerdo con la invención también se puede usar varias veces uno tras otro con diversas formulaciones acuosas. Por ejemplo, es posible aumentar la concentración del polímero en las formulaciones en etapas. Una combinación adicional puede comprender, como la primera etapa, una inyección de álcali-tensioactivo, y luego una inyección de polímero sin tensioactivo y álcali como la segunda etapa.

Otra forma de realización comprende una inyección de álcali-polímero-tensioactivo como la primera etapa, y luego una inyección de polímero sin tensioactivo y álcali como la segunda etapa.

Otra forma de realización comprende una inyección de tensioactivo-polímero como la primera etapa, y luego una inyección de polímero sin tensioactivo como la segunda etapa.

En cada una de las últimas combinaciones, las formulaciones acuosas que tienen mayor salinidad se pueden usar en la primera etapa en lugar de en la segunda etapa. De manera alternativa, ambas etapas también se pueden realizar con agua de igual salinidad.

Otra forma de realización comprende el bombeo de la solución acuosa de polímero en presencia de, o alternativamente con, gases (por ejemplo, nitrógeno, metano, etano, propano, butano o dióxido de carbono). Este proceso se puede realizar opcionalmente en presencia de tensioactivos.

Ventajas de la invención

Los copolímeros de asociación hidrófoba conocidos en el arte previo, por ejemplo, de WO 2010/133527 A2, WO 2012/069477 A1 o WO 2012/069478 A1 tienen la estructura H_2C=CH-R-O-$(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$, en donde EO representa grupos etoxi, AO representa grupos alcoxi que tienen al menos 4 átomos de carbono, R representa un grupo de enlace, y R' representa H o un radical hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, lo que significa que tiene un grupo terminal hidrófobo.

Los copolímeros (P) de la invención que tienen los macromonómeros (B) comprenden macromonómeros (B2) que además tienen un grupo hidrófobo terminal, y también macromonómeros (B1) que tienen adicionalmente un grupo terminal corto hidrófilo. Sorprendentemente, el grupo terminal corto hidrófilo no afecta la asociación de la solución acuosa, pero por el contrario, da realmente como resultado una mejora en las propiedades del copolímero.

Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con WO 2012/069477 A1 tienen los macromonómeros H_2C=CH-R-O-$(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ tienen un perfil de viscosidad característico como una función de temperatura. Las Figuras 1a y 1b muestran la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas de varios copolímeros en la temperatura, específicamente, la viscosidad de dos copolímeros comerciales, no asociativos, a saber un copolímero de alrededor de 50 % en peso de acrilamida y alrededor de 50 % en peso de ATBS de sodio (copolímero V3) (ATBS =

sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfonico), un copolímero de 75 % molar de acrilamida y 25 % molar de acrilato de sodio (copolímero V4), y adicionalmente, de un copolímero asociativo de alrededor de 50% en peso de acrilamida, alrededor de 48 % en peso de ATBS de sodio y 2 % en peso de dicho macromonómero (copolímero V1). En el caso de dos copolímeros no asociativos disponibles en el comercio, la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura. En el caso del copolímero asociativo, la viscosidad de las soluciones acuosas aumenta notablemente en principio, pasa por su máximo a alrededor de 60 °C y luego vuelve a disminuir.

Por lo tanto, las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con WO 2012/069477 A1 tienen una eficacia de viscosidad particularmente alta en la región de 60 °C.

En el caso de las soluciones acuosas de los copolímeros (P) de la invención, la viscosidad de las soluciones con una temperatura cada vez mayor que aumenta en principio hasta un máximo de alrededor de 60 °C, como en el caso de los copolímeros de WO 2012/069477 A1. A medida que la temperatura aumenta más, la viscosidad sorprendentemente, de acuerdo con el copolímero y la salinidad, al menos no disminuye tan significativamente o aún permanece más o menos constante hasta 90 °C.

Por lo tanto, los copolímeros (P) de la invención tienen, a temperaturas por encima de 60 °C, una mejor eficacia de viscosidad que los copolímeros conocidos en el arte previo y permiten una inyección de polímero más económicamente viable aún a temperaturas de depósito más altas.

Los siguientes ejemplos tienen por objeto ilustrar la invención en detalle:

Preparación de macromonómeros (B):

Abreviaturas

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

Macromonómero 1:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 de EO, luego 16 de BuO, y luego 3,5 de EO

Mezcla de

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{5.8}]-H$ (B1) aprox. 60 % molar

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}-H$ (B2) aprox. 40 % molar

Método de preparación

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,39 g de solución de NaOH al 50 % (0,030 mol de NaOH, 1,19 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,6 bar absoluto. Se midieron 59,7 g (1,358 mol) de EO a 127 °C; p_{max} fue de 3,9 bar absoluto. Se esperó para establecer una presión constante, lo que tomó 30 min, luego el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. Se midieron 625,5 g (8,688 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Se realizó una descompresión intermedia debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de BuO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que

la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de BuO se continuó. P_{max} aún era 3,1 bar (primera descompresión después de 610 g de BuO, tiempo de medición total para BuO 8 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición medida de BuO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 8 h más y luego se calentó hasta 135 °C. El recipiente se descomprimió a 1,6 bar absoluto. A continuación, se midieron 83,6 g (1,901 mol) de EO (óxido de etileno) a 135°C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Después de que la adición medida de EO terminó, la mezcla reaccionó durante 4 h más. La mezcla de enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C y luego se drenaron hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE – 24,5 de EO – 16 de BuO – 3,5 de EO.

