

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 596**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 120/34 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

C09K 8/68 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

C08F 20/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2022** E 22198523 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023** EP 4159769

54 Título: **Polímeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y método de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

29.09.2021 CN 202111152476

21.10.2021 FR 2111192

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

23.04.2024

73 Titular/es:

SNF GROUP (100.0%)

ZAC de Milieux

42160 Andrézieux-Bouthéon, FR

72 Inventor/es:

FAVERO, CÉDRICK;

KIEFFER, JOHANN;

LEGRAS, BENOÎT;

BOISSE, NICOLAS y

LING, JING

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 966 596 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y método de preparación de los mismos

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un polímero soluble en agua obtenido a partir de una composición que comprende por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en combinación con por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, y usos de los mismos.

10

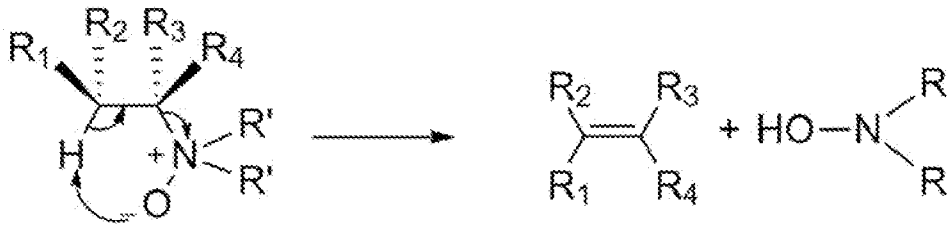
Antecedentes

El acrilato de 2-dimetilaminoetilo es un monómero bien conocido que se utiliza para producir polímeros en muchas industrias, tales como el tratamiento de aguas, la producción de papel, el cuidado doméstico y personal o la industria petroquímica, tal como la recuperación optimizada de petróleo, la fracturación hidráulica, el control del agua y otros.

15

Durante periodos prolongados de almacenamiento o el transporte de larga distancia, dichos monómeros experimentan degradación debido a la eliminación de Cope. La eliminación de Cope es una eliminación periplanar syn en la que seis electrones se mueven en un anillo de cinco elementos de acuerdo con la figura a continuación:

20



25

El dióxígeno natural presente, que es necesario para activar el inhibidor de polimerización, tal como la monometil éter de hidroquinona (MeHQ), durante el almacenamiento de dichos monómeros puede reaccionar con la amina terciaria y formar un óxido de amina. El óxido de amina es escindible bajo un mecanismo inducido térmicamente en acrilato de vinilo y una hidroxidimetilamina en el caso del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo.

30

La eliminación de Cope es un fenómeno habitual, que resulta en la formación de una cantidad no despreciable de acrilato de vinilo cuando se almacenan dichos monómeros durante un periodo prolongado. El acrilato de vinilo también puede formarse durante la síntesis de dichos monómeros.

35

En algunas industrias, por ejemplo en la industria de la fracturación hidráulica o en la industria del papel, existe una necesidad de polímero de peso molecular muy alto y totalmente lineal, por ejemplo como reductor de la fricción o como adyuvante de retención en la fabricación del papel. Dicha impureza crea un enlace covalente entre dos monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y al preparar polímeros a partir de monómeros que comprenden acrilato de vinilo, se reducen considerablemente sus rendimientos.

40

El documento de patente US n.º 10.343.980 describe la preparación de (met)acrilamida de N,N-(di)alquilaminoalquilo o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo y la sal de amonio cuaternario mediante el control de la cantidad de dióxígeno presente durante la síntesis de dichos monómeros y por lo tanto, la cantidad de acrilato de vinilo presente durante la polimerización.

45

El control de las condiciones operativas de los procedimientos anteriormente descritos necesita ser muy estricta y etapas adicionales de tratamiento, como las etapas de purificación, pueden conducir a la formación de diversos productos secundarios, la mayoría de los cuales no puede mantenerse en el producto final. Dichas etapas adicionales conducirán automáticamente a desventajas conocidas, por ejemplo, pérdida de rendimiento, costes incrementados de operación y mantenimiento y, lo más importante, no evitarán la formación de impurezas adicionales de acrilato de vinilo durante el almacenamiento de los monómeros causada por la presencia de dióxígeno durante el almacenamiento, que resulta necesario para la activación del inhibidor de polimerización, tal como MeHQ, tal como se indica en la publicación "The role of hydroquinone monomethyl ether in the stabilization of acrylic acid", Holger Becker y Herbert Vogel, Chem. Eng. Technol. 2006, 29, n.º 10, 1227-1231. El documento n.º US2003/191338 A1 describe la utilización de alfa-tocoferol como inhibidor de polimerización en composiciones de monómero (met)acrílico. El documento n.º WO2017/187067 A1 describe copolímeros basados en acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y su utilización en el tratamiento de aguas, el tratamiento del papel o textiles o como aditivos en la industria petroquímica.

55

El solicitante inesperadamente ha encontrado que mediante la combinación de monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales con por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, se

inhibe la formación de acrilato de vinilo y los polímeros que resultan de dichos monómeros y/o sus sales presentan mejores rendimientos.

5 La preparación de los polímeros de la invención es parte de un principio general de mejora de los rendimientos de los productos. Los mejores rendimientos de los polímeros de la invención permiten la reducción de la cantidad de producto necesaria para la aplicación y reducen el consumo de agua; por lo tanto, participan implícitamente en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, tales como el CO₂.

10 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un polímero soluble en agua obtenido mediante polimerización de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en presencia de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.

15 La invención se refiere, además, al procedimiento de preparación de dicho polímero soluble en agua, que comprende la polimerización de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en presencia de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.

20 La invención se refiere, además, a un procedimiento para inhibir la formación de acrilato de vinilo que resulta de una reacción entre por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales y oxígeno, que comprende mezclar dicho monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales con un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.

La presente invención se refiere, además, a una composición que comprende:

25 - entre 1 % y 99,9999 % de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
- entre 1 % y 10.000 ppm de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, basado en la cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
- opcionalmente por lo menos un aditivo seleccionado de entre biocidas, inhibidores de polimerización, absorbentes de humedad y estabilizantes del color.

30 La cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, y opcionalmente el aditivo, se expresa con respecto al peso total de la composición. La cantidad de tocoferol y/o sus derivados, o de tocotrienol y/o sus derivados, se expresa con respecto a la cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.

35 El experto en la materia conoce cómo ajustar las cantidades de los constituyentes de la composición, en particular las cantidades de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, tocoferol y/o sus derivados, o tocotrienol y/o sus derivados, y opcionalmente, el aditivo, hasta alcanzar 100 % en peso.

40 La presente invención se refiere, además, a la utilización de dicho polímero soluble en agua en el tratamiento de aguas, deshidratación de lodos, proceso de fabricación de papel, agricultura, composiciones cosméticas y detergentes, proceso textil y proceso petroquímico.

45 Finalmente, la presente invención se refiere, además, a la utilización de dicho polímero soluble en agua como dispersante, coagulante, floculante, espesante, agente abrasivo, reductor de fricción, superabsorbente y adyuvante de retención.

Descripción de la invención

50 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a un homopolímero o un copolímero que comprende por lo menos dos monómeros diferentes.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "A y/o B" se refiere a "A o B, o A y B".

