PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO MINERAL

La presente invención se refiere a un proceso para producir petróleo mineral de depósitos subterráneos de petróleo mineral, en el que una formulación acuosa que comprende al menos un copolímero hidrosoluble de asociación hidrófoba se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en un depósito de petróleo mineral que tiene una temperatura de depósito de 20 °C a 120 °C, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción, en donde el copolímero hidrosoluble comprende al menos acrilamida y/o derivados de esta y una mezcla que comprende al menos dos macromonómeros anfifílicos.

En depósitos de petróleo mineral natural, el petróleo mineral está presente en las cavidades de rocas reservorio porosas selladas en dirección a la superficie de la tierra mediante estratos sobreyacentes impermeables. Las cavidades pueden ser cavidades muy finas, capilares, poros o similares. Los fondos de poros finos pueden tener, por ejemplo, un diámetro de solo alrededor de 1 µm. Además de petróleo mineral, que incluye fracciones de gas natural, un depósito generalmente comprende también agua con mayor o menor contenido de sal.

Si un depósito de petróleo mineral tiene una presión autógena suficiente, después del comienzo de la perforación del depósito, el petróleo mineral fluye por sí solo a través del pozo a la superficie debido a la presión autógena (producción primaria del petróleo mineral). Sin embargo, incluso si al principio hay una presión autógena suficiente, la presión autógena del depósito disminuye, en general, de manera relativamente rápida durante la extracción del petróleo mineral, y por lo tanto, generalmente solo se pueden producir de este modo pequeñas cantidades de la cantidad de petróleo mineral presente en el depósito, de acuerdo con el tipo de depósito.

Por lo tanto, cuando la producción primaria disminuye, un método conocido es el de perforar otros pozos en la formación petrolífera mineral, además de los pozos que sirven para la producción del petróleo mineral, llamados pozos de producción. A través de estos denominados pozos de inyección, se inyecta agua en el depósito para mantener la presión o para volver a aumentarla. La inyección del agua fuerza el petróleo mineral a través de las cavidades en la formación, y fluye gradualmente desde el pozo de inyección en dirección al pozo de producción. Esta técnica es conocida como inyección de agua, y es una de las técnicas de lo que se denomina

producción secundaria de petróleo. Sin embargo, en la inyección de agua, existe siempre el riesgo de que el agua móvil no fluya en forma homogénea a través de la formación y que, al hacerlo, movilice petróleo, pero fluirá desde el pozo de inyección hacia el pozo de producción, en particular, por vías con una baja resistencia de flujo, sin movilizar el petróleo, mientras que solo hay poca fluidez, en caso de que la hubiera, a través de las regiones en la formación con alta resistencia de flujo. Esto se percibe del hecho de que la proporción del agua que se produce a través del pozo de producción aumenta aún más. Por medio de la producción primaria y secundaria, por lo general, se puede producir no más de alrededor de 30 a 35% de la cantidad de petróleo mineral presente en el depósito.

Un método conocido es usar técnicas para la producción terciaria de petróleo mineral (conocidas también como *"Recuperación mejorada del petróleo (EOR)"*) para mejorar el rendimiento del petróleo, si la producción viable desde el punto de vista económico es imposible o ya no es posible mediante la producción primaria o secundaria de petróleo mineral. La producción terciaria de petróleo mineral incluye procesos en los que se usan productos químicos adecuados, por ejemplo, tensioactivos y/o polímeros, como auxiliares para la producción de petróleo. Se puede hallar una reseña sobre la producción terciaria de petróleo mediante el uso de productos químicos, por ejemplo, en el artículo de D. G. Kessel, *Journal of Petroleum Science and Engineering, 2 (1989) 81 – 101.*

Las técnicas de producción terciaria de petróleo mineral incluyen lo que se llama "inyección de polímero". La inyección de polímero incluye inyectar una solución acuosa de un polímero de espesamiento en el depósito de petróleo mineral a través de los pozos de inyección, en donde la viscosidad de la solución polimérica acuosa coincide con la viscosidad del petróleo mineral. A través de la inyección de la solución polimérica, el petróleo mineral, como en el caso de la inyección de agua, se fuerza a través de dichas cavidades en la formación desde el pozo de inyección que fluye en dirección al pozo de producción, y el petróleo mineral se produce a través del pozo de producción. En virtud de la formulación polimérica que tiene casi la misma viscosidad que el petróleo mineral, se reduce el riesgo de que la formación de polímero irrumpa hacia el pozo de producción sin efecto. Por lo tanto, el petróleo mineral se moviliza de manera mucho más homogénea que cuando se usa agua, que es móvil, y se puede movilizar petróleo mineral adicional en la formación. Los detalles de la inyección de polímero y de los polímeros adecuados para este fin se describen, por ejemplo, en *"Petroleum, Enhanced Oil Recovery, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical*

Technology, Online Edition, John Wiley & Sons, 2010".

Un método conocido es usar copolímeros de asociación hidrófoba para la inyección de polímero. La persona del oficio de nivel medio entiende que los "copolímeros de asociación hidrófoba" son polímeros hidrosolubles que tienen grupos hidrófobos laterales o terminales, por ejemplo, cadenas de alquilo relativamente largas. En la solución acuosa, los grupos hidrófobos de este tipo se pueden asociar al otro o a otras sustancias que tienen grupos hidrófobos. Esto forma una red asociativa que causa un efecto de espesamiento (adicional). Los detalles del uso de los copolímeros de asociación hidrófoba para la producción terciaria de petróleo mineral se describen, por ejemplo, en el artículo de reseña de Taylor, K.C. y Nasr-El-Din, H.A. en J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

En WO 85/03510 A1 se describen copolímeros de asociación hidrófoba hidrosolubles, que tienen un peso molecular promedio M_w de 800 000 g/mol a 3 millones g/mol y el uso de estos para la producción terciaria de petróleo mineral. Los copolímeros comprenden 40 a 99,9 % molar de acrilamida, 0 a 50 % molar de ácido acrílico y 0,1 a 10 % molar del macromonómero H_2C=CH-COO-$(EO)_{5-40}$-R, en donde EO representa grupos etilenoxi y R es un radical alquilo que tiene de 8 a 16 átomos de carbono.

WO 2006/002936 A1 describe copolímeros hidrosolubles que consisten en (met)acrilamida, (met)acrilamida modificada con grupos sulfo, por ejemplo, ATBS, y éteres de alilo o acrilatos que comprenden grupos polialcoxi. Los grupos polialcoxi pueden comprender un grupo hidrocarbilo terminal que tiene de 10 a 40 átomos de carbono. El documento describe además el uso de dichos copolímeros como un aditivo para sistemas de materiales de construcción, por ejemplo, cemento, cal viva o yeso.

En WO 2010/133527 A2 se describen copolímeros de asociación hidrófoba y su uso para la producción terciaria de petróleo mineral. Los copolímeros comprenden 25 a 99,9% en peso de monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, acrilamida o ácido acrílico, y 0,1 a 20 % en peso de al menos un macromonómero de la Fórmula general H_2C=CH-R-O-$(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}$R', en donde EO representa grupos etilenoxi, AO representa grupos alquilenoxi que tienen al menos 4 átomos de carbono, R es un grupo de enlace y R' es H o un radical hidrocarbilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono. En WO 2011/015520 A1 se describe un proceso para preparar copolímeros de asociación hidrófoba de este tipo mediante polimerización en solución acuosa en presencia de tensioactivos.

En WO 2012/069477 A1 se describe un proceso para la producción terciaria de petróleo mineral de formaciones de petróleo mineral que tienen una temperatura de depósito de 35 a 120 °C, preferentemente, 40 °C a 90 °C, en las que se usa un copolímero de asociación hidrófoba que comprende 0,1 a 15 % en peso del macromonómero descrito anteriormente H_2C=CH-R-O-$(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ y 85 a 99,9% en peso de acrilamida o derivados de acrilamida y monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen grupos COOH, SO_3H o PO_3H_2. EO, AO, R y R' son como se definieron anteriormente. El peso molecular promedio M_w del copolímero es 1 millón a 3 millones g/mol. En particular, se prefiere un copolímero que comprende acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (ATBS) y dicho macromonómero.

En WO 2012/069478 A1 se describe un proceso para la producción terciaria de petróleo mineral, en el que se usa el copolímero descrito mediante WO 2012/069477 A1. La formulación usada tiene una viscosidad de al menos 5 mPas y se inyecta en la formación a una velocidad de cizallamiento de al menos 30 000 s^{-1}.

Nuestra solicitud europea previa WO 2014/095608 A1 describe un proceso para preparar macromonómeros H_2C=CH-R-O-$(EO)_{10-150}(AO)_{5-25}(EO)_{0-15}R'$, en donde EO representa grupos etilenoxi, AO representa grupos alquilenoxi que tienen al menos 4 átomos de carbono, R es un grupo de enlace, y R' es H o un radical hidrocarbilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. En el proceso, un alcohol H_2C=CH-R-OH se etoxila y se alcoxila mediante el uso de catalizador básico que comprende KOMe y/o NaOMe, en donde la alcoxilación con óxidos de alquileno se realiza a una temperatura de 135 °C o menos, y la cantidad de iones K^+ no es de más de 0,9 % molar en función del alcohol. Esto permite obtener macromonómeros que tienen proporciones particularmente bajas de subproductos de reticulación. La solicitud describe también un macromonómero que se obtiene mediante el proceso, copolímeros que comprenden el macromonómero y el uso de estos para aplicaciones petrolíferas.

Nuestra solicitud europea previa WO 2014/095621 A1 describe copolímeros de asociación hidrófoba que comprenden 25 a 99,9 % en peso de al menos un monómero hidrófilo, por ejemplo, acrilamida y/o ácido acrílico, y 0,1 a 20% en peso de al menos un macromonómero H_2C=CH-R-O-$(EO)_{23-26}(CH_2CH(R''))_{8.5-17.25}(EO)_{0-15}R'$, en donde EO representa grupos etilenoxi, R es un grupo de enlace, R' es H o un radical hidrocarbilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y R'' es un radical hidrocarbilo que tiene al menos 2 átomos de carbono, siempre que la suma total de los átomos de carbono en todos los radicales R'' sea 25,5 a 34,5. Este macromonómero se puede obtener mediante el

proceso descrito en 12197538.7, y la polimerización se realiza en presencia de un componente tensioactivo no polimerizable. En 12197504.9 se describe también el uso de copolímeros de este tipo para la producción terciaria de petróleo mineral, pero no se describen detalles sobre los procesos de EOR. Debido al uso de macromonómeros que tienen proporciones particularmente bajas de subproductos de reticulación, se obtienen los copolímeros que tienen contenidos muy bajos de gel.

La inyección de polímero es un proceso a escala industrial. Los polímeros utilizados se usan solamente como soluciones diluidas, pero los volúmenes inyectados por día son altos, y la inyección continua generalmente durante meses hasta varios años. El requisito de polímero para un yacimiento petrolífero promedio puede ser de 5000 a 10 000 t de polímero por año. Para un proceso viable desde el punto de vista económico, la eficacia de viscosidad máxima, es decir, la viscosidad por mol, es de gran importancia. Incluso una pequeña mejora en la eficacia de la viscosidad puede generar una mejora significativa en la viabilidad económica.

Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con WO 2012/069477 A1 que 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. Cada una de las Figuras 1a y 1b de la presente solicitud muestra la dependencia de la viscosidad de soluciones acuosas de distintos copolímeros con respecto a la temperatura, específicamente, la viscosidad de dos copolímeros no asociativos disponibles en el comercio, 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-metilpropansulfónico), un copolímero de 75 % molar de acrilamida y 25 % molar de acrilato de sodio (copolímero V4), y adicionalmente, 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 significativamente al principio, pasa por un máximo a alrededor de 60 °C y luego disminuye nuevamente. Las soluciones acuosas de los copolímeros asociativos de acuerdo con WO 2012/069477 A1 tienen, por ende, una eficacia de alta viscosidad en la región de 60 °C y, por lo tanto, permiten un rendimiento viable desde el punto de vista económico de la inyección de polímero en depósitos con temperaturas de depósito de alrededor de 60 °C.