Determinación de las cantidades de los macromonómeros B1 y B2:

Los macromonómeros (B1) tienen un grupo OH terminal secundario, mientras que los macromonómeros (B2) tienen un grupo OH terminal primario. Por lo tanto, se pueden distinguir mediante un análisis a través de 1H NMR en $CDCl_3$ en presencia del reactivo de desplazamiento TAI (isocianato de tricloroacetilo), y la relación de (B1) a (B2) se puede determinar de manera cuantitativa.

Debido a que el grupo enoléter en productos a base de HBVE es sensible al ácido, se puede hidrolizar en condiciones de prueba y forma alcoholes primarios, que pueden distorsionar el resultado de la prueba, la relación de los monómeros B1 y B2 se determinó mediante la realización de un experimento con butildiglicol (BDG, H_3C-$(CH_2)_3$-O-CH_2CH_2O-CH_2-CH_2OH), que es más estable a la hidrólisis ácida, en lugar de HBVE.

Para la determinación, BDG se alcoxiló en principio con 3 equivalentes de BuO, y luego 3,5 equivalentes de EO, en las condiciones antes mencionadas. El intermediario BDG – 3 BuO tenía exclusivamente grupos OH terminal secundarios. Después de la alcoxilación con 3,5 de EO, se encontraron 40 % molar de alcohol secundario y 60 % molar de alcohol primario, y también una porción de intermediarios BDG – 3 BuO no se etoxilaron en absoluto. En consecuencia, los intermediarios que se habían etoxilado comprenden más de 3,5 equivalentes de EO. Este resultado se

puede explicar de la siguiente manera: la primera molécula de EO reacciona con el alcohol secundario estéricamente congestionado y forma un alcohol primario estéricamente menos congestionado y, por ende, más reactivo. La siguiente molécula de EO reacciona, preferentemente, con el grupo alcohol primario ya formado y no con el grupo alcohol secundario.

Determinación de cantidades residuales de óxido de butileno

El valor de c se determinó mediante la determinación del contenido residual de óxido de butileno en cada mezcla de reacción después de la finalización de la butoxilación (es decir, HBVE → 24,5 de EO → 16 de BuO) y después de la finalización de la segunda etoxilación (es decir, HBVE → 24,5 de EO → 16 de BuO → 3,5 de EO).

En el caso de HBVE → 24,5 de EO →16 de BuO, el método se realizó hacia el final de la adición medida de BuO, que incluye la reacción adicional durante 8 h, y se omitió la posterior etoxilación. El lote se pesó, luego se aplicó vacío (<10 mbar) a 100 °C durante 2 h, y el lote se volvió a pesar. Se retiraron alrededor de 6000 ppm del componente volátil, que se identificó mediante el espacio de cabeza de GC como 1,2-óxido de butileno.

En el caso de HBVE → 24,5 de EO → 16 de BuO → 3,5 de EO, el lote se pesó de manera análoga después de la última etoxilación, que incluye el tiempo de reacción adicional, luego se aplicó vacío (<10 mbar) a 100 °C durante 2 h, y el lote se volvió a pesar. Se retiraron alrededor de 1500 ppm del componente volátil, que se identificó mediante el espacio de cabeza de GC como 1,2-óxido de butileno.

Por lo tanto, se incorporaron alrededor de 4500 ppm de BuO en el macromonómero durante la etoxilación final, y entonces los bloques de EO terminal de los macromonómeros B1 comprendían cantidades pequeñas de BuO. De las cantidades, se calculó un valor de c de alrededor de 0,3.

Macromonómero 1a:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 de EO, luego 16 de BuO, y luego 3,5 de EO

El procedimiento fue el mismo que para el macromonómero 1, excepto que la butoxilación y la etoxilación se realizaron a una presión de hasta 6 bar.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH),

correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 568,6 g (0,525 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,31 g de solución de NaOH al 50 % (0,029 mol de NaOH, 1,16 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 3 bar absoluto. Se midieron 57,7 g (1,311 mol) de EO a 127 °C; p_{max} fue de 6 bar absoluto. Se esperó para establecer una presión constante, lo que tomó 30 min, luego el recipiente se descomprimió a 4,0 bar absoluto. Se midieron 604,2 g (8,392 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C; p_{max} fue de 6 bar absoluto. Se realizó una descompresión intermedia debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de BuO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 4,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de BuO se continuó. P_{max} aún era 6 bar (primera descompresión después de 505 g de BuO, tiempo de medición total para BuO 11 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición que se midió de BuO terminó, la mezcla se hizo reaccionar a 127 °C durante 6 h más. El recipiente se descomprimió a 4 bar absoluto. A continuación, se midieron 80,8 g (1,836 mol) de EO (óxido de etileno) a 127°C; p_{max} fue de 6 bar absoluto. Después de que la medición

que se midió de EO terminó, la mezcla se hizo reaccionar durante 4 h más. La mezcla se enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuviera por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Se retiraron alrededor de 1400 ppm de componentes volátiles. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C, y luego se drenaron hasta que la presión estuviera por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE – 24,5 de EO – 16 de BuO – 3,5 de EO.