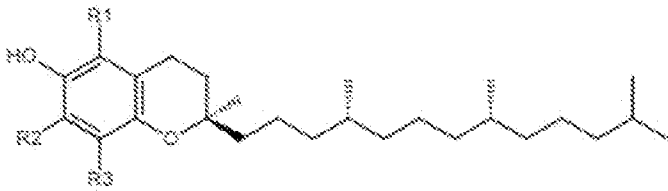
55 Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "polímero soluble en agua" se refiere a un polímero que proporciona una solución acuosa (concentración de 10 gl⁻¹ a 25 °C) sin partículas insolubles después de mezclarla adecuadamente con agua.

60 La presente invención se refiere a un polímero soluble en agua obtenido a partir de una composición que comprende por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en combinación con por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.

El tocoferol y sus derivados, y el tocotrienol y sus derivados, existen en cuatro formas diferentes: α (alfa), β (beta), γ (gamma) y δ (delta) dependiendo de sus sustituyentes y sus posiciones.

65 Derivados de tocoferoles:

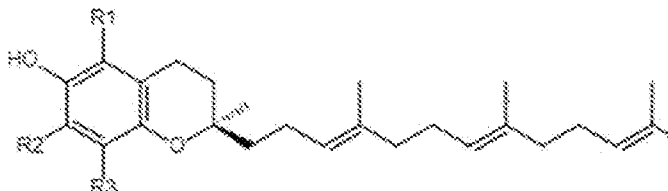
Tabla 1

Derivados de tocoferoles	R ¹	R ²	R ³	Nombre
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-Tocoferol
	CH ₃	H	CH ₃	β-Tocoferol
	H	CH ₃	CH ₃	γ-Tocoferol
	H	H	CH ₃	δ-Tocoferol

Derivados de tocotrienoles:

5

Tabla 2

Derivados de tocotrienoles	R ¹	R ²	R ³	Nombre
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	α-Tocotrienol
	CH ₃	H	CH ₃	β-Tocotrienol
	H	CH ₃	CH ₃	γ-Tocotrienol
	H	H	CH ₃	δ-Tocotrienol

10 En una realización preferente de la invención, el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales se combina con un tocoferol y/o un tocotrienol.

En una realización más preferente de la invención, el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales se combina con un tocoferol.

15 En este caso, el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales se combinan preferentemente con un α-tocoferol.

20 La cantidad de tocoferol o tocoferoles y/o sus derivados, y/o tocotrienol o tocotrienoles y/o sus derivados preferentemente está comprendida entre 1 ppm y 10.000 ppm, respecto a la cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, preferentemente entre 1 ppm y 1.000 ppm, más preferentemente entre 5 ppm y 500 ppm, y todavía más preferentemente, entre 5 ppm y 50 ppm.

25 El tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados, puede combinarse con el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en cualquier momento.

Más exactamente, el tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados pueden combinarse antes, durante y al final o después de la síntesis del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales. Preferentemente, se añaden después de la síntesis del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo.

30 El tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados pueden combinarse antes, durante y al final o después de una etapa de purificación del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales. Preferentemente, se añaden después de la etapa de purificación.

35 La etapa o etapas de purificación comprende, por ejemplo y sin limitación, destilación, destilación fraccionada y cristalización. Preferentemente, la etapa de purificación es una destilación fraccionada.

40 El tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados también pueden combinarse antes o durante el almacenamiento de los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, o inmediatamente antes de su polimerización o inmediatamente antes de su cuaternización o salificación. Preferentemente se combinan antes del almacenamiento de los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.

Con el fin de incrementar la eficiencia de la inhibición de la formación de acrilato de vinilo, el tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados, y el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales preferentemente se mezclan de manera homogénea.

5 La mezcla puede llevarse a cabo, por ejemplo y sin limitación, mediante agitación, en un mezclador estático, en un bucle de recirculación o mediante burbujeo con un gas. Preferentemente, la mezcla se lleva a cabo mediante agitación.

La duración de la mezcla garantiza la homogeneidad de la composición. Generalmente, la mezcla durante por lo menos 1 min, preferentemente por lo menos 10 min, más preferentemente por lo menos 30 min y todavía más preferentemente por lo menos 60 min.

15 Según el estado de la técnica, los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales generalmente se almacenan durante menos de 3 meses con el fin de limitar la cantidad de acrilato de vinilo formado en aproximadamente 20 ppm. Según la invención, dichos monómeros pueden almacenarse durante 6 meses, y la cantidad de acrilato de vinilo es inferior a 10 ppm respecto a la cantidad de monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y tras 12 meses la cantidad de acrilato de vinilo formado es inferior a 20 ppm.

20 La concentración de acrilato de vinilo en los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo puede determinarse utilizando el análisis de CG con un instrumento Agilent 7820A dotado de detector de EM y una columna DB-WAX de 30 m, con helio como gas portador a 1 ml/min. La temperatura del inyector y la línea de transferencia se mantuvieron a 250 °C. La inyección se llevó a cabo con 1 µl en una relación de separación de 1:100. La temperatura del horno era de 80 °C mantenidos durante 5 min; después se incrementó a razón de 5 °C/min hasta 122 °C durante 2 min y, a continuación, se incrementó a 240 °C a razón de 35 °C/min durante 11 min.

25 El monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo puede encontrarse en su forma neutra, cuaternizada o salificada. El acrilato de 2-dimetilaminoetilo puede estar parcial o totalmente cuaternizado o salificado. Preferentemente, el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo, cuando se cuaterniza, se cuaterniza con cloruro de metilo.

30 Preferentemente, el polímero soluble en agua de la invención comprendía por lo menos 1 % molar del monómero acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales (de la composición), respecto al número total de moles de monómero en el polímero, preferentemente por lo menos 2 % molar, más preferentemente por lo menos 5 % molar, más preferentemente por lo menos 10 % molar, más preferentemente por lo menos 15 % molar, más preferentemente por lo menos 20 % molar, más preferentemente por lo menos 25 % molar y todavía más preferentemente por lo menos 30 % molar.

35 Otro objetivo de la invención es una composición que comprende:

- entre 1 % y 99,9999 % de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
- entre 1 % y 10.000 ppm de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, basado en la cantidad de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
- 40 - opcionalmente por lo menos un aditivo seleccionado de entre biocidas, inhibidores de polimerización, absorbentes de humedad y estabilizantes del color.

45 En una realización preferente de la invención, la composición comprende entre 5 % y 95 % del monómero acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.

En una realización preferente de la invención, la composición comprende entre 2 y 10.000 ppm de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, respecto a la cantidad de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, más preferentemente entre 5 y 1.000 ppm.

50 A más de 10.000 ppm de tocoferol y/o sus derivados, o de tocotrienol y/o sus derivados, respecto a la cantidad de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales, el interés económico de la composición cae drásticamente. A una concentración inferior a 1 ppm de tocoferol y/o sus derivados, o de tocotrienol y/o sus derivados, el efecto de prevención de la formación de acrilato de vinilo es mucho más débil y, de esta manera, no es significativo.

55 La composición de la invención puede comprender otros aditivos como, a título de ejemplo y sin limitación, biocidas, inhibidores de polimerización, absorbentes de humedad, estabilizantes del color, y otros.

60 En una realización preferente de la invención, la composición comprende por lo menos un estabilizador del color seleccionado de entre: niacinamida, retinol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol (3-BHA), 2-terc-butil-4-hidroxianisol y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Más preferentemente, el estabilizante del color es 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Al utilizar un estabilizante de color, la proporción en peso entre el tocoferol o sus derivados, o el tocotrienol o sus derivados, y el estabilizante del color está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 10.