Sin embargo, hay depósitos con temperaturas de depósito aún más altas. En el caso de la inyección de polímero en dichos depósitos mediante el uso de los copolímeros descritos, la eficacia de la viscosidad se deteriora. Por lo tanto, sería conveniente tener copolímeros de espesamiento que se puedan usar con una eficacia de alta viscosidad incluso a temperaturas de depósito más altas.

Existe una necesidad muy particular de mejorar los copolímeros de acrilamida-acrilato de sodio. Los copolímeros que comprenden grupos sulfo, por ejemplo, los copolímeros que comprenden ATBS, tienen viscosidades mucho más altas cuando se usan en un entorno salino, muy particularmente cuando se usan en un entorno de alta salinidad, que los copolímeros que comprenden ácido acrílico. Desde un punto de vista estrictamente técnico, se prefieren por lo tanto, los copolímeros que comprenden ATBS a aquellos que comprenden ácido acrílico. Sin embargo, desafortunadamente, el monómero ATBS es más costoso que el ácido acrílico. En consecuencia, los copolímeros de acrilamida-acrilato sodio aún se usan frecuentemente en la inyección de polímero por razones económicas, al menos, en depósitos que no tienen una salinidad muy alta. Por lo tanto, sería conveniente tener polímeros de espesamiento del tipo acrilamida-acrilato de sodio que tengan una eficacia de viscosidad notablemente mejorada.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros de espesamiento para usar en la inyección de polímero.

En consecuencia, se halló un proceso para producir petróleo mineral desde los depósitos subterráneos de petróleo mineral, mediante el cual una formulación acuosa que comprende al menos un copolímero (P) hidrosoluble de espesamiento se inyecta en un depósito de petróleo mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el petróleo crudo se extrae del depósito a través de al menos un pozo de producción, en donde dicho copolímero (P) hidrosoluble comprende al menos

(A) 30 a 99,99 % en peso de al menos un monómero (A) hidrófilo monoetilénicamente insaturado, sin cargar que se selecciona del grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida y N-metilol(met)acrilamida, y

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

y en donde al menos un macromonómero (B) es una mezcla que comprende

macromonómeros (B1) y (B2) de las Fórmulas generales

(B1) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-[-(R^4O)_c(R^5O)_d]-H$ (I) y

(B2) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II),

en donde cada una de las cantidades mencionadas de los monómeros se basan en la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P), la proporción molar x de los macromonómeros (B1) en función de la suma total de (B1) y (B2) es 0,1 a 0,99, y en donde los radicales e índices se definen como se detalla a continuación:

R^1: H o metilo,

R^2: un enlace simple o un grupo de enlace divalente $-OR^{35}-$, en donde R^{35} es un grupo alquileno que tiene 1 a 6 átomos de carbono,

R^3: independientemente, grupos etileno $-CH_2CH_2-$, grupos 1,2-propileno o grupos alquileno R^4, siempre que al menos 90 % molar de los radicales R^3 sean grupos etileno,

R^4: independientemente, grupos alquileno $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$ en donde los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 son cada uno, independientemente, H o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 8 átomos de carbono, siempre que no todos los radicales sean H y la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 sea 2 a 8,

R^5 un grupo etileno $-CH_2CH_2-$,

a un número de 10 a 35,

b un número de 5 a 30,

c un número de 0 a 2,

d un número de 1 a 15

y en donde, además,

- el copolímero tiene un peso molecular promedio M_W de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol,
- la cantidad de copolímero en la formulación acuosa es de 0,02 a 2% en peso, y
- la temperatura del depósito de petróleo mineral es de 20 °C a 120 °C.

En una forma de realización de la invención, se usan copolímeros que comprenden adicionalmente monómeros que comprenden grupos $-SO_3H$.

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

En una forma de realización de la invención, se usan copolímeros que

comprenden adicionalmente monómeros que comprenden grupos $-SO_3H$ y grupos -COOH.

Se descubrió, sorprendentemente, que el bloque corto poli(óxido de etileno/óxido de alquileno) terminal en el macromonómero (B1) no afecta significativamente la asociación de los copolímeros en la solución acuosa, sino que, de lo contrario, conduce a copolímeros que tienen un perfil mejorado de propiedades, que son particularmente adecuados para la producción terciaria de petróleo.

En un segundo aspecto de la invención, se descubrieron copolímeros (P) hidrosolubles de la composición descrita anteriormente.

En un tercer aspecto de la invención, se descubrió un proceso para preparar dichos copolímeros (P).

Con respecto a la invención, debe indicarse específicamente lo siguiente:

Copolímeros (P) hidrosolubles

Para el proceso de acuerdo con la invención para la producción de petróleo mineral, se usa una formulación acuosa de al menos un copolímero (P) hidrosoluble de espesamiento, se inyecta en un depósito de petróleo mineral a través de un pozo de inyección, y se extrae petróleo crudo del depósito a través de al menos un pozo de producción. Un proceso de este tipo se denomina también "inyección de polímero".

El copolímero (P) de la invención, o el que se usa de acuerdo con la invención, es un copolímero de asociación hidrófoba. La expresión "copolímero de asociación hidrófoba" es conocida, en principio, por las personas del oficio de nivel medio. Esto comprende copolímeros hidrosolubles que tienen grupos hidrófobos y porciones moleculares hidrófilas. En la solución acuosa, los grupos hidrófobos se pueden asociar entre ellos o a otras sustancias que tienen grupos hidrófobos sobre la base de fuerzas intermoleculares. Esto genera una red polimérica ligada mediante fuerzas intermoleculares, lo cual mejora la acción de aumento de viscosidad de los copolímeros.

Idealmente, los copolímeros usados de acuerdo con la invención deben ser miscibles con agua en cualquier relación. Sin embargo, es suficiente para la invención cuando los copolímeros son hidrosolubles al menos en la concentración de uso deseada y con el pH deseado. En general, la solubilidad en agua a temperatura ambiente en las condiciones de uso debe ser de al menos 25 g/l.

De acuerdo con la invención, el copolímero de asociación hidrófoba hidrosoluble comprende de 30 a 99,99% en peso de al menos un monómero hidrófilo

(A) monoetilénicamente insaturado sin cargar, preferentemente, acrilamida, y de 0,01 a 15 % en peso de al menos un macromonómero (B) anfifílico monoetilénicamente insaturado, que comprende (como el grupo monoetilénicamente insaturado) un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo. Además, por supuesto también es posible que haya otros monómeros etilénicamente insaturados, en especial, los monómeros monoetilénicamente insaturados.

Por medio de otros monómeros, es posible modificar las propiedades de los copolímeros hidrosolubles y adaptarlos al uso final deseado. La persona del oficio de nivel medio hará una selección adecuada en lo que respecta a otros monómeros etilénicamente insaturados de acuerdo con las propiedades deseadas del polímero.

Otros monómeros etilénicamente insaturados son, en especial, monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos, preferentemente, aquellos seleccionados del grupo de monómeros (C) monoetilénicamente insaturados hidrófilos aniónicos que comprenden al menos un grupo ácido o sales de este, y monómeros monoetilénicamente insaturados (D) hidrófilos catiónicos que comprenden al menos un grupo amonio.

Monómeros (A)

De acuerdo con la invención, el copolímero (P) comprende al menos un monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado (A) sin cargar seleccionado de un grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida. Se prefiere la (met)acrilamida, en especial, la acrilamida. Si se usan mezclas de distintos monómeros (A), al menos 50 % molar de los monómeros (A) debe ser (met)acrilamida, preferentemente, acrilamida.

De acuerdo con la invención, la cantidad de los monómeros (A) es de 30 a 99,99 % en peso en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P), preferentemente, de 30 a 99,9 % en peso, en especial, 35 % en peso a 99,5 % en peso, y, por ejemplo, 45 a 99,5 % en peso.

Macromonómeros (B)

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

Y-Z o $H_2C=C(R^1)$-Y-Z.

De acuerdo con la invención, al menos uno de los macromonómeros (B) es una mezcla que comprende al menos macromonómeros (B1) y (B2) de las Fórmulas generales

(B1) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-[-(R^4O)_c(R^5O)_d]-H$ (I) y

(B2) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

Los radicales y los índices de estas Fórmulas (I) y (II) son cada uno como se define a continuación.

R^1 es H o un grupo metilo, preferentemente, H.

R^2 es un enlace simple o, preferentemente, un grupo de enlace divalente -OR^{35}- en donde R^{35} es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, R^6 es un grupo 1,ω-alquileno -$(CH_2)_k$- lineal, en donde k es 1 a 6, preferentemente, 3 a 6 y, con mayor preferencia, 4.

Los radicales R^3 son, cada uno independientemente, grupos etileno -CH_2CH_2-, grupos 1,2-propileno

-$CH_2CH(CH_3)$- o grupos 1,2-alquileno R^4, siempre que al menos 90 % molar de los radicales R^3 sean grupos etileno. Preferentemente, al menos 95 % molar de los radicales R^3 son grupos etileno, y los radicales R^3 son, con máxima preferencia, exclusivamente grupos etileno. -$(R^3O)_a$- es, por lo tanto, un bloque que consiste esencialmente en grupos etilenoxi y puede opcionalmente de manera adicional comprender pequeñas cantidades de grupos alquilenoxi más altos.

El índice a es un número de 10 a 35, preferentemente, de 15 a 30, con mayor preferencia, de 20 a 28 y, por ejemplo, de 23 a 26.

Los radicales R^4 son, cada uno independientemente, grupos alquileno -CR^6R^7-CR^8R^9- en donde los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 son, cada uno independientemente, H o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 3 átomos de carbono, siempre que no todos los radicales sean H y la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 sea de 2 a 8, preferentemente, 2 o 3. Los radicales pueden ser, por ejemplo, radicales de metilo, etilo o propilo. -$(R^4O)_b$- es por ello un bloque de grupos alquilenoxi que comprende al menos 4 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención, 2 o 3, preferentemente, 3, de los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 en cada uno de los radicales R^4 son H. En una forma de realización, 2 o 3, preferentemente, 3, de los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 en cada uno de los radicales R^4 son H, en donde la suma total de los átomos de carbono en los

radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2 o 3 en cada caso.

En una forma de realización de la invención, la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2 en cada caso, en donde R^6, R^7 y R^8 son H y R^9 es etilo en al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 80 % molar y, con mayor preferencia, al menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$. En esta forma de realización, $-R^4O-$ comprende por ello grupos butilenoxi, preferentemente, grupos butilenoxi derivados esencialmente de óxido 1,2-buteno.

En una forma de realización de la invención, la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 3 en cada caso, en donde R^6, R^7 y R^8 son H y R^9 es n-propilo en al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 80 % molar y, con mayor preferencia, al menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$. En esta forma de realización, $-R^4O-$ comprende, por lo tanto, grupos pentilenoxi, con mayor preferencia, grupos pentilenoxi derivados esencialmente de óxido de 1,2-penteno.

El índice b es un número de 5 a 30, en especial, de 5 a 25, preferentemente, de 7 a 25, con mayor preferencia, de 8 a 20 y, por ejemplo, de 8 a 18 o, por ejemplo, de 12 a 20.

R^5 es un grupo etileno $-CH_2CH_2-$.

En la Fórmula (I) mencionada, $-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-$ es un bloque de óxido de alquileno que comprende unidades etilenoxi $-R^5O-$ y, opcionalmente, unidades alquilenoxi $-R^4O-$ como se definió anteriormente, en donde las unidades $-R^5O-$ y $-R^4O-$ se disponen en general aleatoriamente, pero también se pueden disponer en bloques o alternativamente.

El índice c es un número de 0 a 2, en especial, de 0 a 1,5 y, por ejemplo, de 0,1 a 1.

El índice d es un número de 1 a 15, preferentemente, de 1,5 a 10 y, con mayor preferencia, de 2 a 5.