Macromonómero 1b:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 de EO, luego 16 de BuO, y luego 3,5 de EO

El procedimiento fue el mismo que para el macromonómero 1, excepto que la butoxilación se realizó a una presión de 0,3 hasta 2 bar.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 568,6 g (0,525 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se

agregaron 2,31 g de solución de NaOH al 50 % (0,029 mol de NaOH, 1,16 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 3 bar absoluto. Se midieron 57,7 g (1,311 mol) de EO a 127 °C; p_{max} fue de 6 bar absoluto. Se esperó para establecer una presión constante, lo que tomó 30 min, luego el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. Se aplicó vacío, y la presión disminuyó a 0,3 bar absoluto. Se midieron 604,2 g (8,392 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C; p_{max} fue de 2 bar absoluto. No se necesitó descompresión intermedia debido al aumento en el nivel de llenado (la adición que se midió de BuO duró alrededor de 14 h). Después de que la adición que se midió de BuO terminó, la mezcla se hizo reaccionar a 127 °C durante 5 h más. Se inyectó N_2, y se estableció una presión de 3 bar absoluto. A continuación, se midieron 80,8 g (1,836 mol) de EO (óxido de etileno) a 127°C; p_{max} fue de 6 bar absoluto. Después de que la medición que se midió de EO terminó, la mezcla se hizo reaccionar durante 4 h más. La mezcla se enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuviera por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Se retiraron alrededor de 1400 ppm de componentes volátiles. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C, y luego se drenaron hasta que la presión estuviera por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE – 24,5 de EO – 16 de BuO – 3,5 de EO.

Macromonómero 2:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 de EO, luego 16 de BuO, y luego 5 de EO

Mezcla de

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{7.7}]\text{-}H$	aprox. 65 % molar
$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}\text{-}H$	aprox. 35 % molar

Método de preparación

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente

con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145 a 150°C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 566,4 g (0,522 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,30 g de solución de NaOH al 50 % (0,029 mol de NaOH, 1,15 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,1 bar absoluto. Se midieron 57,5 g (1,306 mol) de EO a 127 °C; p_{max} fue de 3,9 bar absoluto. Se esperó para establecer una presión constante, lo que tomó 30 min, luego el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. Se midieron 601,7 g (8,357 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Se realizó una descompresión intermedia debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de BuO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de BuO se continuó. P_{max} aún era 3,1 bar (primera descompresión después de 450 g de BuO, tiempo de medición total para BuO 8 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición medida de BuO se

detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 8 h más y luego se calentó hasta 135 °C. El recipiente se descomprimió a 1,6 bar absoluto. A continuación, se midieron 114,9 g (2,612 mol) de EO (óxido de etileno) a 135°C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Después de que la adición medida de EO terminó, la mezcla reaccionó durante 5 h más. La mezcla de enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C y luego se drenaron hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE – 24,5 de EO – 16 de BuO – 5 de EO.

Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 y el valor de c se determinaron de manera análoga al procedimiento para el macromonómero 1. Por lo tanto, después de la butoxilación HBVE → 24,5 EO →16 BuO, se encontraron alrededor de 6000 ppm de componentes volátiles, que se identificaron como 1,2-óxido de buteno. Después de la adición de 5 eq de EO, la proporción de componentes volátiles disminuyó a alrededor de 1200 ppm. De esto, se calculó un valor para c de alrededor de 0,3.

Macromonómero 3:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, y luego 10 PeO, y luego 2,5 EO

Mezcla de

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{22}(PeO)_{9.7}[(PeO)_{0.2}(EO)_{5.5}]$-H	aprox. 45 % molar
H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{22}(PeO)_{9.7}$H	aprox. 55 % molar

Método de preparación

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2

(nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 713,6 g (0,658 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,89 g de solución de NaOH al 50 % (0,036 mol de NaOH, 1,45 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,1 bar absoluto. Se midieron 566,1 g (6,583 mol) de PeO (óxido de penteno) a 127 °C; p_{max} fue de 2,1 bar absoluto. Se realizó una descompresión intermedia debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de PeO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de PeO se continuó. P_{max} aún era 2,1 bar (primera descompresión después de 310 g de PeO, tiempo de medición total para PeO 6,5 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición medida de PeO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 2 h más y luego se calentó a 135 °C. El recipiente se descomprimió a 1,6 bar absoluto. A continuación, se midieron 72,4 g (1,646 mol) de EO (óxido de etileno) a 135°C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Después de que la adición medida de EO terminó, la mezcla reaccionó durante 5 h más. La mezcla de enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C y luego se drenaron hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a

80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE → 22 de EO → 10 de PeO →2,5 de EO.

Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 y el valor de c se determinaron de manera análoga al procedimiento para el macromonómero 1. Por lo tanto, en el caso de HBVE → 22 de EO → 10 de PeO, se encontraron alrededor de 12 000 ppm de componentes volátiles, que se identificaron como 1,2-óxido de penteno. Después de la adición de 2,5 eq de EO, la proporción de componentes volátiles disminuyó a alrededor de 9000 ppm. De esto, se calculó un valor para c de alrededor de 0,2.

Macromonómero 4:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, y luego 10 PeO, y luego 9 EO

Mezcla de

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}[(PeO)_{0.1}(EO)_{12}]\text{-}H$	aprox. 75 % molar
$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}\text{-}H$	aprox. 25 % molar

Método de preparación

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 611,5 g (0,564 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,48 g de solución de NaOH al 50 % (0,031 mol de NaOH, 1,24 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,1 bar absoluto. Se midieron 485,1 g (5,641 mol) de PeO (óxido de penteno) a 127 °C; p_{max} fue de 2,1 bar absoluto. Se realizó una descompresión intermedia debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de PeO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de PeO se continuó. P_{max} aún era 2,1 bar (primera descompresión después de 360 g de PeO, tiempo de medición total para PeO 9 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición medida de PeO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 9 h más y luego se calentó a 135 °C. El recipiente se descomprimió a 1,6 bar absoluto. A continuación, se midieron 223,4 g (5,077 mol) de EO (óxido de etileno) a 135°C; p_{max} fue de 3,1 bar absoluto. Después de que la adición medida de EO terminó, la mezcla reaccionó durante 5 h más. La mezcla de enfrió a 100 °C, y el óxido residual se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C y luego se drenaron hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura de HBVE – 22 de EO – 10 de PeO – 9 de EO.

Las cantidades de los macromonómeros B1 y B2 y el valor de c se determinaron de manera análoga al procedimiento para el macromonómero 1. Por lo tanto, en el caso de HBVE – 22 de EO – 10 de PeO, se encontraron alrededor de 12 000 ppm de componentes volátiles, que se identificaron como 1,2-óxido de penteno. Después de la adición de 9 eq de EO, la proporción de componentes volátiles disminuyó a alrededor de 6000 ppm. De esto, se calculó un valor para c de alrededor

de 0,1.

Macromonómero V1:

Alcoxilación de HBVE con 22 EO, y luego 10 PeO

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{22}(PeO)_{9.7}$-H 100 %

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH.

El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2.

El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 744,5 g (0,6868 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 5,33 g de solución al 32 % de NaOMe (metóxido de sodio) (0,0316 mol de NaOMe, 1,71 g de NaOMe) en metanol, se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el metanol.

El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,1 bar absoluto. Se midieron 590,6 g (6,868 mol) de PeO a 127 °C; p_{max} fue de 2,1 bar absoluto. Una

descompresión intermedia se tornó necesaria debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de PeO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de PeO se continuó. P_{max} aún era 2,1 bar (primera descompresión después de alrededor de 400 g de PeO, tiempo de medición total para PeO 7 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición medida de PeO terminó, la mezcla se hizo reaccionar adicionalmente a presión constante o durante 3 h. La mezcla se enfrió a 110 °C, y el óxido residual se retiró a presión reducida hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 60 min. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 110 °C y luego se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 60 min. Por lo tanto, para HBVE – 22 de EO – 10 de PeO, se encontró un total de alrededor de 12 000 ppm de las fracciones volátiles, que se identificaron como 1,2-óxido de penteno y se retiró. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2.

El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura.

Macromonómero V2:

Alcoxilación de HBVE con 24,5 EO, y luego 16 de BuO

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}-H$ 100 %

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 135,3 g (1,16 mol) de hidroxibutilviniléter (HBVE) (que se estabilizó con 100 ppm de hidróxido de potasio (KOH)), y el agitador se encendió. Se hicieron correr 1,06 g de solución de metóxido de potasio (KOMe) (32 % de KOMe en metanol (MeOH), correspondiente a 0,0048 mol de potasio), y el recipiente agitado se evacuó a una presión de 10-20 mbar, que se calentó a 65 °C y se operó a 65 °C y a una presión de 10-20 mbar durante 70 min. Se destiló MeOH. El recipiente se purgó tres veces con N_2 (nitrógeno). A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), y el recipiente se calentó a 120 °C. Se descomprimió a 1 bar absoluto y se midieron 1126 g (25,6 mol) de óxido de etileno (EO) hasta p_{max} 3,9 bar absoluto y T_{max} 150 °C. Después de que se midieron 300 g de EO, la adición medida se detuvo (alrededor de 3 h después de comenzar), y el recipiente se mantuvo durante 30 min y se descomprimió a 1,3 bar absoluto. A continuación, se medió el resto de EO. La adición medida de EO que incluye la

descompresión persistió durante un total de 10 h.