65 *Polímero soluble en agua*

El polímero soluble en agua de la invención puede obtenerse mediante polimerización de la composición indicada anteriormente y/o monómeros no iónicos y/o monómeros aniónicos, y/o monómeros catiónicos y/o monómeros zwitteriónicos. Debido a que el monómero acrilato de 2-dimetilaminoetilo es catiónico, el polímero soluble en agua de la invención es catiónico o anfotérico.

5 El monómero o monómeros catiónicos adicionales que pueden utilizarse en la invención se seleccionan preferentemente de monómeros de vinilo solubles en agua, más particularmente del tipo acrilamida, acrílico, alílico o maleico que presentan un grupo de amonio cuaternario. En particular y sin limitación, acrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEA) cuaternizado o salificado, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA) cuaternizado o salificado, alilamina cuaternizada o salificada, alildimetilamina cuaternizada o salificada, dialilmetilamina cuaternizada o salificada, cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), acrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizada o salificada, cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC), metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizada o salificada y cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC). Preferentemente, el monómero catiónico adicional es cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC).

15 El polímero soluble en agua preferentemente comprende entre 0 % y 99 % molar de uno o más monómeros catiónicos adicionales respecto al número total de moles de monómeros de dicho polímero, preferentemente 99 % molar o menos, más preferentemente 98 % molar o menos, más preferentemente 95 % molar o menos, más preferentemente 90 % molar o menos, más preferentemente 85 % molar o menos, más preferentemente 80 % molar o menos, más preferentemente 75 % molar o menos, más preferentemente 70 % molar o menos, y todavía más preferentemente 50 % molar o menos.

25 El monómero o monómeros no iónicos que pueden utilizarse en la invención se seleccionan preferentemente de los monómeros de vinilo solubles en agua. Los monómeros preferentes pertenecientes a esta familia son, por ejemplo, acrilamida, methacrilamida, N-isopropiacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, acrilólmorfolina (ACMO), diacetona-acrilamida, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el monómero no iónico es acrilamida.

30 El polímero soluble en agua preferentemente comprende entre 0 % y 99 % molar de uno o más monómeros no iónicos respecto al número total de moles de monómeros de dicho polímero, preferentemente 95 % molar o menos, preferentemente 90 % molar o menos, más preferentemente 80 % molar o menos, y todavía más preferentemente, 70 % molar o menos.

35 El monómero o monómeros aniónicos que pueden utilizarse en la invención se seleccionan preferentemente de monómeros que presentan una función carboxílico y sales de los mismos; monómeros que presentan una función ácido sulfónico y sales de la misma; monómeros que presentan una función ácido fosfónico y sales de la misma. Entre los monómeros aniónicos se incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, acrilamida de ácido butilo terciario-sulfónico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y hemiésteres de los mismos. Los monómeros aniónicos más preferentes son ácido acrílico, acrilamida de ácido butilo terciario-sulfónico (ATBS, por sus siglas en inglés), ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico y sales de los mismos. Preferentemente, el monómero aniónico es ácido acrílico.

Los monómeros aniónicos pueden estar no salificados, o parcial o totalmente salificados.

45 La forma salificada corresponde preferentemente a un metal alcalino (Li, Na, K, etc.), un metal alcalinotérreo (Ca, Mg, etc.) o sales amónicas, en particular amonio cuaternario. Las sales preferentes son las sales sódicas.

50 La forma no salificada corresponde a la forma ácida del monómero aniónico, p. ej., $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ en el caso del ácido acrílico. La salificación puede llevarse a cabo antes y/o durante y/o después de la polimerización. La salificación puede ser parcial o total.

La parte aniónica del polímero soluble en agua puede obtenerse mediante posthidrólisis.

55 La reacción de posthidrólisis es una reacción química en un polímero después de su formación mediante polimerización de monómeros. Esta etapa consiste en hacer reaccionar grupos funcionales hidrolizables de monómeros, preferentemente monómeros no iónicos, más preferentemente monómeros que contienen una función hidrolizable (preferentemente amida o éster), con un agente de hidrólisis. Dicho agente de hidrólisis puede ser un enzima, una resina de intercambio iónico o un metal alcalino. Preferentemente, el agente de hidrólisis es una base de Brønsted, p. ej., NaOH o KOH. Durante dicha etapa de posthidrólisis del polímero, se incrementa el número de funciones ácido carboxílico (COOH) y/o de funciones carboxilato (COO⁻). En efecto, la reacción entre el agente de hidrólisis (por ejemplo, una base de Brønsted) y la función hidrolizable (por ejemplo, una función amida o éster) presente en el polímero produce grupos carboxilato. La hidrólisis puede llevarse a cabo antes y/o durante y/o después de la polimerización. La hidrólisis puede ser parcial o total.

65 El polímero soluble en agua preferentemente comprende entre 0 % 100 % molar de forma salificada del monómero o monómeros aniónicos respecto al número total de monómeros aniónicos en el polímero.

El polímero soluble en agua preferentemente comprende entre 0 % y 99 % molar de uno o más monómeros aniónicos respecto al número total de moles de monómeros de dicho polímero, preferentemente 40 % molar o menos, preferentemente 30 % molar o menos, más preferentemente 20 % molar o menos, y todavía más preferentemente, 10 % molar o menos.

5 En una realización particular de la invención, el monómero aniónico es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico en su forma hidratada. La forma hidratada del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico es una forma particular de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico obtenible mediante cristalización controlada del monómero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. El documento de patente US n.º 10.759.746 describe cómo obtener la forma hidratada del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

El monómero o monómeros zwitteriónicos solubles en agua y el monómero o monómeros hidrofóbicos pueden utilizarse como monómeros adicionales en el polímero de la invención.

15 El experto en la materia sabe que una composición de polímero no puede exceder 100 % molar de monómeros al preparar el polímero soluble en agua según la invención. De esta manera, ajustará las cantidades del monómero o monómeros indicados anteriormente con el fin de no exceder 100 % molar.

20 Según la invención, el polímero soluble en agua puede presentar una estructura lineal, ramificada, estrellada, de peine, de bloque, estructura de microbloques o una polidispersidad controlada del peso molecular. Dichas propiedades pueden obtenerse mediante selección de uno o más de los siguientes: el iniciador, el agente de transferencia y la técnica de polimerización.

25 Los conocimientos generales del experto en la materia le permitirán preparar un polímero soluble en agua que presente uno de dichos tipos de estructura. El polímero soluble en agua de la invención, con una morfología específica tal como se ha indicado anteriormente, se mantiene soluble en agua.

30 El polímero soluble en agua puede estar entrecruzado. Al utilizar un agente de entrecruzamiento, la cantidad utilizada es tal que el polímero soluble en agua sigue siendo soluble en agua. El experto en la materia conocerá cómo ajustar la cantidad de agente entrecruzante y, en su caso, la cantidad del agente de transferencia de cadena, de manera que el polímero soluble en agua se mantenga soluble en agua.

En una realización preferente de la invención, el polímero soluble en agua de la invención no está entrecruzado.

35 El polímero soluble en agua según la invención preferentemente presenta un peso molecular medio en peso comprendido entre 50.000 g/mol y 30.000.000 g/mol, preferentemente de entre 100.000 g/mol y 20.000.000 g/mol, más preferentemente de entre 500.000 g/mol y 15.000.000 g/mol. El peso molecular medio en peso es preferentemente superior o igual a 1 millón de g/mol, más preferentemente superior o igual a 2 millones de g/mol, todavía más preferentemente superior o igual a 10 millones de g/mol.