En la Fórmula (I), los grupos $-(R^3O)_a-$, $-(R^4O)_b-$ y $-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-$ están en la secuencia que se muestra en la Fórmula (I) y, en la Fórmula (II), los grupos $-(R^3O)_a-$ y $-(R^4O)_b-$ están en la secuencia que se muestra en la Fórmula (II).

Será evidente para la persona del oficio de nivel medio en el campo de polialcoxilatos que en una alcoxilación se obtiene una distribución de longitudes de cadena, y que los índices a, b, c y d son promedios en todas las moléculas. Los índices a, b, c y d no son, en consecuencia, números naturales sino números racionales.

Para el macromonómero (B1) esto significa, por ejemplo, que incluso en el

caso de los valores de c > 0 en la mezcla, los macromonómeros que no tienen ninguna unidad R^4O están presentes, mientras que otros macromonómeros (B1) tienen una o incluso más de una unidad R^4O.

De acuerdo con la invención, la proporción molar x de los macromonómeros (B1) en función de la suma total de (B1) y (B2) es de 0,1 a 0,99, en especial, de 0,3 a 0,99, preferentemente, de 0,3 a 0,95, con mayor preferencia, de 0,45 a 0,9, aun con mayor preferencia, de 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, de 0,5 a 0,8.

En una forma de realización preferida de la invención, el número b+c de los radicales R^4O presentes se selecciona siempre que la suma total de todos los átomos de carbono en todos los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 presentes juntos sea de 25 a 50, preferentemente, 28 a 46. En otras palabras, en esta forma de realización, cuantos más átomos de carbono estén presentes en las unidades R^4O alquilenoxi, menor es el número de radicales R^4O.

En otra forma de realización de la invención, 2 o 3, preferentemente, 3 de los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 en R^4 son H, en donde la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2 o 3, en donde el número b+c de los radicales R^4O presentes se selecciona siempre que la suma total de todos los átomos de carbono en todos los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 presentes juntos sea de 25 a 50, preferentemente, de 28 a 46.

En una forma de realización preferida de la invención, los macromonómeros (B) son macromonómeros (B1) y (B2) en los que R^3 representa grupos etileno y la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2, en donde R^6, R^7 y R^8 son H y R^9 es etilo en al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 80 % molar y, con mayor preferencia, al menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$. En otras palabras, los radicales R^4 son grupos butileno. Además, a es un número de 20 a 28, preferentemente, 23 a 26, b es un número de 10 a 25, preferentemente, 14 a 23, con mayor preferencia, 14 a 20, con máxima preferencia, 14 a 18, c es 0 a 1,5, preferentemente, 0,5 a 1,5, d es un número de 1,5 a 10, preferentemente, 1,5 a 5. La proporción molar x de los macromonómeros (B1) en esta forma de realización es especialmente 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, en función de la suma total de los monómeros (B1) y (B2) juntos.

En otra forma de realización de la invención, los macromonómeros (B) son macromonómeros (B1) y (B2) en los que R^3 representa grupos etileno y la suma total de los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 3, en donde R^6, R^7 y R^8 son H y R^9 es *n*-propilo en al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 80 %

molar y, con mayor preferencia, al menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$. En otras palabras, los radicales R^4 son grupos pentileno. Además, a es un número de 20 a 28, preferentemente, 23 a 26, b es un número de 5 a 16, preferentemente, 8 a 12, c es 0 a 1,5, preferentemente, 0,5 a 1,5, d es un número de 1,5 a 10, preferentemente, 1,5 a 5. La proporción molar x de los macromonómeros (B1) en esta forma de realización es especialmente 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, en función de la suma total de los monómeros (B1) y (B2) juntos.

Así como los macromonómeros (B1) y (B2), es por supuesto también posible que otros macromonómeros diferentes que comprenden grupos anfifílicos, hidrófobos e hidrófilos estén presentes. Los macromonómeros de este tipo son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio. Estos pueden ser, en especial, derivados de unidades de acrilamida, ácido acrílico, ácido maleico, vinilo o alilo. Los ejemplos incluyen, en especial, macromonómeros a base de ácido (met)acrílico de la Fórmula general $H_2C=C(R^{18})-COO-(CH_2CH_2O)_l-R^{19}$ en donde R^{18} es H o metilo, l es un número de 5 a 50 y R^{19} es un grupo hidrocarbilo que tiene 8 a 36 átomos de carbono. Otros ejemplos incluyen monómeros catiónicos de la Fórmula general $H_2C=C(R^{18})-CO-NH-R^{36}-N^+(CH_3)_2R^{37}\ X^-$ en donde R^{36} es un grupo alquileno que tiene 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente, un grupo 1,ω-alquileno que tiene 2 a 6 átomos de carbono, R^{37} es un grupo hidrocarbilo que tiene 8 a 30 átomos de carbono y X^- es un anión.

Si otros macromonómeros (B) están presentes, como los macromonómeros (B1) y (B2), la proporción (B1) y (B2) debe ser al menos del 50% en peso en función de la suma total de todos los macromonómeros usados, preferentemente, al menos 80 % en peso. Con mayor preferencia, están presentes los macromonómeros (B1) y (B2) exclusivamente.

De acuerdo con la invención, la cantidad de los macromonómeros (B), preferentemente, la cantidad total de (B1) y (B2), es de 0,01 a 15 % en peso en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P), preferentemente, de 0,1 a 10% en peso, con mayor preferencia, de 0,5 a 8% en peso, aun con mayor preferencia, de 0,8 a 5 % en peso y, por ejemplo, de 1 a 2,5% en peso.

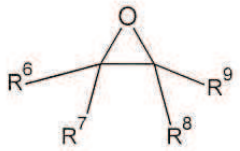
Preparación de los macromonómeros (B1) y (B2)

Los macromonómeros (B1) y (B2) se pueden preparar de una manera conocida en principio mediante la alcoxilación de un alcohol monoetilénicamente insaturado de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-OH$ (III) en donde R^1 y R^2 son, cada uno, como se definieron anteriormente.

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

En una primera etapa (S1), la alcoxilación se realiza en primer lugar con la cantidad deseada de óxido de etileno, opcionalmente, con una mezcla de óxido de etileno, y no más de 10 % molar de óxidos de alquileno más altos. Esto genera un alcohol alcoxilado de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) en donde R^3 es como se definió anteriormente.

En una segunda etapa (S2), el alcohol $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) alcoxilado reacciona con óxidos de alquileno de la Fórmula general (V)



(V)

en donde R^6, R^7, R^8 y R^9 son cada uno como se definieron al comienzo. Esta alcoxilación genera el macromonómero (B2) ya descrito de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

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

El rendimiento de la alcoxilación, que incluye la preparación de copolímeros en bloque de distintos óxidos de alquileno, es conocido en principio por las personas del oficio de nivel medio. Las personas del oficio de nivel medio también saben que la distribución del peso molecular de los alcoxilados y la orientación de las unidades de óxido de alquileno en una cadena de poliéter se pueden ver influenciadas a través de las condiciones de reacción, más en particular, la elección del catalizador.

La alcoxilación se puede realizar, en especial, mediante una alcoxilación catalítica. En la primera etapa (S1), el alcohol usado como material de inicio se puede mezclar en un reactor a presión, con hidróxidos de metal álcali, preferentemente, hidróxido de potasio, o con alcóxidos de metal alcalí, por ejemplo, metóxido de sodio. Mediante una presión reducida (por ejemplo <100 mbar) y/o un aumento en la temperatura (30 a 150 °C), se puede eliminar el agua aun presente en la mezcla. Luego, el alcohol está en forma del alcóxido correspondiente. Luego se realiza la inertización con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) y, en una primera etapa, óxido de etileno, opcionalmente en una mezcla con pequeñas cantidades de óxido de propileno y/u óxidos de alquileno más altos se agrega en etapas a temperaturas de 120 a 160

°C, preferentemente, 130 a 150 °C. La adición se efectúa generalmente dentro de 5 a 15 h, sin ninguna intervención a la que se restrinja la invención. Después de finalizar la adición, la mezcla de reacción se deja adecuadamente reaccionar durante, por ejemplo, ½ h a 1 h más.

En una segunda etapa (S2), los óxidos de alquileno de la Fórmula general (IV) se miden posteriormente en etapas. La temperatura de reacción en la segunda etapa se puede mantener igual o se puede modificar, y se descubrió que es útil no exceder una temperatura de 135 °C en la 2.ª etapa. A mayores temperaturas, existe el riesgo, en especial, en el caso de tiempos de reacción relativamente largos, de que se formen pequeñas cantidades de subproductos de reticulación en la alcoxilación. Los subproductos de este tipo son extremadamente no deseados ya que generan, en la polimerización, un aumento de las fracciones de gel en el polímero. Debido a que el polímero durante la inyección de polímero debe forzarse a través de los poros que tienen un tamaño de sólo unos pocos micrómetros, incluso pequeñas fracciones de gel son extremadamente perjudiciales, porque pueden generar el bloqueo de la formación.

En la tercera etapa (S3), se agrega nuevamente óxido de etileno. S3 se efectúa, en especial, sin la adición adicional de un catalizador alcalino y se realiza, en especial, a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $7*10^5$ Pa, preferentemente, de $1*10^5$ Pa a $5*10^5$ Pa, y a una temperatura en el rango de 120 °C a 140 °C, con mayor preferencia, de 125 a 135 °C. En particular, la etoxilación en la etapa S3 se realiza durante un período de 0,5 a 7 h, en especial, 0,5 a 5 h, preferentemente, de 0,5 a 4 h.

La alcoxilación se puede realizar también mediante técnicas que generan distribuciones de peso molecular más estrechas que en la síntesis catalítica. Para este fin, los catalizadores usados pueden ser, por ejemplo, arcillas de hidróxido doble, como se describe en DE 43 25 237 A1. La alcoxilación puede efectuarse, con mayor preferencia, mediante el uso de catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC se describen, por ejemplo, en DE 102 43 361 A1, en especial, los párrafos [0029] a [0041] y la literatura citada en la presente. Por ejemplo, es posible usar catalizadores del tipo Zn-Co. Para realizar la reacción, el alcohol usado como material de inicio se puede mezclar con el catalizador, y se le retiró el agua a la mezcla como se describió anteriormente y se la hizo reaccionar con los óxidos de alquileno como se describió. Generalmente, se usa no más de 250 ppm de catalizador a base de la mezcla, y el catalizador puede permanecer en el producto gracias a esta pequeña cantidad.

La alcoxilación se puede realizar también con catalizadores ácidos. Los ácidos

pueden ser Brønsted o Lewis. Para realizar la reacción, el alcohol usado como material de inicio se puede mezclar con el catalizador, y se le retiró el agua a la mezcla como se describió anteriormente y se la hizo reaccionar con los óxidos de alquileno como se describió. Al final de esta reacción, el catalizador ácido se puede neutralizar agregando una base, por ejemplo KOH o NaOH, y se puede filtrar si fuera necesario. En el caso de éteres de vinilo ácido lábiles como alcoholes de la Fórmula general (III), por lo general, se evita una alcoxilación catalizada por ácidos.

El rendimiento detallado de las tres etapas S1, S2 y S3 permite obtener una mezcla que comprende macromonómeros (B1) y (B2) en la relación ya detallada. La formación de una mezcla se puede explicar de la siguiente forma: después de una segunda etapa de alcoxilación (S2) con óxidos de alquileno de la Fórmula (V), se obtienen, en primer lugar, macromonómeros (B2) de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II). En la Fórmula (II), la cadena de polioxialquileno, de acuerdo con la naturaleza de los óxidos de alquileno usados, tiene un grupo alcohol secundario (o incluso uno terciario) como el grupo terminal, a saber, un grupo $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-OH$. La otra reacción con óxido de etileno en la etapa (S3) genera moléculas que tienen grupos OH terminales, primarios OH, a saber, $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-O-CH_2CH_2OH$. Debido a que los grupos OH primarios son más reactivos que los grupos OH secundarios o terciarios, los grupos OH primarios reaccionan, preferentemente, con óxido de etileno adicional. El óxido de etileno que se agregó en la etapa (II) no reacciona de manera homogénea con los macromonómeros (B2) de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II) presentes después de la etapa S2. Si una porción de los macromonómeros (B2) reaccionó en primer lugar con óxido de etileno para obtener $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-CH_2CH_2OH$, estos intermediarios reaccionan preferentemente con más óxido de etileno. Debido a que la cantidad de óxido de etileno en la etapa S3 es relativamente pequeña, el resultado de esta reactividad diferente es que una parte de las moléculas (B2) no reacciona en absoluto, mientras que otras reaccionan en un grado desproporcionalmente mayor. De este modo, si se agregan equivalentes de p del óxido de etileno y la proporción de los macromonómeros (B1) en la mezcla es x, el valor de d = p/x se puede calcular de allí. Es evidente que d se puede determinar también analíticamente.