La mezcla se agitó a una presión constante de alrededor de 145-150 °C (1 h), se enfrió a 100 °C y se liberó de los calentadores a una presión de menos de 10 mbar durante 1 h. El material se colocó a 80 °C en N_2. El análisis (número OH, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la estructura HBVE – 22 EO.

Un autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 588,6 g (0,543 mol) de HBVE-22 EO, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,39 g de solución de NaOH al 50 % (0,030 mol de NaOH, 1,19 g de NaOH), se aplicó un vacío de <10 mbar, y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 80 min para destilar el agua. El recipiente se purgó tres veces con N_2. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar posibles filtraciones, la presión se calibró a 0,5 bar (1,5 bar absoluto), el recipiente se calentó a 127 °C, y luego la presión se ajustó a 1,6 bar absoluto. Se midieron 59,7 g (1,358 mol) de EO a 127 °C; p_{max} fue de 3,9 bar absoluto. Se esperó para establecer una presión constante, lo que tomó 30 min, luego el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. Se midieron 625,5 g (8,688 mol) de BuO (óxido de butileno) a 127 °C; p_{max} fue de 2,1 bar absoluto. Se realizaron tres descompresiones intermediarias debido a un aumento en el nivel de llenado. La adición medida de BuO se detuvo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, y el recipiente se descomprimió a 1,0 bar absoluto. A continuación, la adición medida de BuO se continuó. P_{max} aún era 3,1 bar (primera descompresión después de alrededor de 300 g de BuO, segunda descompresión después de alrededor de 500 g de BuO, tiempo de medición total para BuO de alrededor de 24 h que incluye una pausa para descompresión). Después de que la adición que se midió de BuO terminó, la mezcla se hizo reaccionar durante 4 h más. La mezcla se enfrió a 100 °C y se descomprimió a 1 bar absoluto. El óxido residual se drenó hasta que la presión estuvo por debajo de 10 mbar durante al menos 2 h. Luego, se agregaron 0,5 % de agua a 120 °C, y luego se drenaron hasta que la presión estaba por debajo de 10 mbar durante al menos 10 min. El vacío se rompió con N_2, y se agregaron 100 ppm de BHT. El suministro se realizó a 80 °C en N_2. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H NMR en $CDCl_3$, 1H NMR en MeOD) confirmó la composición media de HBVE – 24,5 de EO – 16 de BuO.

En el caso de después de la butoxilación HBVE → 24,5 de EO →16 de BuO, se encontraron alrededor de 6000 ppm de componentes volátiles, que se identificaron como 1,2-óxido de buteno. Estos se retiraron, y entonces HBVE – 24,5 de EO – 15,8 de BuO estaba presente finalmente.

Macromonómero V3:

Alcoxilación de HBVE con 22 de EO, y luego 12 de PeO

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{12}-H$ 100%

Se siguió el procedimiento para el macromonómero V1, excepto que se usó una cantidad diferente de PeO.

Preparación de los copolímeros (P):

Los copolímeros se prepararon mediante polimerización por gel adiabático en solución acuosa.

Copolímero 1:

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

Macromonómero 1:

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{5.8}]-H$ (B1) aprox. 60 % molar

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}-H$ (B2) aprox. 40 % molar

Método de preparación:

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 146,5 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 105,8 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 2,8 g de macromonómeros 2, 138,2 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g de tensioactivo no iónico $iC_{13}-(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con solución de ácido sulfúrico al 20 % o 2 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 37 % en peso (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización se inició con 1,6 ml de una solución acuosa al

10 % del iniciador azo hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 % . Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80 °C a 90 °C en alrededor de 25 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de la polimerización, el gel se enfrió a alrededor de 50 °C, y el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron a un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero 2:

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

Macromonómero 2:

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}\,[(BuO)_{0.3}\,(EO)_{7.7}]\text{-}H$ aprox. 65 % molar

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}\text{-}H$ aprox. 35 % molar

Método de preparación:

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 146,5 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 105 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 2,8 g de macromonómeros 2, 138,2 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g de tensioactivo no iónico $iC_{13}\text{-}(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con solución de hidróxido de sodio al 20 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azo hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-

50), 0,12 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80-90 °C en alrededor de 25 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriar a alrededor de 50 °C, el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron a un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero 3:

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

Macromonómero 3:

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}[(PeO)_{0.2}(EO)_{5.5}]\text{-}H$ aprox. 45 % molar

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}H$ aprox. 55 % molar

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 146,5 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 105 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 2,8 g de macromonómero 3, 137,4 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g de tensioactivo no iónico $iC_{13}\text{-}(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con solución de hidróxido de sodio al 20 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azo hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80-90 °C en alrededor de 25 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriar a alrededor de 50°C, el bloque de gel se desmenuzó con la

ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero 4:

Copolímero de 69 % en peso de acrilamida, 30 % en peso de acrilato de sodio y 1 % en peso de macromonómero 1

Macromonómero 1:

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{5.8}]\text{-}H$ (B1) aprox. 60 % molar

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}\text{-}H$ (B2) aprox. 40 % molar