40 Según la presente invención, el peso molecular medio en peso se determina a partir de la viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca puede medirse mediante métodos conocidos por el experto en la materia. La viscosidad intrínseca puede calcularse a partir de los valores de viscosidad reducida para diferentes concentraciones mediante un método gráfico que consiste en representar gráficamente los valores de viscosidad reducidos (en el eje de ordenada) frente a las concentraciones (en el eje de abscisa) y extrapolar la curva a la concentración cero. El valor de viscosidad intrínseca se lee del eje de ordenada o mediante la utilización del método de los cuadrados mínimos. A continuación, puede determinarse el peso molecular medio en peso mediante la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

50 en la que:

[η] es la viscosidad intrínseca del polímero determinada mediante el método de medición de la viscosidad en solución,

55 K es una constante empírica,

M es el peso molecular del polímero y

α es el coeficiente de Mark-Houwink.

α y K dependen del sistema de polímero-solvente particular. Hay unas tablas que proporcionan los valores de α y K de acuerdo con el sistema de polímero-solvente.

60 La formación del polímero soluble en agua no requiere un procedimiento específico de polimerización. El polímero soluble en agua puede obtenerse mediante todas las técnicas de polimerización conocidas por el experto en la materia que resulten en un polímero que está, preferentemente, en forma de polvos, tales como las técnicas siguientes: polimerización en gel seguido de etapas de secado y trituración; polimerización por precipitación; polimerización en solución, seguido de una etapa de secado por pulverización; polimerización en emulsión inversa, seguido de una etapa de secado por pulverización; polimerización en suspensión inversa, ventajosamente para obtener micropelotas;

polimerización micelar, seguida o no por una etapa de precipitación; polimerización posthidrólisis o cohidrólisis, denominada polimerización "de molde", de radicales o de radicales controlada, y más particularmente del tipo RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible).

5 La polimerización de monómeros solubles en agua es una polimerización de radicales libres. La polimerización de radicales libres se refiere, dentro del significado de la invención, a una polimerización de radicales libres que utiliza por lo menos un iniciador UV, azo, redox o térmico, o una técnica de polimerización de radicales controlada (PRC) o una técnica de polimerización de matriz. El polímero soluble en agua puede utilizarse bajo cualquier forma conocida por el experto en la materia, tal como una solución acuosa, unos polvos, una emulsión de agua en aceite o una
10 dispersión de polímero en solución hipersalina. Preferentemente, tal como se ha mencionado anteriormente, el polímero soluble en agua se encuentra en forma de polvos.

Al polimerizar los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en combinación con por lo menos el tocoferol o sus derivados, o el tocotrienol o sus derivados, el contenido de acrilato de vinilo es generalmente inferior a
15 20 ppm respecto a la cantidad total de monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales utilizadas durante la polimerización, preferentemente inferior a 10 ppm, más preferentemente inferior a 5 ppm.

El monómero no iónico utilizado en el polímero de la invención es preferentemente acrilamida. La acrilamida se produce preferentemente a partir de acrilonitrilo mediante un procedimiento biológico que comprende la utilización de nitrilo hidratasa. Se han desarrollado nitrilo hidratasas mejoradas para incrementar la productividad del procedimiento biológico. Generalmente, la mejora consiste en modificar la secuencia proteica de la nitrilo-hidratasa de tipo salvaje. Por ejemplo, se realizan algunas mejoras mediante la modificación de la subunidad alfa y/o beta de la secuencia proteica de la nitrilo-hidratasa de tipo salvaje.

25 Los párrafos siguientes describen una nitrilo-hidratasa mejorada.

Se deriva una nitrilo-hidratasa mejorada a partir de una nitrilo-hidratasa de tipo salvaje, aunque no se encuentra limitada a ningún tipo salvaje específico. En la presente memoria, una "nitrilo hidratasa de tipo salvaje" indica: una nitrilo hidratasa aislada a partir de organismos vivos que se encuentran naturalmente (microorganismos, tales como bacterias del suelo, por ejemplo); la secuencia de aminoácidos que forma el enzima y la secuencia de bases del gen codificante del enzima no se delecionan, insertan o sustituyen artificialmente por otros aminoácidos o bases, y la nitrilo hidratasa conserva las propiedades originales existentes naturalmente.

Una "nitrilo-hidratasa de tipo salvaje" presenta una estructura de orden superior formada por dominios de subunidad α y β y contiene un átomo de hierro no heme o un átomo de cobalto no corrina como molécula prostética. Dicha nitrilo hidratasa se identifica y se denomina nitrilo hidratasa que contiene hierro o una nitrilo-hidratasa que contiene cobalto.

Para la nitrilo-hidratasa que contiene cobalto, son ejemplos los derivados de la cepa J1 de *Rhodococcus rhodochrous* (en lo sucesivo puede denominarse "cepa J1") o derivada de *Pseudonocardia thermophila* JCM3095. Una nitrilo-hidratasa que contiene cobalto derivada de la cepa J1 se une con un átomo de cobalto mediante un sitio identificado como agrupación de cisteína que forma el sitio activo de la subunidad α .

Son nitrilo hidratasas de tipo salvaje preferentes las de *Rhodococcus rhodochrous* J1-H, *Rhodococcus rhodochrous* M8, *Rhodococcus ruber* TH, *Rhodococcus pyridinovorans* MW3 y *P.thermophila* JCM3095.

La nitrilo hidratasa mejorada (mutante) se forma generalmente mediante la sustitución de aminoácidos de una nitrilo hidratasa de tipo salvaje en la subunidad alfa y/o beta. Las secuencias de aminoácidos de las nitrilo-hidratasa de tipo salvaje que deben sustituirse se han publicado en bases de datos del NCBI, tales como GenBank (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) y similares.

La nitrilo hidratasa mejorada se caracteriza por la modificación de la secuencia de aminoácidos de una nitrilo hidratasa de tipo salvaje, en donde dicha modificación comprende por lo menos una modificación de aminoácido, preferentemente por los menos dos modificaciones de aminoácido, más preferentemente por lo menos tres modificaciones de aminoácido en la subunidad beta seleccionadas de la lista siguiente: 14S, 14Q, 14D, 17G, 17E, 17A, 17V, 17W, 43H, 43Q, 43N, 46H, 46T, 48D, 48W, 48D, 57V, 57M, 57G, 69F, 69T, 77P, 77E, 95Y, 95M, 95V, 97A, 97W, 107M, 107K, 107H, 114Y, 114F, 114W, 114M, 133R, 133G, 133I, 167S, 167T, 167Y, 179C, 179M, 179T, 202P, 202W, 218T, 218H, 218V, 219A, 219N, 219R; y por lo menos una modificación de aminoácido en la subunidad alfa seleccionada de la lista siguiente: 49H, 49W, 68G, 68T, 112V, 112P, 174K, 174L, 174C, 187A, 187G, 187V.

Los números corresponden a un residuo aminoácido en la posición "XXX" (un número que comprende 1, 2 o 3 dígitos) contados cadena abajo desde el residuo aminoácido N-terminal en la secuencia de aminoácidos de una subunidad β o la subunidad alfa.