De acuerdo con las condiciones de la reacción, la alcoxilación en la etapa (S2) se realiza hasta el final o no se realiza hasta el final, de modo tal que pequeñas cantidades de los óxidos de alquileno (V) puedan permanecer en la mezcla de reacción sin haber reaccionado. Este puede ser el caso, en especial, en la alcoxilación

preferida descrita anteriormente a no más de 135 °C. Los residuos de los óxidos de alquileno (V) se pueden eliminar de la manera habitual antes de la etoxilación final. Sin embargo, también es posible dejarlos en el producto para la alcoxilación. Se descubrió que dicha cantidad residual de óxidos de alquileno (V) se reduce notablemente durante la etapa S3. En otras palabras, una porción de cualquier óxido de alquileno (V) restante se incorpora en el bloque terminal -[$(R^4O)_c(R^5O)_d$]-H durante la etapa S3, lo que significa que esta puede ser un bloque mixto de unidades de alquilenoxi R^4O y unidades de etilenoxi R^5O. Si los óxidos de alquileno reaccionan a la terminación de la etapa S2 o se eliminan luego en la etapa S2, el bloque terminal puede ser también un bloque de óxido de etileno puro, es decir, c = 0.

Proceso de preparación preferido para los macromonómeros (B)

En una forma de realización ventajosa, los macromonómeros (B) se pueden preparar mediante el proceso preferido detallado a continuación.

En este caso, la etapa S1 se realiza con el catalizador alcalino K1 que comprende KOMe y/o NaOMe.

La etapa S2 se realiza con la adición de un catalizador alcalino K2, en donde la concentración de iones de potasio en la reacción en la etapa S2 es menos de o igual a 0,9 % molar, preferentemente, menos de 0,9 % molar, preferentemente, en el rango de 0,01 a 0,9 % molar, con especial preferencia, 0,01 a 0,5 % molar, en función del alcohol $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) usado, y en donde la reacción en la etapa S2 se realiza a una temperatura de menos de o igual a 135°C, preferentemente, de menos de 135°C, con mayor preferencia, de menos de o igual a 130°C, por ejemplo, 120°C a 130°C, obteniendo el macromonómero (B2).

En la etapa S3, una parte del macromonómero (B2) reacciona con óxido de etileno formando la mezcla que comprende los macromonómeros (B1) y (B2).

Las condiciones preferidas especificadas más adelante (por ejemplo, los rangos de presión y/o temperatura) en las reacciones en las etapas S1, S2 y S3 significan que la etapa respectiva se realiza total o parcialmente en las condiciones especificadas.

Preferentemente, la etapa S1 comprende en primer lugar la reacción del alcohol monoetilénicamente insaturado (III) con el catalizador alcalino K1. Con este fin, el alcohol (III) usado como el material de inicio se mezcla típicamente con un catalizador alcalino K1 en un reactor a presión. Mediante la presión reducida de típicamente menos de 100 mbar, preferentemente, en el rango de 30 a 100 mbar, y/o

un aumento en la temperatura, típicamente en el rango de 30 a 150°C, el agua y/o los calentadores aun presentes en la mezcla se pueden extraer. Luego, el alcohol se presenta esencialmente en la forma del alcóxido correspondiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se trata típicamente con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

Preferentemente, la etapa S1 comprende la adición de óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de óxidos de alquileno más altos a la mezcla de alcohol (III) y el catalizador alcalino K1. Luego de que finalice la adición del óxido de etileno y opcionalmente otros óxidos de alquileno, la mezcla de reacción se deja típicamente reaccionar por más tiempo. La adición, que incluye las descompresiones opcionales (reducción temporaria en la presión de, por ejemplo, $6*10^5$ Pa a $3*10^5$ Pa absoluto) y que incluye otras reacciones, se realiza típicamente en un período de 2 a 36 h, preferentemente, de 5 a 24 h, con especial preferencia, de 5 a 15 h, con mayor preferencia, de 5 a 10 h.

La etapa S1 se realiza típicamente a temperaturas de 120 a 160°C, preferentemente, de 130 a 150°C, con mayor preferencia, de 140 a 150°C. Más en particular, la etapa S1 comprende la adición del óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno a la mezcla de alcohol (III) y catalizador alcalino K1 a una temperatura de 120 a 160°C, con mayor preferencia, de 140 a 150°C.

Se prefiere agregar el óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno a la mezcla de alcohol (III) y el catalizador alcalino K1 a una presión en el rango de 1 a 7 bar, preferentemente, en el rango de 1 a 6 bar. Con el fin de cumplir con las condiciones de seguridad, la adición en la etapa S1 se realiza típicamente a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $4*10^5$ Pa, preferentemente, $1*10^5$ Pa a $3.9*10^5$ Pa, con mayor preferencia, de $1*10^5$ Pa a $3.1*10^5$ Pa o, en una ejecución adicional de la invención, de $3*10^5$ Pa a $6*10^5$ Pa. Más en particular, la adición de óxido de etileno y/o la reacción adicional se realizan en las presiones mencionadas anteriormente.

Preferentemente, la etapa S1 comprende la adición del óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno a la mezcla del alcohol A1 y el catalizador alcalino K1 durante un período de menos de o igual a 36 h, preferentemente, de menos de o igual a 32 h, con mayor preferencia, durante un período de 2 a 32 h, con especial preferencia, durante un período de 5 a 15 h, y a una presión de menos de o igual a $5*10^5$ Pa, preferentemente, de $1*10^5$ Pa a $4*10^5$ Pa, con especial preferencia, de $1*10^5$ Pa a $3,9*10^5$ Pa. Más en particular, los períodos

especificados anteriormente incluyen la adición de óxido de etileno y/o la reacción adicional.

Más en particular, la reacción de un alcohol monoetilénicamente insaturado (III) con óxido de etileno y opcionalmente, pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno se puede realizar con la adición de un catalizador alcalino K1 que comprende KOMe (metóxido de potasio) y/o metóxido de sodio (NaOMe) en la etapa S1 del proceso preferido en una o más etapas de etoxilación.

En particular, se prefiere un proceso como el descrito anteriormente, en donde la etapa S1 comprende las siguientes etapas del componente:

- la reacción del alcohol monoetilénicamente insaturado (III) con el catalizador alcalino K1,
- la reacción de la mezcla de alcohol (III) y el catalizador K1 con una parte del óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno, en especial, 10 a 50% en peso, en especial, 10 a 30% en peso, de la cantidad total de óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno,
- una etapa intermediaria que comprende una fase de reposo y/o una descomprensión,
- y la reacción con la parte restante del óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno.

Se prefiere además un proceso como el descrito anteriormente, en donde la etapa S1 comprende las siguientes etapas del componente:

- la reacción del alcohol monoetilénicamente insaturado (III) con el catalizador alcalino K1,
- la reacción de la mezcla de alcohol (III) y el catalizador K1 con una parte del óxido de etileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno, en especial, 50 a 98 % en peso, en especial, 80 a 98 % en peso, de la cantidad total de óxido de etileno y, opcionalmente, pequeñas cantidades de otros óxidos de alquileno,
- una etapa para eliminar calentadores con descomprensión a una presión de menos de 100 mbar, preferentemente, 30 a 100 mbar y/o un aumento en la temperatura, generalmente, dentro del rango de 30 a 150 °C,
- la reacción del producto de etoxilación obtenido con el catalizador alcalino K1 y la reacción de la parte restante del óxido de etileno con la mezcla del producto de etoxilación y el catalizador alcalino K1.

El catalizador alcalino K1 comprende, en especial, 10 a 100 % en peso, preferentemente, 20 a 90 % en peso, de KOMe y/o NaOMe. El catalizador K1 puede comprender, además de KOMe y/o NaOMe, otros compuestos alcalinos y/o un solvente (en especial, un alcohol C1 a C6). Por ejemplo, puede estar presente otro compuesto alcalino, seleccionado de hidróxidos de metales álcali, hidróxidos de metales alcalinotérreos, alcóxidos de potasio C2 a C6, alcóxidos de sodio (preferentemente, etóxido) C2 a C6, alcóxidos de metales alcalinotérreos (en especial, alcóxidos C1 a C6, preferentemente, metóxido y/o etóxido). Preferentemente, el catalizador K1 comprende, además de KOMe y/o NaOMe, al menos otro compuesto alcalino seleccionado de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

En otra forma de realización preferida, el catalizador alcalino K1 consiste de KOMe o en una solución de KOMe en metanol (MeOH). Generalmente, es posible usar una solución de 20 a 50 % en peso de KOMe en metanol (MeOH).

En otra forma de realización preferida, el catalizador alcalino K1 consiste de NaOMe o de una solución de NaOMe en metanol.

En otra forma de realización preferida, el catalizador K1 consiste de una mezcla de KOMe y NaOMe o en una solución de KOMe y NaOMe en metanol.

Es ventajoso usar el catalizador K1 en dicha cantidad para cumplir con un límite superior de 2500 ppm (aproximadamente, 0,4 % molar) de KOMe en relación con el alcohol (III) usado, a fin de evitar la descomposición del alcohol monoetilénicamente insaturado (III). Preferentemente, la concentración de iones de potasio en la etapa S1 es de 0,4 % molar o menos, en función de la cantidad total del alcohol A1 usado, con mayor preferencia, 0,1 a 0,4 % molar.

Si se agrega KOMe en una cantidad tal que la concentración exceda 0,9 % molar en función del alcohol alcoxilado (IV) (producto de la etapa S1 del proceso), se elimina KOMe total o parcialmente antes de la etapa S2 en el proceso preferido para preparar los macromonómeros (B), a fin de obtener un ion de potasio de menos de 0,9 % molar en la etapa S2 del proceso. Esto se puede realizar, por ejemplo, aislando y, opcionalmente, purificando el alcohol alcoxilado A2 después de la etapa S1.

En otra forma de realización preferida, se usa KOMe en una cantidad tal que la concentración de iones de potasio después de la reacción en la etapa S1 ya es de 0,9 % molar o menos en función de (IV).

La etapa S2 del proceso preferido comprende la reacción del alcohol alcoxilado (IV) con al menos un óxido de alquileno de la Fórmula general (V) descrita anteriormente, con la adición de un catalizador alcalino K2 al macromonómero (B2)

descrito anteriormente de la Fórmula general $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

Preferentemente, la etapa S2 comprende, al principio, la reacción del alcohol alcoxilado (IV) con el catalizador alcalino K2. Con este fin, el alcohol A2 se mezcla generalmente con el catalizador alcalino K2 en un reactor a presión. Mediante una presión reducida de, generalmente, menos de 100 mbar, preferentemente, en el rango de 30 a 100 mbar, y/o un aumento en la temperatura, generalmente en el rango de 30 a 150 °C, es posible extraer el agua y/o los calentadores aun presentes en la mezcla. Luego, el alcohol se presenta sustancialmente en la forma del alcóxido correspondiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se trata típicamente con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileno (V) a la mezcla de alcohol descrita anteriormente (IV) y un catalizador alcalino K2. Después de que finaliza la adición del óxido de alquileno (V), la mezcla de reacción generalmente se deja reaccionar por más tiempo. En general, la adición, que incluye la descomprensión opcional y otra reacción, se realiza durante un período de 2 a 36 h, preferentemente, 5 a 30 h, con especial preferencia, de 10 a 28 h, con mayor preferencia, de 11 a 24 h.