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 101,8 g de una solución acuosa de acrilato de sodio al 35 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 119,1 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 1,2 g de macromonómero 1, 163,3 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 4 g de una solución al 4 % de 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (disuelto en solución de hidróxido de sodio al 5 %) 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 1,2 g de tensioactivo no iónico $iC_{13}\text{-}(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6,75 con una solución de hidróxido de sodio al 5 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 30 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 4 g de una solución metanólica al 4 % del iniciador azo 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 0,16 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,16 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80 °C-90 °C en 40-50 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriarse, el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que

se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero 5:

Copolímero de 69 % en peso de acrilamida, 30 % en peso de acrilato de sodio y 1 % en peso de macromonómero 4

Macromonómero 4:

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}[(PeO)_{0.1}(EO)_{12}]\text{-}H$ aprox. 75 % molar

$H_2C=CH\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}(EO)_{22}(PeO)_{9.7}\text{-}H$ aprox. 25 % molar

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 101,8 g de una solución acuosa de acrilato de sodio al 35 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 111,6 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 1,2 g de macromonómero 4, 163,3 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 4 g de una solución al 4 % de 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (disuelto en solución de hidróxido de sodio al 5 %) 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 1,2 g de tensioactivo no iónico $iC_{13}\text{-}(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6,75 con una solución de hidróxido de sodio al 5 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 30 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. Posteriormente, la solución de reacción se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 4 g de una solución metanólica al 4 % del iniciador azo 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 0,16 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80 °C-90 °C en 40-50 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriarse, el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero 6:

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

Macromonómero 1:

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{5.8}]$-H (B1) aprox. 60 % molar

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}$-H (B2) aprox. 40 % molar

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 140 g de agua destilada, y se agregaron 231,27 g de acrilamida (solución al 50 %), 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning), 4 g de una solución al 4 % de 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (disuelto en solución de hidróxido de sodio al 5 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica, 1,2 g de tensioactivo no iónico iC_{13}-$(EO)_{15}$H y 2,36 g del macromonómero 1.

Después de ajustar a pH 6 con una solución de ácido sulfúrico al 20 % o 2 % y agregar el resto del agua (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida para ajustar a un contenido de monómero del 30 %), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización se inició con 4,0 ml de una solución de AIBN en metanol al 4 %, 0,48 g de una solución de peroxodisulfato de amonio al 1 % y 0,80 g de una solución de sulfato de hierro y amonio al 1 %. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de la polimerización, el gel se enfrió a alrededor de 50 °C, y el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

Copolímero 7:

Copolímero de 56 % en peso de acrilamida, 29,7 % en peso de acrilato de sodio, 12,3 % en peso de Na-ATBS y 2 % en peso de macromonómero 1

Macromonómero 1:

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}[(BuO)_{0.3}(EO)_{5.8}]$-H (B1) aprox. 60 % molar

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}$-H (B2) aprox. 40 %

molar

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 90 g de agua destilada, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 50,64 g de una solución de acrilato de sodio (35 % en agua), 86,24 g de una solución de ATBS sódica (50 % en agua), 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning), 155,53 g de acrilamida (solución al 52 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica, 3,14 g de macromonómero 1 y 3 g de tensioactivo no iónico iC_{13}-$(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con una solución de ácido sulfúrico al 20 % o 2 % y agregar el resto del agua (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida para ajustar a un contenido de monómero del 37 %), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 30 minutos, y la polimerización se inició con 2,4 ml de una solución al 10 % de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) en agua, 0,12 g de una solución de TBHP al 1 % y 0,24 g de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de la polimerización, el gel se enfrió a alrededor de 50 °C, y el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

Copolímero V1:

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

Macromonómero V1:

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{22}(PeO)_{9.7}$-H 100 %

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 146,5 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 105 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 2,8 g de macromonómero V1, 137,4 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 1,2 g de una solución acuosa al

5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g de tensioactivo no iónico iC_{13}-$(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con solución de hidróxido de sodio al 20 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azo hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80-90 °C en alrededor de 25 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriar a alrededor de 50°C, el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero V2:

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

Macromonómero V2:

H_2C=CH-O-$(CH_2)_4$-O-$(EO)_{24.5}(BuO)_{15.8}$-H 100 %

Se cargaron inicialmente un balde plástico con agitador magnético, un medidor de pH y un termómetro con 146,5 g de una solución acuosa de Na-ATBS al 50 %, y luego se agregaron los siguientes elementos de manera sucesiva: 105 g de agua destilada, 0,4 g de un removedor de espuma a base de silicona disponible en el comercio (emulsión antiespumante RD de Dow Corning®), 2,8 g de macromonómero V1, 137,4 g de acrilamida (solución en agua al 50 %), 1,2 g de una solución acuosa al 5 % de ácido dietilentriaminpentaacético, sal pentasódica y 3,0 g de tensioactivo no iónico iC_{13}-$(EO)_{15}H$.