Las posibles combinaciones se proporcionan posteriormente. "AA" significa aminoácido, y se utilizan las abreviaturas normalmente utilizadas de los aminoácidos, tales como "A" para alanina. Si no se menciona una posición, el aminoácido es el aminoácido de la nitrilo-hidratasa de tipo salvaje. Por ejemplo, la posición β 15 no se menciona en

las combinaciones siguientes y significa que el aminoácido en la posición $\beta 15$ es el aminoácido de tipo salvaje en la posición $\beta 15$. Las combinaciones siguientes comprenden la modificación $\alpha 174L$ pero la descripción también comprende las mismas combinaciones en las que la modificación $\alpha 174L$ ha sido sustituida por la modificación $\alpha 174K$ o $\alpha 174C$.

5

Lista de combinaciones

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

10 $\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48W$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

15 $\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167T$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

20 $\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167T$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

25

$\alpha 174L$, $\beta 46T$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

30 $\alpha 174L$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219R$

$\alpha 174L$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114W$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219R$

$\alpha 174L$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

35

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

40 $\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219R$

$\alpha 174L$, $\beta 17G$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114Y$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219R$

45

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

en toda la descripción, X es A o V,

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219A$

50 $\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219R$

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$ y $\beta 219R$

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219R$

55

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57M$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

60 $\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114W$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218A$, $\beta 219A$

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218Q$, $\beta 219A$

65

$\alpha 174L$, $\beta 17X$, $\beta 46T$, $\beta 48N$, $\beta 57K$, $\beta 95V$, $\beta 114F$, $\beta 167S$, $\beta 218H$, $\beta 219R$

ES 2 966 596 T3

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

5 α174L, β17X, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β114W, β167S, β218H, β219A

10 α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114W, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β114W, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114W, β167R, β218H, β219R

15 α174L, β17X, β48N, β57K, β95V, β114W, β167S, β218H y β219R

α174L, β17G, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

20 α174L, β17G, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167S, β218H y β219A

α174L, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

25 α174L, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167T, β218H, β219A

α174L, β17G, β48N, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167S, β218H, β219A

30 α174L, β17G, β48N, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167T, β218H, β219A

α174L, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

35 α174L, β46T, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H y β219A

α174L, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

40 α174L, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

α174L, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

α174L, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

45 α174L, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

50 α174L, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

α174L, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

55 α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

60 α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

65 α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107H, β114F, β167S, β218H, β219A

ES 2 966 596 T3

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

5 α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218A, β219A

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218Q, β219A

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

10 α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

15 α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

20 α174L, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

α174L, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167R, β218H, β219R

α174L, β17X, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

25 α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167S, β218H, β219A

30 α174L, β14S, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167T, β218H, β219A

35 α174L, β14S, β17G, β48N, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β48N, β57M, β95V, β107L, β114Y, β167T, β218H, β219A

40 α174L, β14S, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H y β219A

α174L, β14S, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H y β219A

α174L, β14S, β46T, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

45 α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

50 α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

55 α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

60 α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

65 α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

ES 2 966 596 T3

α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

5 α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R
α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A
α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107H, β114F, β167S, β218H, β219A

10 α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218A, β219A
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218Q, β219A

15 α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

20 α174L, β17X, β43Q, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β17X, β43Q, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

25 α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

30 α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167R, β218H, β219R
α174L, β17X, β43Q, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R
α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107H, β114F, β167S, β218H, β219A

35 α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β14S, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218A, β219A

40 α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β77P, β95V, β107K, β114F, β167S, β218Q y β219A
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β77P, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H y β219R
α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β77P, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H y β219R

45 α174L, β17X, β43Q, β48N, β57K, β77P, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
α174L, β17X, β43Q, β48N, β57M, β77P, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

50 α174L, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57M, β77P, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H y β219A
α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β97A, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R
α174L, β14S, β46T, β48N, β57M, β97A, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

55 α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β97A, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
α174L, β14S, β46T, β48N, β57K, β97A, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

60 α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β97A, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R
α174L, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β97A, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R
α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β97A, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

65 α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β97A, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A

ES 2 966 596 T3

α174L, β14S, β17X, β48N, β57M, β97A, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

5 α49H, β17G, β48N, β57M, β95V, β114Y, β167T, β218H y β219A
α49H, β17G, β48N, β57M, β95V, β114Y, β167S, β218H y β219A
α49H, β17G, β48N, β57M, β95V, β114Y, β167T, β218H y β219A

10 α49H, β57M, β95V, β114Y, β167S, β218H, β219A
α49H, β57M, β95V, β114F, β167S, β218H, β219A
α49H, β46T, β57M, β95V, β114Y, β167S, β218H, β219A

15 α49H, β46T, β48N, β57M, β95V, β114Y, β167S, β218H y β219A
α49H, β46T, β48N, β57M, β95V, β114Y, β167S, β218H y β219R

20 α49H, β46T, β48N, β57M, β95V, β114W, β167S, β218H y β219R
α49H, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β114F, β167S, β218H, β219R
α49H, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β114F, β167S, β218H, β219A

25 α68T, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β114P, β167S, β218H, β219A
α68T, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114W, β167S, β218H, β219A

30 α68T, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114F, β167S, β218A, β219A
α68T, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114F, β167S, β218Q, β219A
α68T, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β114F, β167S, β218H, β219R

35 α68T, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R
α68T, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R

40 α68T, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
α68G, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A

45 α68G, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
α68G, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R
α68G, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219R

50 α68G, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A
α68G, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

55 α112V, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219A
α112V, β17X, β46T, β48N, β57M, β95V, β107H, β114F, β167S, β218H, β219A
α112V, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A

60 α112V, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218A, β219A
α112V, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218Q, β219A
α112V, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

65 α187G, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R

- α187G, β17X, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- 5 α187G, β17X, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- α187G, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219R
- α187G, β14S, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
- 10 a187V, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
- a187V, β14S, β17G, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114Y, β167S, β218H, β219A
- 15 a187V, β14S, β17X, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218A, β219A
- a187V, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218Q, β219A
- a187V, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R
- 20 a187V, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114F, β167S, β218H, β219R
- a187V, β17X, β43Q, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- a187V, β17X, β43Q, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- 25 a187V, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57M, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- a187V, β17X, β43Q, β46T, β48N, β57K, β95V, β107K, β114W, β167S, β218H, β219A
- 30 La nitrilo-hidratasa es sensible a las impurezas contenidas en la solución de acrilonitrilo, más específicamente, el ácido cianhídrico y/o sus sales, reduce su eficiencia.
- El contenido de ácido cianhídrico y/o sus sales en la solución de acrilonitrilo depende de cada productor y varía con el tiempo. Esta es una desventaja, ya que la cantidad de nitrilo hidratasa debe ajustarse continuamente durante la conversión del acrilonitrilo; por el contrario, la acrilamida final puede presentar un contenido elevado de acrilonitrilo residual que puede comportar un problema de seguridad.
- 35 Con el fin de mantener la tasa de conversión del acrilonitrilo en acrilamida y reducir la cantidad de acrilonitrilo residual en la solución de acrilamida, resulta necesario añadir una dosis en exceso de nitrilo hidratasa. Sin embargo, la sobredosis puede conducir a muchos problemas en el procedimiento cadena abajo, tales como problemas de filtración que pueden llevar a una coloración y turbidez elevadas del producto de acrilamida final.
- 40 Con el fin de mitigar el efecto del ácido cianhídrico contenido en la solución de acrilonitrilo, esta última puede purificarse mediante una etapa de puesta en contacto de la solución de acrilonitrilo con un compuesto aldehído.
- 45 El aldehído más simple es el acetaldehído, aunque es conocido que esta molécula es carcinogénica, presenta un bajo punto de evaporación y un punto de ebullición de 20 °C, que provoca que su uso resulte complicado.
- 50 El compuesto aldehído puede ser alifático o aromático.
- El compuesto aldehído puede ser un compuesto obtenido mediante la reacción de una poliacrilamida con un aldehído difuncional, por ejemplo mediante la reacción de una poliacrilamida con glioxal, propanodial, butanodial, pentanodial, o puede ser propionaldehído, butiraldehído o una mezcla de propionaldehído y butiraldehído. Preferentemente, el compuesto aldehído es butiraldehído.
- 55 La poliacrilamida reactiva puede obtenerse mediante polimerización de monómeros no iónicos y/o monómeros aniónicos, y/o monómeros catiónicos, y/o monómeros anfotéricos.
- 60 La poliacrilamida reactiva presenta preferentemente un peso molecular medio en peso comprendido entre 1.000 g/mol y 10.000.000 g/mol.
- La poliacrilamida reactiva puede ser lineal, estructurada o entrecruzada. Preferentemente, la poliacrilamida reactiva es lineal.
- 65 La solución de acrilonitrilo comprende por lo menos 99 % en peso de acrilonitrilo, preferentemente por lo menos 99,5 % en peso.