En el proceso de preparación preferido, la concentración de iones de potasio en la reacción en la etapa S2 es 0,9 % molar o menos, preferentemente, menos de 0,9 % molar, preferentemente, 0,01 a 0,9 % molar, con mayor preferencia, 0,1 a 0,6 % molar, en función del alcohol (IV) usado.

En una forma de realización preferida, la concentración de iones de potasio en la reacción en la etapa S2 es de 0,01 a 0,5 % molar, en función del alcohol (IV) usado.

En una forma de realización de particular preferencia, la concentración de iones de potasio en la reacción en la etapa S2 es 0,9 % molar o menos, preferentemente, 0,1 a 0,5 % molar, en función del alcohol (IV) usado, y la reacción en la etapa S2 se realiza a temperaturas de 120 a 130 °C.

El catalizador alcalino K2 comprende, preferentemente, al menos un compuesto alcalino seleccionado de hidróxidos de metal álcali, hidróxidos de metal alcalinotérreo, alcóxidos de metal álcali (en especial, alcóxidos C1 a C6, preferentemente, metóxido y/o etóxido), alcóxidos de metales alcalinotérreos (en especial, alcóxidos C1 a C6, preferentemente, metóxido y/o etóxido). Preferentemente, el catalizador K2 comprende al menos un compuesto de sodio básico, seleccionado, en especial, de NaOH, NaOMe y NaOEt, con mayor preferencia, NaOMe o NaOH. El catalizador K2 usado puede ser una mezcla de los compuestos alcalinos

mencionados, el catalizador K2 que consiste, preferentemente, en uno de los compuestos básicos mencionados o las mezclas de los compuestos alcalinos mencionados. Con frecuencia, se usa una solución acuosa de los compuestos alcalinos. En otra forma de realización preferida, el catalizador alcalino K2 consiste en NaOMe o en una solución de NaOMe en metanol (MeOH). Generalmente, es posible usar una solución de 20 a 50 % en peso NaOMe en metanol (MeOH). Preferentemente, el catalizador K2 no comprende KOMe en absoluto.

Preferentemente, en la etapa S2, se usa un catalizador K2 que comprende al menos un compuesto básico de sodio, seleccionado, en especial, de NaOH, NaOMe y NaOEt, en donde la concentración de iones de sodio en la reacción en la etapa S2 está en el rango de 3,5 a 12 % molar, preferentemente, de 3,5 a 10 % molar, con mayor preferencia, de 3,5 a 7 % molar, con máxima preferencia, de 4 a 6 % molar, en función del alcohol (IV) usado.

La reacción en la etapa S2 se realiza a una temperatura de 135 °C o menos, preferentemente, 130 °C o menos. Preferentemente, la reacción en la etapa S2 se realiza a temperaturas de 60 a 135 °C, preferentemente, 100 a 135 °C, con mayor preferencia, de 120 a 135 °C, con máxima preferencia, 120 a 130 °C. Más en particular, la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileno (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador alcalino K2 a una temperatura de 135 °C o menos, preferentemente, 130 °C o menos, en especial, a temperaturas de 100 a 135 °C, preferentemente, 120 a 130°C.

Preferentemente, la etapa S2 se realiza a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $6*10^5$ Pa, preferentemente, $1*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa. Para cumplir con las condiciones de seguridad, la reacción en la etapa S2 se realiza, preferentemente, a una presión en la región de $3,1*10^5$ Pa o menos (preferentemente, $1*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa) si la suma total de todos los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2, o a una presión de 2,1 bar o menos (preferentemente, 1 a 2,1 bar) si la suma total de todos los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es de más de 2. Más en particular, la adición de óxido de alquileno (V) y/o la reacción adicional se realizan a la presión mencionada anteriormente. En otra forma de realización preferida, la etapa S2 se realiza sin un rango de presión de 3 a 6 bar absoluto. En otra ejecución preferida, la etapa S2 se puede realizar dentro de un rango de presión de $0.2*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa.

Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileno (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador alcalino K2 a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa.

En una forma de realización, la suma total de todos los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es 2, y la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileno (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador alcalino K2 a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa.

En otra forma de realización, la suma total de todos los átomos de carbono en los radicales R^6, R^7, R^8 y R^9 es de más de 3, preferentemente, 3, y la etapa S2 comprende la adición de al menos un óxido de alquileno (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador alcalino K2 a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $2,1*10^5$ Pa.

Con mayor preferencia, la etapa S2 se realiza a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $3,1*10^5$ Pa (preferentemente, a las presiones mencionadas anteriormente) y a una temperatura de 120 a 130 °C.

Preferentemente, la etapa S2 comprende la adición (que incluye tiempo de reacción adicional) de al menos un óxido de alquileno (V) a una mezcla de alcohol (IV) y catalizador alcalino K2 durante un período de 36 h o menos, preferentemente, 32 h o menos, con mayor preferencia, durante un período de 2 a 32 h, con máxima preferencia, durante un período de 11 a 24 h, y a una presión de $3,1*10^5$ Pa o menos (preferentemente, a las presiones mencionadas anteriormente).

La etapa S3 se realiza, en especial, sin otra adición de un catalizador alcalino. La etapa S3 se realiza, en especial, a una presión en el rango de $1*10^5$ Pa a $7*10^5$ Pa, preferentemente, $1*10^5$ Pa a $6*10^5$ Pa, con máxima preferencia, dentro de un rango de $3*10^5$ Pa a $6*10^5$ Pa absoluto y una temperatura en el rango de 60 a 140 °C, preferentemente, 120 a 140 °C, con mayor preferencia, 120 a 135°C. La etoxilación en la etapa S3 se realiza, en especial, durante un período de 0,5 a 7 h, en especial, 1 a 5 h, preferentemente, 1 a 4 h.

Preferentemente, la etapa S3 comprende la adición de óxido de etileno a la mezcla de reacción luego de la etapa S2 que comprende el macromonómero (B2) de la Fórmula general (II) sin preparación adicional y/o descompresión. Luego de que finalice la adición del óxido de etileno, la mezcla de reacción, en general, se hace reaccionar adicionalmente. La adición, que incluye descompresión opcional y reacción adicional, en general, se realiza durante un período de 0,5 a 10 h, en especial, 2 a 10, con máxima preferencia, 4 a 8 h.

El resultado del rendimiento de la etapa S3 es, en general, que el óxido de alquileno (V) que sigue presente en la mezcla de reacción después de la etapa S2 se agota al menos parcialmente y, por lo tanto, se elimina al menos parcialmente. Por supuesto, es posible eliminar el óxido de alquileno (V) que no se agotó después de la

etapa S2 mediante descompresión y/o aumento de temperatura luego de la etapa S2.

Monómeros (C)

Además de los monómeros (A) y (B), los copolímeros (P) hidrosolubles pueden comprender opcionalmente otros monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos.

En una forma de realización de la invención, los copolímeros (P) hidrosolubles comprenden, además de los monómeros (A) y (B), al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, aniónico (C) que comprende al menos un grupo ácido o las sales de estos.

Con mayor preferencia, los monómeros (C) hidrófilos opcionalmente usados son miscibles con agua en cualquier relación. En general, la solubilidad de los monómeros (C) en agua a temperatura ambiente debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 150 g/l y, con mayor preferencia, al menos 250 g/l.

El grupo ácido es, preferentemente, al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de -COOH, $-SO_3H$ o $-PO_3H_2$ o las sales de aquel. Se prefieren los monómeros que comprenden grupos COOH y/o grupos $-SO_3H$.

Los ejemplos de los monómeros que comprenden grupos COOH incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se prefiere el ácido acrílico.

Los ejemplos de monómeros que comprenden grupos sulfo incluyen ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutansulfónico y ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico. Se prefieren el ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfonico y se prefiere en particular, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfonico.

Los ejemplos de los monómeros que comprenden grupos ácido fosfónico incluyen ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos y (met)acriloiloxialquil-fosfónicos; se prefiere el ácido vinilfosfónico.

Los grupos ácidos pueden estar total o parcialmente neutralizados, lo que significa que pueden estar presentes como sales. Los contraiones adecuados para el grupo ácido incluyen, en especial, iones de metal álcali, tales como Li^+, Na^+ o K^+, iones de amonio NH_4^+ e iones de amonio que tienen radicales.

Los ejemplos de iones de amonio que tienen radicales orgánicos incluyen iones de amonio de la Fórmula general $[NHR^{20}R^{21}R^{22}]^+$ (VI), en donde, los radicales R^{20}, R^{21} y R^{22} son, cada uno independientemente, H o radicales hidrocarbilo alifáticos y/o aromáticos que tienen 1 a 12, preferentemente, 1 a 6 átomos de carbono, en donde los radicales hidrocarbilo se pueden sustituir con grupos OH y/o los átomos de carbono no adyacentes se pueden reemplazar por O o N, siempre que al menos uno de los radicales R^{20}, R^{21} y R^{22} no sea H. Además, los iones de amonio también pueden ser de la Fórmula general $[R^{20}R^{21}HN\text{-}R^{23}\text{-}NHR^{20}R^{21}]^{2+}$ (VII), en donde R^{20} y R^{21} son cada uno como se definieron anteriormente, y R^{23} es un radical alquileno que tiene 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente, un radical 1,ω-alquileno que tiene 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de iones de amonio que tienen radicales orgánicos incluyen $[NH(CH_3)_3]^+$, $[NH_2(CH_3)_2]^+$, $[NH_3(CH_3)]^+$, $[NH(C_2H_5)_3]^+$, $[NH_2(C_2H_5)_2]^+$, $[NH_3(C_2H_5)]^+$, $[NH_3(CH_2CH_2OH)]^+$, $[H_3N\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_3]^{2+}$ y $[H(H_3C)_2N\text{-}CH_2CH_2CH_2NH_3]^{2+}$.

Las sales se pueden obtener mediante la neutralización total o parcial de los monómeros (C) en la forma ácida con las bases adecuadas antes de la polimerización. Por supuesto, también es posible usar monómeros (C) en la forma ácida para la polimerización y neutralizar total o parcialmente los grupos ácidos en el copolímero hidrosoluble (P) que se obtuvo luego de la polimerización.

La cantidad de monómeros (C) es – si están presentes – de hasta 69,99 % en peso, preferentemente, 0,1 a 69,99 % en peso, en especial, 5 a 64,9 % en peso, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P) hidrosoluble.

Monómeros (D)

En otra forma de realización de la invención, los copolímeros (P) hidrosolubles comprenden, además de los monómeros (A) y (B) y, opcionalmente, los monómeros (C), al menos un monómero (D) monoetilénicamente insaturado hidrófilo, catiónico que comprende al menos un grupo amonio.

Con mayor preferencia, los monómeros (D) hidrófilos opcionalmente usados son miscibles con agua en cualquier relación. En general, la solubilidad de los monómeros (D) en agua a temperatura ambiente debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 150 g/l y, con mayor preferencia, al menos 250 g/l.

Los ejemplos de monómeros (D) catiónicos que tienen grupos amonio incluyen, en especial, derivados de amonio de N-(ω-aminoalquil)(met)acrilamidas y ésteres ω-aminoalquil(met)acrílicos.

Más en particular, los monómeros (D) que tienen grupos amonio pueden ser compuestos de las Fórmulas generales $H_2C=C(R^{10})$-CO-NR^{11}-R^{12}-$NR^{13}_3{}^+$ X^- (VIII) y/o $H_2C=C(R^{10})$-COO-R^{12}-$NR^{13}_3{}^+$ X^- (IX). En estas fórmulas, R^{10} es H o metilo, R^{11} es H o un grupo C_1- a C_4-alquilo, preferentemente, H o metilo, y R^{10} es un grupo C_1- a C_4-alquileno, preferentemente, lineal, por ejemplo, un grupo 1,2-etileno -CH_2-CH_2- o un grupo 1,3-propileno -CH_2-CH_2-CH_2-. Los radicales R^{13} son, cada uno independientemente, radicales C_1- a C_4-alquilo, preferentemente, metilo, o un grupo de la fórmula general -R^{14}-SO_3H, en donde R^{14} es un grupo C_1- a C_4-alquileno, preferentemente, lineal, o un grupo fenilo, siempre que, en general, no más de un sustituyente R^{13} sea un sustituyente que tiene grupos sulfo. Con mayor preferencia, los tres sustituyentes R^{13} son grupos metilo, lo que significa que el monómero tiene un grupo -$N(CH_3)_3{}^+$. X^-, en la fórmula anterior, es un anión monovalente, por ejemplo, Cl^-. Por supuesto, X^- también puede ser una fracción adecuada de un anión polivalente, aunque esto no se prefiera.