Después de ajustar a pH 6 con solución de hidróxido de sodio al 20 % y agregar el resto del agua para obtener la concentración de monómero deseada de 37 % (cantidad total de agua menos la cantidad de agua ya agregada, menos la cantidad

de ácido requerida), la solución monomérica se ajustó a la temperatura de inicio de 4 °C. La solución se transfirió a un matraz Thermos, se insertó el sensor de temperatura para el registro de la temperatura, el matraz se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y la polimerización se inició con 1,6 ml de una solución acuosa al 10 % del iniciador azo hidrosoluble diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (Wako V-50), 0,12 ml de una solución de t-BHPO al 1 % y 0,24 ml de una solución de sulfito de sodio al 1 %. Con el inicio de la polimerización, la temperatura aumentó a 80-90 °C en alrededor de 25 min. Se obtuvo un gel polimérico sólido.

Luego de enfriar a alrededor de 50°C, el bloque de gel se desmenuzó con la ayuda de una picadora de carne. Los gránulos de gel obtenidos se secaron en una secadora de lecho fluidizado a 55 °C durante dos horas. Esto produjo gránulos blancos duros que se convirtieron en un estado pulverulento mediante un molino centrífugo.

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

Copolímero V3:

El copolímero disponible en el comercio para para la inyección de polímero, de alrededor del 50 % en peso de acrilamida y alrededor del 50 % en peso del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, con un peso molecular promedio M_w de alrededor de 8 a $13*10^6$ g/mol.

Copolímero V4:

El copolímero disponible en el comercio para la inyección de polímero, de alrededor del 75 % molar de acrilamida y alrededor del 25 % molar de unidades de acrilato de sodio, con un peso molecular promedio M_w de alrededor de 20 000 000 g/mol.

Copolímero V5:

Copolímero de 69 % en peso de acrilamida, 30 % en peso de acrilato de sodio y 1 % en peso de macromonómero V3

Macromonómero V3:

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{12}-H$ 100 %

El procedimiento fue el mismo que el usado para el copolímero 5, con la excepción de que se usó el macromonómero V3 en lugar del macromonómero 4.

Pruebas de rendimiento:

Mediciones de la viscosidad

Las mediciones de la viscosidad se realizaron con un viscosímetro Haake RS 80 a una velocidad de cizallamiento de 7 s^{-1}.

Para las mediciones de la viscosidad se usaron las soluciones acuosas de los polímeros. Los polímeros se disolvieron mediante los siguientes medios acuosos:

Agua corriente:

Salinidad total 123 mg/l

Agua de mar (sintética):

Salinidad total: alrededor de 35 000 mg/l

Na^+ 10 692 mg/l, K^+ 420 mg/l, Mg^{2+} 1295 mg/l, Ca^{2+} 422 mg/l, Cl^- 19 218 mg/l, HCO_3^- 145 mg/l, SO_4^{2-} 2697 mg/l

Relación de iones de metal álcali/iones de metal alcalinotérreo: 6.2

Agua de depósito (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 álcali/iones de metal alcalinotérreo: 2.9; agua de depósito con alto contenido de Ca^{2+}.

Se realizaron las siguientes pruebas:

Las soluciones de cada uno de los copolímeros de la invención y de los polímeros comparativos se formaron en agua corriente, agua de mar y agua de depósito, en distintas concentraciones dentro del rango de 500 ppm a 3000 ppm. En cada caso, la viscosidad se midió a distintas temperaturas.

Los resultados se muestran en las Figuras 1 a 7. Los polímeros evaluados en cada caso, el tipo de fase acuosa y la concentración de los polímeros usados se informan en las figuras.

Lista de figuras:

Figuras 1a, 1b:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones de los copolímeros V1 (50 % de AM, 48 % de Na-ATBS, 2 % de macromonómero V1), V3 (50 % de AM, 50 % de ATBS) y V4 (75 % molar de AM, 25 % molar de Na-acrilato)

	respecto de la temperatura
Figura 2a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero V2 (50 % de AM, 48 % de Na- ATBS, 2 % de macromonómero V2) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 2b, 2c, 2d:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero V2 respecto de la temperatura.
Figura 3a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 1 (50 % de AM, 48 % de Na-ATBS, 2 % de macromonómero 1) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 3b, 3c, 3d:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero 1 respecto de la temperatura.
Figura 4a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 2 (50 % de AM, 48 % de Na-ATBS, 2 % de macromonómero 2) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 4b, 4c, 4d:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero 2 respecto de la temperatura.
Figura 5a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 3 (50 % de AM, 48 % de Na-ATBS, 2 % de macromonómero 3) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 5b, 5c, 5d:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero 3 respecto de la temperatura.
Figura 6a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 4 (69 % de AM, 30 % de Na-acrilato, 1 % de macromonómero 1) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 6b, 6c:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero 4 respecto de la temperatura.
Figura 7a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 5 (69 % de AM, 30 % de Na-acrilato, 1 % de macromonómero 4) de concentración variada a 60 °C.
Figuras 7b, 7c:	Dependencia de la viscosidad de las soluciones del copolímero 5 respecto de la temperatura.
Figura 8a:	Viscosidad de las soluciones del copolímero 6 (98 % de AM, 2 % de macromonómero 1) de concentraciones variadas a 60 °C.