La cantidad de compuesto aldehído que se pone en contacto con la solución de acrilonitrilo es de entre 1 ppm y 500 ppm respecto a la cantidad de solución de acrilonitrilo, preferentemente de entre 5 ppm y 200 ppm, más preferentemente de entre 10 ppm y 100 ppm, y todavía más preferentemente, de entre 20 ppm y 50 ppm.

5 El tiempo de contacto entre la solución de acrilonitrilo y el compuesto aldehído es de entre 5 minutos y 48 horas, preferentemente de entre 30 minutos y 24 horas, más preferentemente de entre 1 y 12 horas.

10 La mezcla de la solución de acrilonitrilo y el compuesto aldehído puede llevarse a cabo en el tanque de almacenamiento, en un reactor de acrilamida o en la línea de alimentación al reactor de acrilamida.

El contacto entre la solución de acrilonitrilo y el compuesto aldehído puede llevarse a cabo con un mezclador estático, con una línea de recirculación, bajo agitación o mediante difusión natural.

15 La solución de acrilonitrilo purificada contiene generalmente menos de 20 ppm de ácido cianhídrico, preferentemente menos de 10 ppm, más preferentemente menos de 5 ppm.

Puede obtenerse acrilamida mediante bioconversión enzimática de solución purificada de acrilonitrilo obtenida mediante la puesta en contacto de la solución de acrilonitrilo con un compuesto de aldehído.

20 El polímero de poli(acrilamida) puede obtenerse mediante polimerización de acrilamida obtenida mediante bioconversión enzimática de solución purificada de acrilonitrilo.

25 El polímero obtenido de la acrilamida obtenida del acrilonitrilo purificado puede utilizarse en la recuperación de hidrocarburos (petróleo y/o gas); en la perforación de pozos y en cementación; en la estimulación de pozos de hidrocarburos (petróleo y/o gas), p. ej., en la fracturación, conformación y desvío hidráulicos; en el tratamiento de aguas abierto, cerrado o semicerrado; en el tratamiento por fermentación de lodos; en la fabricación de papel; en construcción; en el procesamiento de la madera; en el procesamiento de composiciones hidráulicas (hormigón, cemento, mortero y agregados); en la industria minera; en las formulaciones cosméticas; en la formulación de detergentes; en la fabricación textil; en la fabricación de componentes de baterías; en la energía geotérmica; en la fabricación de toallas sanitarias, o en agricultura.

30 *Usos de los polímeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo*

35 La presente invención se refiere, además, a la utilización del polímero soluble en agua de la invención en el tratamiento de aguas, deshidratación de lodos, proceso de fabricación de papel, agricultura, composiciones cosméticas y detergentes, proceso textil y proceso petroquímico, tal como la recuperación mejorada de petróleo, la fracturación y las operaciones mineras, tales como el tratamiento de relaves.

40 La presente invención se refiere, además, a la utilización del polímero soluble en agua de la invención como dispersante, coagulante, floculante, espesante, agente abrasivo, reductor de fricción, superabsorbente y adyuvante de retención.

45 La presente invención se describe en mayor detalle en referencia a los ejemplos a continuación, que son meramente ilustrativos de la invención y que no pretenden ser limitativos de la misma. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso (% p).

Descripción de la figura

50 La figura 1 ilustra la evaluación del efecto de reducción de la fricción de los polímeros 1 a 5 mediante ensayos FlowLoop.

Ejemplos

55 Ejemplo 1: almacenamiento y tasa de insolubilidad.

Preparación de la composición

60 Al final de la síntesis del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEA), los monómeros se purifican mediante destilación. Se recoge la fracción de destilado, de como mínimo 98 % de monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo. Se añade un inhibidor de la polimerización, la monometil éter de hidroquinona (1000 ppm) y se mezcla homogéneamente. A continuación, se añade el tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, y se mezcla homogéneamente durante 30 minutos a 20 °C bajo una atmósfera de aire. Seguidamente, la composición preparada se transfiere para el almacenamiento y se almacena bajo atmósfera de aire durante 1 a 12 meses. Los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo clásicamente se han cuaternizado con cloruro de metilo, en donde la cuaternización de por sí es conocida por el experto en la materia, antes de la polimerización.

65

Las diferentes composiciones preparadas se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

5

Composición	Tocoferoles o tocotrienoles	Concentración de tocoferoles o tocotrienoles
Composición 1 referencia	-	-
Composición 2 invención	α-Tocoferol	20 ppm
Composición 3 invención		200 ppm
Composición 4 invención	γ-Tocoferol	25 ppm
Composición 5 invención		250 ppm
Composición 6 invención	α-Tocoferol	20 ppm
Composición 7 invención		300 ppm
Composición 8 invención	α-tocoferol + 30 ppm de 2,6,-di-terc-butil-4-metilfenol	20 ppm
Composición 9 invención		200 ppm

10

La concentración de acrilato de vinilo en los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo puede determinarse utilizando el análisis de CG con un instrumento Agilent 7820A dotado de detector de EM y una columna DB-WAX de 30 m, con helio como gas portador a 1 ml/min. La temperatura del inyector y la línea de transferencia se mantuvieron a 250 °C. La inyección se llevó a cabo con 1 µl en una relación de separación de 1:100. La temperatura del horno era de 80 °C mantenidos durante 5 min; después se incrementó a razón de 5 °C/min hasta 122 °C durante 2 min y, a continuación, se incrementó a 240 °C a razón de 35 °C/min durante 11 min.

15

Almacenamiento y tasa de insolubilidad en la preparación de polímero

Se midió la viscosidad UL (viscosidad de Brookfield), la tasa de insolubilidad y el punto de insolubilidad de una acrilamida de 70 % molar y 30 % molar de polímero DMAEA cuaternizado preparado mediante polimerización en masa clásica.

20

Medición de la viscosidad UL: se midió la viscosidad UL con un viscosímetro Brookfield dotado de un adaptador UL; la unidad de la cual giraba a 60 revoluciones/minuto (0,1 por ciento en peso de polímero en una solución salina de cloruro sódico 1 M) entre 23 °C y 25 °C.