Los ejemplos de monómeros (D) preferidos de las Fórmulas generales (VI) o (VII) incluyen sales de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamidas y (met)acrilatos de 2-trimetilamonioetilo, por ejemplo, los cloruros correspondientes, tales como cloruro de 3-trimetilamoniopropilacrilamida (DIMAPAQUAT) y cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (MADAME-QUAT).

La cantidad de monómeros (D) es – si están presentes – de hasta 69,99 % en peso, preferentemente, 0,1 a 69,99 % en peso, en especial, 5 a 64,9, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P) hidrosoluble.

Monómeros (E)

Los copolímeros (P) hidrosolubles también pueden comprender otros monómeros monoetilénicamente insaturados (E), preferentemente, monómeros (E) hidrófilos, que no sean monómeros (A), (B), (C) ni (D).

Con mayor preferencia, los monómeros hidrófilos (E) usados opcionalmente son miscibles con agua en cualquier relación. En general, la solubilidad de los monómeros (E) en agua a temperatura ambiente debería ser de al menos 25 g/l, preferentemente, al menos 50 g/l y, con mayor preferencia, al menos 100 g/l.

Algunos ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados de esta clase incluyen monómeros que comprenden hidroxilo y/o grupos éter, por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, alcohol de alilo, hidroxiviniletiléter, hidroxivinilpropiléter, hidroxivinilbutiléter y compuestos de la

iónicos de la Fórmula general R^{18}-Y en donde R^{18} es un radical hidrocarbilo que tiene 8 a 32, preferentemente, 10 a 20 y, con mayor preferencia, 12 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo hidrófilo, preferentemente, un grupo hidrófilo no iónico, en especial, un grupo polialcoxi.

El tensioactivo no iónico es, preferentemente, un alcohol alifático de cadena larga etoxilado, que puede comprender opcionalmente componentes aromáticos.

Los ejemplos incluyen: Etoxilados de alcohol graso $C_{12}C_{14}$, etoxilados de alcohol graso $C_{16}C_{18}$, etoxilados de alcohol oxo C_{13}, etoxilados de alcohol oxo C_{10}, etoxilados de alcohol oxo $C_{13}C_{15}$, etoxilados de alcohol Guerbet C_{10} y etoxilados de alquilfenol. Algunos ejemplos particularmente útiles son los compuestos que tienen 5 a 20 unidades de etilenoxi, preferentemente, 8 a 18 unidades de etilenoxi. Opcionalmente, también puede haber pequeñas cantidades de unidades de alquilenoxi más altas, en especial, unidades de propilenoxi y/o butilenoxi, aunque la cantidad de unidades de etilenoxi debería ser, generalmente, de al menos 80 % molar en función de todas las unidades de alquilenoxi.

Son especialmente adecuados los tensioactivos seleccionados del grupo de alquilfenoles etoxilados, alcoholes iso-C13 saturados etoxilados y/o alcoholes Guerbet C10 etoxilados, en donde 5 a 20 unidades de etilenoxi, preferentemente, 8 a 18 unidades de etilenoxi, están presentes en cada uno de los radicales alquilenoxi.

La adición de los compuestos tensioactivos no polimerizables (T) durante la polimerización provoca una mejora marcada en las propiedades de rendimiento del copolímero (P) en la inyección de polímero. Más en particular, se aumenta el efecto espesante, y también se reduce el contenido de gel del copolímero. Este efecto se puede explicar, probablemente, de la siguiente manera, sin ninguna intención de que la invención se limite a esta explicación. En el caso de la polimerización en ausencia de un tensioactivo, los macromonómeros (B) forman micelas en el medio de reacción acuoso. En la polimerización, esto provoca la incorporación en bloques de las regiones de asociación hidrófoba en el polímero. Si hay un compuesto tensioactivo adicional en el curso de la preparación de los copolímeros, se forman micelas mixtas. Estas micelas mixtas comprenden componentes polimerizables y no polimerizables. Como resultado, los macromonómeros (B) se incorporan luego en bloques más cortos. Al mismo tiempo, la cantidad de estos bloques más cortos por cadena de polímero es mayor. Por lo tanto, la estructura de los copolímeros preparados en presencia de un tensioactivo difiere de la de aquellos preparados en ausencia de un tensioactivo.

Generalmente, los compuestos tensioactivos no polimerizables (T) se pueden

Fórmula $H_2C=C(R^{15})$-COO-(-CH_2-$CH(R^{16})$-O-)$_b$-R^{17} (X) o $H_2C=C(R^{15})$-O-(-CH_2-$CH(R^{16})$-O-)$_b$-R^{17} (XI) en donde R^{15} es H o metilo y b es un número de 2 a 200, preferentemente, 2 a 100. Los radicales R^{16} son, cada uno independientemente, H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, siempre que al menos 50 % molar de los radicales R^{13} sean H. Con mayor preferencia, al menos 75 % molar de los radicales R^{16} son H, con mayor preferencia, al menos 90 % molar, y son, con máxima preferencia, exclusivamente H. El radical R^{17} es H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo. Otros ejemplos de monómeros (E) incluyen derivados de N-vinilo, por ejemplo N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactam, y ésteres de vinilo, por ejemplo formiato de vinilo o acetato de vinilo. Los derivados de N-vinilo se pueden hidrolizar después de la polimerización para obtener unidades de vinilamina, y ésteres de vinilo a unidades de alcohol de vinilo.

Si llegan a estar presentes, la cantidad de tales monómeros (E) adicionales no debería exceder 15 % en peso, preferentemente, 10 % en peso, con mayor preferencia, 5 % en peso, en función de la suma total de todos los monómeros, y con máxima preferencia, no hay monómeros (E) adicionales.

Preparación de los copolímeros (P)

Los copolímeros de la invención se pueden preparar mediante métodos conocidos, en principio, por las personas del oficio de nivel medio, mediante la polimerización de radicales libres de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C), (D) y (E) en solución acuosa, por ejemplo, mediante polimerización de solución, polimerización de gel o polimerización de emulsión inversa. Estas técnicas de polimerización son conocidas, en principio, por las personas del oficio de nivel medio.

Para la polimerización, es posible usar y polimerizar soluciones acuosas o de los monómeros, junto con iniciadores adecuados para la polimerización de radicales libres. La polimerización se puede efectuar de manera térmica y/o fotoquímica. Por supuesto es posible usar aditivos y auxiliares adicionales para la polimerización, por ejemplo, antiespumantes o agentes formadores de complejos.

En una forma de realización preferida de la invención, los copolímeros usados se preparan en presencia de al menos un compuesto tensioactivo no polimerizable (T). El compuesto tensioactivo no polimerizable (T) es, preferentemente, al menos un tensioactivo no iónico, pero los tensioactivos aniónicos y catiónicos también son adecuados, siempre que no participen en la reacción de polimerización. Los compuestos pueden ser, en especial, tensioactivos, preferentemente, tensioactivos no

usar en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en función de la cantidad de todos los monómeros usados. La relación en peso de los compuestos tensioactivos no polimerizables (T) usados con respecto a los monómeros (B) es, generalmente, de 4:1 a 1:4, preferentemente, 2:1 a 1:2, con mayor preferencia, 1.5:1 a 1:1.5 y, por ejemplo, alrededor de 1:1.

En una forma de realización preferida, la polimerización libre de radicales se realiza mediante polimerización de gel, preferentemente, polimerización de gel adiabática en fase acuosa.

Para la polimerización de gel, primero se proporciona una solución que comprende los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C), (D) y/o (E), también agua o una mezcla acuosa de solvente. Las mezclas acuosas de solvente comprenden agua y solventes orgánicos miscibles con agua, en donde, generalmente, la proporción de agua es de al menos 60 % en peso, preferentemente, de al menos 85 % en peso y, con mayor preferencia, de al menos 95 % en peso. En una forma de realización de la invención, se usa exclusivamente agua como solvente. Los solventes orgánicos miscibles con agua que deben mencionarse son, en especial, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol. Generalmente, la concentración de todos los monómeros juntos es de 10 a 60 % en peso, preferentemente, de 20 a 50 % en peso, por ejemplo, de 25 a 45 % en peso, en función de la solución monomérica acuosa.

Los monómeros ácidos pueden ser total o parcialmente neutralizados antes de la polimerización. Esto se puede realizar, por ejemplo, ya sea con hidróxidos de metal álcali, o bien con amoníaco o aminas. La polimerización se debe realizar, en especial, a un pH en el rango de 5 a 7,5, preferentemente, de 5 a 7 y, por ejemplo, a un pH de 6. La solución monomérica acuosa también puede comprender distintos aditivos, por ejemplo antiespumantes o agentes formadores de complejos.

Para realizar la polimerización de gel, la solución monomérica acuosa se enfría a una temperatura de menos de +10 °C, preferentemente, a -5 °C a +5 °C. La mezcla se inertiza antes, durante o después del enfriamiento. Después del enfriamiento, se agrega al menos un iniciador para la polimerización de radicales libres, que es soluble en la solución monomérica. Preferentemente, los iniciadores pueden ser hidrosolubles, pero incluso los iniciadores que no tienen una buena hidrosolubilidad son solubles en la solución monomérica. Los iniciadores pueden ser iniciadores térmicos o fotoiniciadores.

En una forma de realización, la polimerización se inicia a temperaturas de menos de +10 °C usando iniciadores de polimerización térmicos. Para este fin, se

usan iniciadores de polimerización térmicos que pueden iniciar la polimerización incluso a esas temperaturas bajas. La persona del oficio de nivel medio conoce tales iniciadores de polimerización. Algunos ejemplos incluyen iniciadores redox o iniciadores azo que tienen una temperatura adecuadamente baja para una vida útil de 10 h. Debido a los iniciadores de polimerización agregados, la polimerización comienza lentamente a temperaturas bajas. Como resultado del calor de reacción liberado, la mezcla se calienta, y la polimerización se acelera. Generalmente, la temperatura de la mezcla aumenta a 80 a 90 °C. La polimerización produce un gel polimérico generalmente sólido.

En otra forma de realización de la polimerización de gel, la reacción se puede llevar a cabo con una mezcla de un sistema de iniciadores redox y al menos un iniciador térmico que se descompone únicamente a temperaturas relativamente altas. Esto puede ser, por ejemplo, un iniciador azo hidrosoluble que se descompone dentro del rango de temperatura de 40 °C a 70 °C. Aquí, la polimerización comienza inicialmente a las temperaturas más bajas mencionadas de menos de +10 °C, preferentemente, -5 °C a +5 °C, en virtud del sistema de iniciadores redox. Como resultado del calor de reacción liberado, la mezcla se calienta, y en consecuencia, el iniciador que se descompone en radicales libres solo a temperaturas relativamente altas comienza a descomponerse.

En otra forma de realización, la polimerización se puede llevar a cabo usando una combinación de un iniciador fotoquímico con un iniciador térmico. En este caso, la polimerización se inicia de manera fotoquímica a bajas temperaturas, y el calor de reacción liberado activa también, en última instancia, los iniciadores térmicos.

Generalmente, la polimerización de gel se efectúa sin agitación. Preferentemente, se puede realizar en lotes, por ejemplo, en un reactor simple como se describe en GB 1.054.028. De manera particularmente ventajosa, es posible usar reactores cónicos para este fin, como se describe, por ejemplo, en US 5.633.329 o US 7.619.046 B2.