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

Comentarios acerca de los experimentos:

Las Figuras 1a y 1b muestran la dependencia de la viscosidad de las soluciones acuosas de copolímeros diferentes respecto de la temperatura, en particular, la viscosidad de dos copolímeros no asociativos disponibles en el comercio (copolímeros V3 y V4), y además de un copolímero asociativo (copolímero V1) que tiene el macromonómero V1. En el caso de dos copolímeros no asociativos disponibles en el comercio, la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura. En el caso del copolímero asociativo, la viscosidad de las soluciones acuosas aumenta significativamente en principio, pasa por su máximo a alrededor de 60 °C y luego vuelve a disminuir.

Las Figuras 2a a 2d muestran la dependencia de la viscosidad de las soluciones acuosas del copolímero V2, como una función de temperatura o de concentración. El copolímero V2 no comprende la mezcla de la invención de los macromonómeros (B1) y (B2), solo incluye el macromonómero (B2) que no tiene un grupo terminal-[-$(R^4O)_c(R^5O)_{d(1+x)}$]-H. El perfil de viscosidad como una función de

temperatura es similar a la del copolímero V1, es decir, la viscosidad alcanza un máximo de alrededor de 60 °C y luego vuelve a disminuir.

Las Figuras 3a a 3d muestran la dependencia de la viscosidad de las soluciones acuosas del copolímero de la invención 1 que tienen grupos sulfo (50 % en peso de acrilamida, 48 % en peso de ATBS, 2 % en peso de macromonómero) como una función de temperatura o de concentración. La viscosidad medida en agua corriente aumenta de forma continua de 30 °C a 90 °C, y no se registra disminución. En el caso de agua de mar, la viscosidad disminuye nuevamente de manera no significativa, si es que se reduce, luego de alcanzar el máximo a alrededor de 50 °C, lo que significa que permanece más o menos constante a 90 °C. En agua de depósito, la viscosidad disminuye luego de alcanzar el máximo, pero la viscosidad es igual a la del polímero V1.

Las Figuras 4a a 4d y 5a a 5d muestran los resultados de la prueba para dos copolímeros adicionales que tienen grupos sulfo (copolímeros 2 y 3), que comprenden 50 % en peso de acrilamida, 48 % en peso de ATBS y 2 % en peso de macromonómero, con el uso de otros macromonómeros (B) en cada caso. Los resultados son muy similares a los resultados del copolímero 1.

Las Figuras 6a a 6c y 7a a 7c muestran los resultados de la prueba con copolímeros que tienen grupos -COOH, a saber, los copolímeros que comprenden 69 % en peso de acrilamida, 30 % en peso de acrilato de sodio y 1% en peso de macromonómero (copolímeros 4 y 5). La composición corresponde sustancialmente a la del copolímero V4, excepto que el copolímero V4 no comprende ningún macromonómero. Según se esperaba, las mediciones de la viscosidad, como una función de concentración, muestra diferencias mucho más claras entre el uso de agua corriente y el uso de agua de mar, en comparación con el uso de los copolímeros que tiene grupos sulfo. La viscosidad del copolímero 4 en el agua corriente disminuye levemente en el rango de 30 a 90 °C, pero comienza a aumentar levemente de nuevo a 80 °C. En agua de mar, la viscosidad a concentraciones relativamente bajas es más o menos independiente de la temperatura, pero la viscosidad aumenta de manera significativa con temperatura a 2000 ppm. El comportamiento de las soluciones acuosas del copolímero 5 es similar. De este modo, los copolímeros que tienen grupos -COOH resultan adecuados para la inyección de polímero a salinidades moderadas, tal como el agua de mar.

Rendimiento en medio poroso (pruebas de inyección de núcleo):

El copolímero 1 se usó para realizar las pruebas de inyección de núcleo. Para

ello, se usaron soluciones de copolímero 1 en agua de mar sintética (véase la composición anterior), con una concentración de polímero de 300 ppm, 500 ppm y 1000 ppm. Para las pruebas de inyección de núcleo, se usó arenisca Bentheim con una permeabilidad de alrededor de 2 darcy. Cada uno de los experimentos se realizó a 60 °C.

En una primera etapa, el agua de mar sintética sin polímero se bombeó, en primer lugar, a través del núcleo a una velocidad de flujo de 1 ml/min, y se midió el diferencial de presión respecto del núcleo. Posteriormente, las soluciones poliméricas se bombearon a través de un núcleo a una velocidad de flujo de 1 ml/min, y en cada caso se determinó el diferencial de presión.

La relación del diferencial de presión para la solución polimérica y para el agua de mar pura se usó luego para calcular el factor de resistencia (RF). Un RF alto indica el espesamiento efectivo de la solución acuosa mediante el polímero disuelto. Los valores RF del copolímero 1 se resumen en la siguiente tabla:

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

Los resultados muestran que el copolímero 1 tiene un valor RF bastante alto aún en la concentración baja de 300 ppm.