25

Se midió la tasa de insolubilidad mediante la transferencia de 1 g de la solución de polímero a 200 ml de agua a 20 °C bajo agitación durante 2 h; después, se filtró la solución disuelta con un filtro de 4 cm de diámetro y una porosidad de 200 µm. Tras drenar por completo la solución filtrada, se pesó el papel de filtro. En el caso de una solución no filtrable, el filtro de cortina se mantuvo a 105 °C durante 4 horas. Se utilizó la masa residual para determinar la cantidad insoluble; la tasa de insolubilidad se relacionó con la masa inicial de polímero. Tal como se ha mencionado anteriormente, la impureza del acrilato de vinilo crea enlaces covalentes entre los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo, resultando en agregados que no pasan el filtro.

30

El punto de insolubilidad corresponde al número y tamaño de los agregados sobre el filtro, después de pasar toda la solución a través del mismo, que se cuentan visualmente. Se utilizó la escala siguiente: punto (pt) entre 1 y 3 mm; punto grande (pg) para más de 3 mm.

35

Tabla 4

Composición	Duración	Concentración de acrilato de vinilo en monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo	Viscosidad UL (cPs)	Puntos de insolubilidad	Tasa de insolubilidad
Composición 1 referencia	1 mes	10 ppm	5,3	10 ptos	1 %
	3 meses	15 ppm	5,3	20 ptos.	2 %
	6 meses	40 ppm	No medible	No filtrable	100 %
	12 meses	60 ppm	No medible	No filtrable	100 %

(continuación)

Composición	Duración	Concentración de acrilato de vinilo en monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo	Viscosidad UL (cPs)	Puntos de insolubilidad	Tasa de insolubilidad
Composición 2 invención	1 mes	2 ppm	5,3	5 ptos.	1 %
	3 meses	5 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	10 ppm	5,3	30 ptos.	2 %
	12 meses	19 ppm	5,0	10 ptos.	1 %
Composición 3 invención	1 mes	1 ppm	5,2	5 ptos.	1 %
	3 meses	5 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	8 ppm	5,1	30 ptos.	2 %
	12 meses	18 ppm	5,3	10 bps	2 %
Composición 4 invención	1 mes	3 ppm	5,3	6 ptos.	1 %
	3 meses	7 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	10 ppm	5,0	30 ptos.	2 %
	12 meses	20 ppm	5,2	20 ptos.	2 %
Composición 5 invención	1 mes	2 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	3 meses	4 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	12 ppm	5,3	30 ptos.	2 %
	12 meses	19 ppm	5,0	10 bps	2 %
Composición 6 invención	1 mes	3 ppm	5,2	10 ptos.	1 %
	3 meses	5 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	10 ppm	5,1	30 ptos.	2 %
	12 meses	19 ppm	5,3	10 ptos.	2 %
Composición 7 invención	1 mes	1 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	3 meses	4 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	6 meses	7 ppm	5,0	30 ptos.	2 %
	12 meses	18 ppm	5,2	15 bps	2 %
Composición 8 invención	1 mes	1 ppm	5,3	10 ptos.	1 %
	3 meses	3 ppm	5,1	10 ptos.	1 %
	6 meses	8 ppm	5,0	30 ptos.	2 %
	12 meses	15 ppm	5,2	8 ptos.	2 %
Composición 9 invención	1 mes	<1 ppm	5,1	2 ptos.	< 1 %
	3 meses	2 ppm	5,2	5 ptos.	1 %
	6 meses	5 ppm	5,3	20 ptos.	1 %
	12 meses	12 ppm	5,3	5 ptos.	2 %

5 Tal como se puede observar en la Tabla 4, la combinación de los monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y tocoferol y/o sus derivados, o de un tocotrienol y/o sus derivados, reduce la formación de acrilato de vinilo durante el almacenamiento.

10 Incluso tras solo 1 mes, los monómeros de la invención presentaban una cantidad reducida de acrilato de vinilo. Gracias a la invención, los monómeros pueden almacenarse hasta 12 meses y todavía presentar una cantidad de acrilato de vinilo equivalente a un almacenamiento durante 3 meses de monómeros clásicos.

15 Con respecto al punto de solubilidad sin la combinación de la invención, el número de puntos correspondiente a los agregados de polímero es más importante para los monómeros almacenados sin tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, incluso después de un mes.

Ejemplo 2: prueba de reducción de la fricción.

Preparación de los polímeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo

20 Se sintetizaron diferentes copolímeros cuaternizados de acrilato de 2-dimetilaminoetilo/acrilamida (30%/70%) con un % en peso diferente de monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo procedentes de la composición 3, preparados en el Ejemplo 1, tras 6 meses de almacenamiento. Los polímeros se obtuvieron mediante polimerización en masa clásica.

25 Las composiciones de los polímeros se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Polímero	% p de DMAE combinado con α -tocoferol en el copolímero de DMAEA cuaternizado/acrilamida
Polímero 1 contraejemplo	0 % p de acrilato de 2-dimetilaminoetilo
Polímero 2 invención	5 % p de acrilato de 2-dimetilaminoetilo
Polímero 3 invención	30 % p de acrilato de 2-dimetilaminoetilo
Polímero 4 invención	50 % p de acrilato de 2-dimetilaminoetilo
Polímero 5 invención	80 % p de acrilato de 2-dimetilaminoetilo

Preparación de líquido de fracturación hidráulica

- 5 Se añadieron los polímeros 1 a 5 bajo agitación, a una concentración de 10.000 ppm, en una solución hipersalina que consistía en agua, 85 g de cloruro sódico (NaCl) y 33,1 g de cloruro cálcico ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por litro de solución hipersalina.
- 10 Las soluciones salinas de polímero resultantes seguidamente se inyectaron a una concentración de 0,05 pptg (por sus siglas en inglés, libras por miles de galones) (que proporciona 0,006 g/l=6 g/m³, ya que 1 pptg=0,1198 g/l) en la solución hipersalina recirculante para los ensayos Flow Loop siguientes.

Ensayos Flow Loop de reducción de la fricción

- 15 Se construyó un bucle de flujo de fricción a partir de tubería de acero inoxidable de 1/4 de pulgada de diámetro exterior (equivalente a 0,635 cm, ya que 1 pulgada=2,54 cm), de 20 pies de longitud total (equivalentes a 6,096 m, ya que 1 pie=0,3048 m). Las soluciones de ensayo se bombearon desde el fondo de un depósito cónico de 5 litros. La solución fluía por los tubos y era devuelta al depósito. Se consiguió un flujo utilizando una bomba Triplex dotado de un variador de velocidad. Se prepararon 4 litros de agua corriente o solución hipersalina (por ejemplo, salmuera sintética o agua marina) en el depósito para muestras y se arrancó la bomba y se configuró para proporcionar un caudal de 1,5 gal/min (1 gal EE. UU.=3,78541 litros). La solución salina se hizo recircular hasta que la temperatura se equilibró a 25 °C y se consiguió un diferencial de presión estabilizado. Se registró dicha presión como la presión inicial de la agua corriente, agua marina o solución hipersalina. Con el fin de evaluar la reducción de la fricción de cada uno de los polímeros 1 a 25 5, se llenó el tanque del Flow Loop con la solución hipersalina descrita anteriormente. A continuación, se recirculó la solución hipersalina en el Flow Loop a un caudal de 1,5 gal min⁻¹. Se añadió el polímero a una concentración de 0,05 pptg a la solución hipersalina en recirculación.
- 30 Se inyectó rápidamente la cantidad de ensayo de solución de polímero utilizando una jeringa en el depósito para muestras que contenía el agua corriente, agua marina o solución hipersalina y se inició el cronometrado. Se registró la presión cada segundo durante 5 minutos. El porcentaje de reducción de la fricción (% Rf_t) en un tiempo dado "t" se calculó a partir de la caída de la presión inicial ΔP_i y la caída de presión en el tiempo t, ΔP_t , utilizando la ecuación siguiente:

$$\% Rf_t = \frac{\Delta P_i - \Delta P_t}{\Delta P_i} \times 100$$

- 35 Los resultados de FlowLoop se muestran en la figura 1.
- 40 Los polímeros preparados a partir de la composición de la invención ofrecían mejores rendimientos, el efecto de reducción de la fricción era más rápida y el % Rf_t máximo era más alto, haciendo que estos polímeros fuesen más eficientes que los indicados en el estado de la técnica.
- Puede observarse en la figura 1 que a más monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo de la invención, mejor rendimiento del polímero.
- 45 Ejemplo 3: adyuvante de retención en el papel.