La Figura 8 muestra un reactor cónico que se puede usar para la realización de la polimerización de gel. Este es un reactor tubular vertical (1) que tiene un diámetro D1 y se angosta de manera cónica (2) en un extremo inferior, en donde el diámetro en el extremo del estrechamiento cónico es D2. Generalmente, la relación D1 / D2 es de 2:1 a 25:1, preferentemente, 2:1 a 20:1 y, por ejemplo, 3:1 a 10:1. El ángulo α entre la pared en la sección cilíndrica (1) y la pared en la región del estrechamiento cónico (2) es de más de 120° y menos de 180°, en especial, de 135° a 175°, preferentemente, de

150° a 175° y, por ejemplo, de 155° a 170°. La relación de altura con respecto al diámetro D1 de la sección cilíndrica (1) del reactor puede ser de 4 a 40. La capacidad de los reactores es elegida por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo con la capacidad de producción deseada, y puede ser de 1 a 100 m^3, por ejemplo, de 5 a 50 m^3, sin ninguna intención de limitar la invención a tales capacidades.

Preferentemente, se proporcionó un recubrimiento a la superficie interna del reactor, a fin de reducir la adhesión de la mezcla de reacción a la pared del reactor, por ejemplo, con un recubrimiento de Teflon. El reactor puede estar rodeado, opcionalmente, con una cubierta para enfriar o calentar la mezcla de reacción.

En el extremo inferior, el reactor tiene un dispositivo de cierre (3). El reactor también comprende al menos un dispositivo de alimentación (4). A través de este dispositivo de alimentación (4), se pueden introducir en el reactor la solución monomérica acuosa y/o gases y/o componentes adicionales. Los gases pueden ser, en especial, gases inertes, tales como nitrógeno, argón o CO_2. Se pueden usar gases inertes para purgar el reactor para inertización. Naturalmente, también es posible que haya diferentes dispositivos de alimentación para diferentes componentes, por ejemplo, distintos dispositivos de alimentación para la solución de reacción acuosa y gases. Al menos un dispositivo de alimentación (4) puede estar preferentemente montado en la parte superior del reactor o al costado en la región superior del reactor, aunque otras disposiciones también son posibles.

Naturalmente, el reactor puede comprender componentes adicionales, por ejemplo, otros dispositivos de alimentación, por ejemplo, para aire comprimido o solventes, o aparatos de descarga para el gel, por ejemplo, pistones extraíbles dispuestos dentro del reactor, como se describe, por ejemplo, en GB 1.054.028.

La Figura 9 muestra un reactor totalmente cónico. Su construcción es similar a la del reactor parcialmente cónico dibujado, pero no tiene ninguna sección cilíndrica, y el diámetro es d1 en el extremo superior del reactor cónico y d2 en el extremo inferior. La relación d1/d2 es, generalmente, de 1,1:1 a 25:1, en especial, 2:1 a 25:1, preferentemente, 2,1 a 10:1 y, por ejemplo, 3,1 a 10:1. El ángulo β entre el diámetro superior d1 y la pared del reactor es de más de 45° y menos de 90°, preferentemente, 60° a 89°, por ejemplo, 70° a 88°. Para el resto, se hace referencia a la descripción anterior.

La polimerización de gel en el reactor totalmente cónico o en el reactor parcialmente cónico se puede realizar, preferentemente, en condiciones adiabáticas o, al menos, condiciones esencialmente adiabáticas. En el caso de este procedimiento, el

reactor no tiene ningún enfriamiento ni calentamiento. Resultará evidente para la persona del oficio de nivel medio que, de acuerdo con la temperatura interna del reactor y/o la temperatura ambiente, determinadas cantidades de calor pueden ser, por supuesto, liberadas o absorbidas a través de la pared del reactor, pero naturalmente este efecto cumple un papel aún menor en el aumento del tamaño del reactor.

Para la polimerización, la mezcla monomérica acuosa descrita anteriormente se mezcla en un aparato de mezcla y enfriamiento adecuado que está dispuesto fuera del reactor cónico, y se enfría a menos de +10 °C, preferentemente, a una temperatura de -5 °C a +5 °C. Esto se puede realizar, por ejemplo, en un tanque de mezcla que se enfría de manera adecuada, por ejemplo, por medio de enfriamiento por circulación. Una vez que se enfrió la mezcla monomérica, ya es posible agregar iniciadores que aún no forman ningún radical libre a bajas temperaturas, por ejemplo, al menos uno de los iniciadores azo mencionados anteriormente que inician la polimerización solo a temperaturas de 40 °C a 70°C. Sin embargo, tales iniciadores también se pueden agregar en un momento posterior.

Ya enfriada, se transfiere finalmente a través del dispositivo de alimentación (4) u otro dispositivo de alimentación al reactor totalmente cónico o al reactor parcialmente cónico. El reactor se debe purgar con un gas inerte antes y/o durante el llenado.

Para la polimerización, la solución monomérica está generalmente inertizada, es decir, libre de oxígeno. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, purgando la solución monomérica con un gas inerte, tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Esta purga ya se puede efectuar durante la mezcla y el enfriamiento de la solución monomérica acuosa, en un aparato separado para la inertización, por ejemplo, el aparato descrito en WO 03/066190 A1, o en el reactor mismo. Se prefiere la inertización contracorriente del reactor.

Los iniciadores de la polimerización que pueden desencadenar la polimerización incluso a bajas temperaturas se disuelven por separado y se agregan a la solución monomérica acuosa solo inmediatamente antes de la polimerización. Esto se puede realizar, por ejemplo, inyectando una solución de los iniciadores en el reactor mientras se llena el reactor con la solución monomérica acuosa, o preferentemente en el dispositivo de alimentación (4), o dentro de la línea mediante la cual el aparato de mezcla o de enfriamiento se conecta al reactor. Para una mezcla completa de la solución de iniciador con la solución monomérica acuosa, se pueden integrar unidades de mezcla adecuadas, en especial, mezcladores estáticos, en el dispositivo de

alimentación de monómeros. Por supuesto, es posible agregar de esta manera todos los iniciadores a la solución monomérica.

Debido a la adición de los iniciadores de polimerización, la polimerización comienza a temperaturas de menos de +10 °C. El calor de reacción liberado calienta la mezcla, y la polimerización se acelera. Generalmente, la temperatura de la mezcla aumenta hasta 80 a 90 °C. La polimerización produce un gel polimérico generalmente sólido.

Para retirar el gel polimérico del reactor, se abre el dispositivo de cierre (3). En general, el gel polimérico obtenido es sólido y no fluye hacia afuera del reactor sin medidas adicionales. Si el reactor utilizado tiene auxiliares mecánicos, por ejemplo, un pistón extraíble dispuesto dentro del reactor, como se describe en GB 1.054.028, el gel polimérico se puede expulsar usando tales auxiliares.

Preferentemente, la expulsión del gel polimérico del reactor totalmente cónico o del reactor parcialmente cónico se puede realizar usando gases. Para este fin, se inyecta un gas en la parte superior del reactor tubular a través del dispositivo de alimentación (4) u otro dispositivo de alimentación. Para este fin, es posible usar cualquier gas que no pueda reaccionar con el gel polimérico. De manera ventajosa, es posible, para este fin, inyectar gases inertes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono o argón a través del dispositivo de alimentación (4), porque este dispositivo de alimentación ya está presente. También se pueden usar otros gases, por ejemplo, aire comprimido. Alternativamente, es posible inyectar un líquido inerte, en especial, un precipitante para el polímero, en la parte superior del reactor. La presión del gas o del líquido es seleccionada adecuadamente por la persona del oficio de nivel medio y puede ser, por ejemplo, de $2*10^5$ a $65*10^5$ Pa, en especial, $4*10^5$ a $25*10^5$ Pa. Más en particular, se selecciona una presión tal que el gel polimérico sea descargado del reactor de manera homogénea.

Preferentemente, el gel polimérico obtenido se tritura y se seca. El secado se debe hacer, preferentemente, a temperaturas por debajo de 100 °C. Para evitar adherencias, se puede usar un agente de separación adecuado para esta etapa. El copolímero de asociación hidrófoba se obtiene en forma de gránulos o polvo.

Debido a que el polímero en polvo o en gránulos obtenido se usa generalmente en forma de solución acuosa mientras se emplea en el sitio donde se utiliza, el polímero debe disolverse en agua en el lugar. Esto puede causar la formación no deseada de grumos con los polímeros de alto peso molecular descritos. Para evitar que esto suceda, ya en el proceso de síntesis es posible agregar a los polímeros de la

invención un auxiliar que acelere o mejore la disolución del polímero secado en agua. Este auxiliar puede ser, por ejemplo, urea.

La polimerización de gel también puede ser continua. Para ello, por ejemplo, se puede usar un aparato de polimerización que tenga una cinta transportadora para colocar la mezcla que se debe polimerizar. La cinta transportadora puede contar con dispositivos para calentamiento y/o para irradiación de UV. En este método, la mezcla se vierte mediante un aparato adecuado en un extremo de la cinta, la mezcla se polimeriza mientras es transportada en la dirección de la cinta, y el gel sólido se puede retirar en el otro extremo de la cinta.

Los copolímeros obtenidos tienen en general un peso molecular promedio M_w de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol, preferentemente, $6*10^6$ g/mol a $25*10^6$ g/mol y, por ejemplo, $8*10^6$ g/mol a $20*10^6$ g/mol.

Copolímeros (P) preferidos

En una forma de realización preferida de la invención, los copolímeros hidrosolubles comprenden

- 30 a 99,99% en peso, preferentemente, 35 a 99,9% en peso, con mayor preferencia, 45 a 99,5% en peso, de al menos un monómero (A),
- 0,01 a 15% en peso, preferentemente, 0,1 a 15% en peso, con mayor preferencia, 0,5 a 8% en peso, de al menos un macromonómero (B),
- 0 a 69,99% en peso, preferentemente, 0 a 64,9% en peso, con mayor preferencia, 0 a 54,5% en peso, de al menos un monómero (C),
- 0 a 69,99% en peso, preferentemente, 0 a 64,9% en peso, con mayor preferencia, 0 a 54,5% en peso, de al menos un monómero (D), y
- 0 a 15% en peso, preferentemente, 0 a 10% en peso, con mayor preferencia, 0 a 5% en peso, de al menos un monómero (E),

en cada caso, en función de la cantidad total de todos los monómeros, siempre que la cantidad total de los monómeros (A) a (E) sea 100 % en peso.

En otras palabras, no hay otros monómeros aparte de los monómeros (A), (B) y opcionalmente, (C), (D) y (E). Preferentemente, en esta forma de realización, no hay monómeros (E) presentes.

Los monómeros (A) a (E), que incluyen monómeros preferidos (A) a (E), se describieron anteriormente.

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (P) es un copolímero seleccionado del grupo de copolímero (P1), copolímero (P2), copolímero

(P3) y copolímero (P4), preferentemente, un copolímero seleccionado del grupo de copolímero (P1), (P2) y (P3). Los copolímeros (P1), (P2), (P3) y (P4) se describen a continuación.

Copolímero (P1)

En una forma de realización preferida de la invención, los copolímeros (P) hidrosolubles son copolímeros (P1) hidrosolubles.

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

Los copolímeros (P1) hidrosolubles comprenden, como macromonómeros (B), la mezcla ya descrita de los macromonómeros (B1) y (B2), en donde la proporción molar de los macromonómeros (B1) es, en especial, de 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, con mayor preferencia, 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, 0,5 a 0,8, en función de la suma total de (B1) y (B2).

Además, en el copolímero (P1), en las Fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), cada uno de los radicales e índices se definen de la siguiente manera:

R^1: H o metilo,

R^2: un grupo de enlace divalente $-OR^{35}-$, en donde R^{35} es un grupo l,ω-alquileno lineal que tiene 1 a 6, preferentemente, 3 a 6 y, con mayor preferencia, 4 átomos de carbono,

R^3: grupos etileno $-CH_2CH_2-$,

R^4: independientemente, grupos alquileno $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, en donde la suma total de los átomos de carbono R^6, R^7, R^8 y R^9 es 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 $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$, R^6, R^7 y R^8 son cada uno H, y R^9 es etilo,

R^5 un grupo etileno $-CH_2CH_2-$,

a un número de 20 a 28, preferentemente, 23 a 26,

b un número de 10 a 25, preferentemente, 14 a 23, con mayor preferencia, 14 a 20, con máxima preferencia, 14 a 18,

c un número de 0 a 2, preferentemente, 0 a 1,5, y

d un número de 1,5 a 10, preferentemente, 1,5 a 5.

Los copolímeros (P1) comprenden también, además de los monómeros (A) y

(B), al menos un monómero (C) que comprende grupos $-SO_3H$ o las sales de estos. Los ejemplos de tales monómeros ya se mencionaron anteriormente. Se prefieren el ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico; con mayor preferencia, el monómero (C) es ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico.

En los copolímeros (P1), la cantidad de monómeros (A) es, en general, de 40 a 60 % en peso, preferentemente, 45 a 55 % en peso, la cantidad de monómeros (B) es de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente, 0,5 a 3 % en peso y, por ejemplo, 0,8 a 2,5 % en peso, y la cantidad de monómeros (C) es 40 a 60 % en peso, preferentemente, 45 a 55 % en peso, en cada caso, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P1) hidrosoluble. Preferentemente, la cantidad total de monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P1) hidrosoluble es de 100% en peso.

Los copolímeros (P1) tienen, en general, un peso molecular promedio M_w de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol, preferentemente, $2*10^6$ g/mol a $16*10^6$ g/mol.

Copolímero (P2)

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (P) es un copolímero (P2).

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

Los copolímeros (P2) hidrosolubles comprenden, como macromonómeros (B), la mezcla ya descrita de los macromonómeros (B1) y (B2), en donde la proporción molar de los macromonómeros (B1) es, en especial, de 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, con mayor preferencia, 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, 0,5 a 0,8, en función de la suma total de (B1) y (B2).

Además, en el copolímero (P2), en las Fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), cada uno de los radicales e índices es como se definió anteriormente para el copolímero (P1), que incluye los rangos preferidos detallados.

Los copolímeros (P2) comprenden también, como los monómeros (A) y (B), al menos un monómero (C) que comprende grupos COOH o las sales de este. Los ejemplos de tales monómeros se mencionaron anteriormente e incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se prefiere el (met)ácido acrílico; se prefiere, en particular, el ácido acrílico.

En los copolímeros (P2), la cantidad de monómeros (A) es, en general, de 50 a 85 % en peso, preferentemente, 55 a 80 % en peso, la cantidad de monómeros (B) es de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente, 0,5 a 8 % en peso y, por ejemplo, 0,8 a 5 %

en peso, y la cantidad de monómeros (C) es de 5 a 45 % en peso, preferentemente, 10 a 40 % en peso y, por ejemplo, 15 a 30 % en peso, en cada caso, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P2) hidrosoluble. Preferentemente, la cantidad total de monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P2) hidrosoluble es de 100% en peso.

Los copolímeros (P2) tienen, en general, un peso molecular promedio M_w de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol, preferentemente, $4*10^6$ g/mol a $22*10^6$ g/mol.

Copolímero (P3)

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (P) es un copolímero (P3).

Los copolímeros (P3) comprenden, como monómero (A), (met)acrilamida, preferentemente, acrilamida.

Los copolímeros (P3) hidrosolubles comprenden, como macromonómeros (B), la mezcla ya descrita de los macromonómeros (B1) y (B2), en donde la proporción molar de los macromonómeros (B1) es, en especial, de 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, con mayor preferencia, 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, 0,5 a 0,8, en función de la suma total de (B1) y (B2).

Además, en el copolímero (P3), los radicales e índices en las Fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2) son cada uno como se definieron anteriormente para el copolímero (P1), que incluye los rangos preferidos detallados.

Los copolímeros (P3) comprenden, además de los monómeros (A) y (B), al menos dos monómeros (C), a saber, al menos un monómero (C1) que comprende grupos COOH o las sales de este, y al menos un monómero (C2) que comprende grupos SO_3H o las sales de este.

Los ejemplos de monómeros (C1) se mencionaron anteriormente e incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se prefiere el (met)ácido acrílico; se prefiere, en particular, el ácido acrílico.

Los ejemplos de monómeros (C2) ya se mencionaron anteriormente. Se prefieren el ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y el monómero (C2) es, con mayor preferencia, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico.

En los copolímeros (P3), la cantidad de monómeros (A) es, en general, de 30 a 85 % en peso, preferentemente, 40 a 80 % en peso, la cantidad de monómeros (B) es de 0,5 a 10 % en peso, preferentemente, 0,8 a 5% en peso, la cantidad de monómeros

(C1) es de 5 a 40 % en peso, preferentemente, 5 a 30 % en peso, y la cantidad de monómeros (C2) es de 5 a 40 % en peso, preferentemente, 5 a 30 % en peso, en cada caso, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P) hidrosoluble. Preferentemente, la cantidad total de monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P2) hidrosoluble es de 100% en peso.

Los copolímeros (P3) tienen, en general, un peso molecular promedio M_w de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol, preferentemente, $2*10^6$ g/mol a $20*10^6$ g/mol.

Copolímero (P4)

En otra forma de realización preferida de la invención, el copolímero (P) es un copolímero (P4).

Los copolímeros (P4) comprenden, como monómero (A), (met)acrilamida, preferentemente, acrilamida.

Los copolímeros (P4) hidrosolubles comprenden, como macromonómeros (B), la mezcla ya descrita de los macromonómeros (B1) y (B2), en donde la proporción molar de los macromonómeros (B1) es, en especial, de 0,3 a 0,95, preferentemente, 0,45 a 0,9, con mayor preferencia, 0,5 a 0,9 y, por ejemplo, 0,5 a 0,8, en función de la suma total de (B1) y (B2).

Además, en el caso del copolímero (P4), en las Fórmulas (I) y (II) de los macromonómeros (B1) y (B2), cada uno de los radicales e índices es como se definió anteriormente para el copolímero (P1), que incluye los rangos preferidos detallados.

Los copolímeros (P4) comprenden esencialmente solo los monómeros (A) y (B). Además, otros monómeros pueden estar presentes en pequeñas cantidades, en especial, otros monómeros seleccionados del grupo de monómeros (C), monómeros (D) y monómeros (E). En una forma de realización, los copolímeros P4 consisten en los monómeros (A) y (B).

En los copolímeros (P4), la cantidad de monómeros (A) es, en general, de 80 a 99,9 % en peso, preferentemente, 90 a 99,5 % en peso, por ejemplo, 97 % en peso a 99,5 % en peso, y la cantidad de monómeros (B) de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente, 0,5 a 3 % en peso, en cada caso, en función de la suma total de todos los monómeros en el copolímero (P4) hidrosoluble. Preferentemente, la cantidad total de monómeros (A) y (B) en el copolímero (P4) hidrosoluble es de 100 % en peso.

Los copolímeros (P4) tienen, en general, un peso molecular promedio M_w de $1*10^6$ g/mol a $30*10^6$ g/mol.

Proceso para la producción de petróleo mineral

Para ejecutar el proceso de acuerdo con la invención, al menos un pozo de producción y al menos un pozo de inyección se hunden en el depósito de petróleo mineral. En general, un depósito proporcionará una pluralidad de pozos de inyección y una pluralidad de pozos de producción. Una formulación acuosa del copolímero (P) hidrosoluble descrito se inyecta en el depósito de petróleo mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el petróleo mineral se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. En virtud de la presión generada por la formulación acuosa inyectada, denominada "inyección de polímero", el petróleo mineral fluye en dirección al pozo de producción y se produce a través del pozo de producción. En este contexto, la expresión "petróleo mineral" no solo significa petróleo monofásico; la expresión también comprende las emulsiones habituales de petróleo crudo-agua.

De acuerdo con la invención, la temperatura de depósito del depósito de petróleo mineral, en donde se usa el proceso de acuerdo con la invención, es de 20 a 120 °C, en especial, 35 °C a 120 °C, preferentemente, 40 °C a 100 °C, con mayor preferencia, 45 °C a 90 °C y, por ejemplo, 50 °C a 80 °C.

Será evidente para la persona del oficio de nivel medio que un depósito de petróleo mineral también puede tener una cierta distribución de temperatura. Tal temperatura de depósito se basa en la región del depósito entre los pozos de inyección y producción, que se encuentra cubierta por la inyección de polímero. Los medios para determinar la distribución de temperatura de un depósito de petróleo mineral son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio. En general, la distribución de temperatura se determina mediante las mediciones de temperatura en puntos particulares en la formación, en combinación con los cálculos de simulación, que también toman en cuenta la cantidad de calor que se introduce en la formación y la cantidad de calor que se retira de la formación.

El proceso de acuerdo con la invención se puede usar, en especial, en el caso de los depósitos de petróleo mineral que tienen una porosidad promedio de 10 mD ($9{,}87*10^{-15}$ m^2) a 4 D ($3{,}95*10^{-12}$ m^2), preferentemente, 100 mD ($9{,}87*10^{-14}$ m^2) a 2 D ($1{,}97*10^{-12}$ m^2) y, con mayor preferencia, 200 mD ($1{,}97*10^{-13}$ m^2) a 1 D ($9{,}87*10^{-13}$ m^2). La persona del oficio de nivel medio informa sobre la permeabilidad de una formación de petróleo mineral en la unidad "darcy" (abreviada como "D" o "mD" para "milidarcy", 1 D = $9{,}86923*10^{-13}$ m^2) y se puede determinar mediante la velocidad de flujo de una fase líquida en la formación de petróleo mineral como una función del diferencial de presión aplicado. La velocidad de flujo se puede determinar en experimentos de

inyección de núcleo con núcleos de perforación que se retiraron de la formación. Se pueden encontrar detalles sobre esto, por ejemplo, en K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller en "*Oil and Gas", páginas 37 ff., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Wiley-VCH, Weinheim 2010.* Será evidente para la persona del oficio de nivel medio que la permeabilidad en un depósito de petróleo mineral no necesita ser homogénea; por el contrario, en general, puede tener cierta distribución, y la permeabilidad indicada de un depósito de petróleo mineral es, en consecuencia, una permeabilidad promedio.

El proceso se ejecuta mediante una formulación acuosa que comprende, además de agua, al menos el copolímero (P) descrito. También es posible usar mezclas de diversos copolímeros de asociación hidrófoba.

La formulación puede estar compuesta de agua dulce o agua que comprende sales. Por supuesto, se pueden incluir mezclas de diversas sales. Por ejemplo, es posible usar agua de mar para producir la formulación acuosa, o es posible usar agua de formación producida, que se reutiliza de esta forma. En el caso de las plataformas marítimas de producción, la formulación está compuesta, en general, de agua de mar. En las instalaciones terrestres de producción, el polímero, en primer lugar, se puede disolver ventajosamente en agua dulce, y la solución que se obtiene se puede diluir a la concentración de uso deseada con el agua de formación.

En especial, las sales pueden ser sales de metal álcali y sales de metal alcalinotérreo. Los ejemplos de cationes típicos incluyen Na^+, K^+, Mg^{2+} y Ca^{2+}, y los ejemplos de aniones típicos incluyen cloruro, bromuro, hidrogencarbonato, sulfato y borato.

Si la formulación comprende sales, en general, al menos uno o más de un ion de metal álcali está presente, en especial, al menos Na^+. Además, es posible que los iones de metal alcalinotérreo estén presentes, en cuyo caso la relación en peso de iones de metal álcali/iones de metal alcalinotérreo es, en general, ≥ 2, preferentemente, ≥ 3. Los aniones que están presentes son, en general, al menos uno o más de un ion de haluro, en especial, al menos Cl^-. En general, la cantidad de Cl^- es de al menos 50 % en peso, preferentemente, al menos 80 % en peso, en función de la suma total de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en la formulación acuosa puede ser de hasta 350 000 ppm (partes en peso) en función de la suma total de todos los componentes en la formulación, por ejemplo, 2000 ppm a 350 000 ppm, en especial, 5000 ppm a 250 000 ppm. Si se usa agua de mar para hacer la formulación, el