Los adyuvantes de retención son polímeros añadidos a los lodos de fibras celulósicas antes de la formación del papel con el fin de mejorar la eficiencia con la que las partículas finas, incluyendo los finos celulósicos, resultan retenidos en el producto de papel.

5 *Tipo de pulpa utilizado*

Pulpa de fibra virgen:

10 Se obtiene pulpa húmeda mediante desintegración de la pulpa seca, obteniendo una concentración acuosa final de 1 % en peso. Es una pulpa a pH neutro que consiste en 90 % fibras largas vírgenes blanqueadas, 10 % fibras corta vírgenes blanqueadas y 30 % de CCM (carbonato cálcico molido) adicional (Hydrocal® 55 de Omya) en peso respecto al peso de las fibras.

15 *Evaluación de retención total y retención de ceniza*

Para todos los ensayos siguientes se prepararon soluciones de polímero en una proporción de 0,5 % en peso. Tras 45 minutos de preparación, las soluciones de polímero se diluyeron 10 veces antes de la inyección.

20 Los diferentes resultados se obtuvieron mediante la utilización de un dispositivo de tipo jarra Britt con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

La secuencia del procedimiento era la siguiente:

- T=0 s: agitación de 500 ml de pulpa de papel a una concentración de 0,5 % en peso.
- T=10 s: adición del agente de retención (300 g de polímero seco/tonelada de pulpa seca).
- 25 - T=20 s: eliminación de los primeros 20 ml correspondientes al volumen muerto bajo el alambre, seguido e la recuperación de 100 ml de agua blanca.

30 El porcentaje de retención de primer pase (% RPP), correspondiente a la retención total, se calculó de acuerdo con la fórmula a continuación: $\%RPP = (C_{HB} - C_{WW}) / C_{HB} * 100$

La retención de ceniza de primer pase en porcentaje (% RCPP) se calculó utilizando la fórmula a continuación: $\%RCPP = (A_{HB} - A_{WW}) / A_{HB} * 100$

en donde:

- 35 - C_{HB} : consistencia en la caja de entrada
- C_{WW} : consistencia del agua blanca
- A_{HB} : consistencia de la ceniza en la caja de entrada
- 40 - A_{WW} : Consistencia de la ceniza en el agua blanca

Para cada uno de dichos análisis, los valores máximos corresponden a los rendimientos óptimos.

Se sometieron a ensayo los mismos polímeros que en el Ejemplo 2 y los resultados se resumen en la Tabla 6.

45 *Evaluación del rendimiento del drenaje por gravedad utilizando la norma canadiense de drenabilidad (CSF)*

En un vaso de precipitados se trató la pulpa a una velocidad de agitación de 1000 rpm.

La secuencia del procedimiento era la siguiente:

- 50 - T=0 s: agitación de 500 ml de pulpa de papel a una concentración de 0,6 % en peso.
- T=10 s: adición del agente de retención (300 g de polímero seco/tonelada de pulpa seca).
- T=20 s: se detuvo la agitación y se añadió la cantidad necesaria de agua para obtener 1 litro.

55 Se transfirió este litro de pulpa al analizador de drenabilidad según la norma canadiense CSF y se llevó a cabo el procedimiento TAPPI T227 om-99.

El volumen, expresado en ml, recuperado por los tubos laterales proporciona una medición de la deshidratación por gravedad. A mayor valor, mejor drenaje por gravedad.

60 Este rendimiento también puede expresarse mediante el cálculo del porcentaje de mejora respecto al blanco (% CSF).

Los valores más altos corresponden a los rendimientos óptimos.

65 Se sometieron a ensayo los mismos polímeros que en el Ejemplo 2 y los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Polímero	% FPAR	% FPR	% CSF
1 referencia	22,3	65,4	-
2 invención	25,2	66,6	5,2
3 invención	27,5	67,9	10,9
4 invención	29,1	70,2	15,1
5 invención	34,6	79,7	25,9

Los polímeros de la invención ofrecen mejores rendimientos como adyuvante de retención para el papel.

5

Con respecto a CSF, el polímero preparado con solo monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo según la invención ofrece una mejora del rendimiento superior al 25 %.

10

A más monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo procedentes de la invención, mejores rendimientos del polímero.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polímero soluble en agua obtenido mediante polimerización de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en presencia de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.
- 10 2. Polímero soluble en agua según la reivindicación 1, en el que dicho polímero soluble en agua se obtiene mediante polimerización de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales en presencia de por lo menos un α -tocoferol.
- 15 3. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de tocoferol y/o sus derivados, o de tocotrienol y/o sus derivados, está comprendida entre 1 ppm y 10.000 ppm, respecto a la cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.
- 20 4. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados, se añade al monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales después de la síntesis del monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.
- 25 5. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados, se añade al monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales antes del almacenamiento de dichos monómeros de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales.
- 30 6. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo se cuaterniza con cloruro de metilo.
- 35 7. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero soluble en agua comprende por lo menos 1 % molar de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales respecto al número total de moles de monómeros.
- 40 8. Polímero soluble en agua según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero soluble en agua presenta un peso molecular medio en peso de entre 50.000 g/mol y 30.000.000 g/mol.
- 45 9. Composición que comprende:
 - entre 1 % y 99,9999 % en peso de por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
 - entre 1 % y 10.000 ppm de por lo menos un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados, respecto a la cantidad de monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales,
 - opcionalmente por lo menos un aditivo seleccionado de entre biocidas, inhibidores de polimerización, absorbentes de humedad y estabilizantes del color.
- 50 10. Composición según la reivindicación 9, que comprende por lo menos un estabilizador del color seleccionado de entre: niacinamida, retinol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol (3-BHA), 2-terc-butil-4-hidroxianisol y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.
- 55 11. Composición según la reivindicación 9 o 10, en la que la proporción en peso entre el tocoferol y/o sus derivados, o el tocotrienol y/o sus derivados, y el estabilizante del color está comprendido entre 1 y 100.
- 60 12. Utilización del polímero soluble en agua según la reivindicación 1 en el tratamiento de aguas, la deshidratación de lodos, el proceso de fabricación de papel, la agricultura, composiciones cosméticas y detergentes, el proceso textil y el proceso petroquímico.
13. Utilización del polímero soluble en agua según la reivindicación 1, como dispersante, coagulante, floculante, espesante, agente abrasivo, reductor de fricción, superabsorbente y adyuvante de retención.
14. Procedimiento para inhibir la formación de acrilato de vinilo que resulta de una reacción entre por lo menos un monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales y oxígeno, que comprende mezclar dicho monómero de acrilato de 2-dimetilaminoetilo y/o sus sales con un tocoferol y/o sus derivados, o un tocotrienol y/o sus derivados.

Fig. 1

