

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 344**

51 Int. Cl.:
C08L 53/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02764982 .1**
96 Fecha de presentación: **12.07.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1406970**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

54 Título: **Composición que comprende un copolímero que lleva al menos dos bloques iónicamente cargados y un compuesto de carga iónica opuesta**

30 Prioridad:
13.07.2001 US 904947

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
**RHODIA CHIMIE
26, QUAI ALPHONSE LE GALLO
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**BAVOUZET, Bruno;
DESTARAC, Mathias;
HERVE, Pascal y
TATON, Daniel**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 379 344 T3

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un copolímero que lleva al menos dos bloques iónicamente cargados y un compuesto de carga iónica opuesta

- 5 La presente invención tiene por objeto una composición acuosa que comprende un copolímero en bloque que lleva al menos dos bloques de la misma carga iónica, asociado al menos a un compuesto iónico que lleva una o varias cargas iónicas opuestas a las llevadas por el copolímero.

Más concretamente, la composición acuosa se encuentra bien sea en forma de un gel, o bien en forma de un fluido viscoso.

- 10 En numerosos ámbitos, se pretende controlar la reología de las fórmulas en condiciones variables de pH, de temperatura por ejemplo. Con este fin, existen distintos sistemas tales como, por ejemplo, las fases estructuradas de tensioactivos y las dispersiones de polímeros.

El objeto de la presente invención se refiere, más concretamente, al ámbito de las composiciones que presentan una elevada viscosidad y/o una elevada elasticidad característica de composiciones gelificadas, debido a las interacciones electrostáticas entre las especies presentes.

- 15 Sin embargo, este tipo de composiciones queda muy poco desarrollado, siendo una de las razones principales debida al hecho de que no existen más que en condiciones muy específicas y relativamente limitadas. Por ejemplo, y en la mayoría de los casos, dichas composiciones sólo se obtienen para asociaciones precisas de compuestos. En efecto, la mezcla de dos especies de carga opuesta conduce a menudo a una separación macroscópica de fases, resultante de la fuerte asociación electrostática de las especies entre sí. Por otra parte, las condiciones en las
20 cuales no se observa esta clase de inconveniente, y en las cuales se alcanzan algunas propiedades reológicas interesantes y explotables, son también limitadas. En efecto, tales condiciones favorables se encuentran la gran mayoría del tiempo en una zona restringida del diagrama de fases y frecuentemente no lejos de un ámbito bifásico. Por lo tanto, durante la utilización de este tipo de sistema, el cambio de algunos parámetros, causado por ejemplo por una dilución, puede hacer que el sistema tienda hacia una separación macroscópica de fases no deseada. Se
25 observa entonces a menudo una desestabilización del gel y la pérdida de las propiedades reológicas esperadas.

La presente invención tiene, por lo tanto, por objeto proponer composiciones que presentan una viscosidad relativamente elevada y/o propiedades del gel, con por origen interacciones electrostáticas entre los distintos elementos constitutivos de dicha composición.

- 30 Por otra parte, otro objeto de la invención es proponer composiciones cuyas características antes citadas se pueden observar no sólo para una amplia gama de compuestos sino también en un amplio ámbito de concentraciones.

- Estos objetivos y otros se alcanzan por la presente invención que tiene, por lo tanto, por objeto una composición acuosa que asocia al menos un copolímero en bloque (A) que comprende, a un pH de la composición dado, pH₀, comprendido entre 1 y 14, al menos dos bloques que llevan al menos dos cargas iónicas de la misma naturaleza y al menos un bloque que no lleva carga iónica, con al menos un compuesto (B) que lleva una o varias cargas iónicas opuestas a la de dichos bloques en las mismas condiciones de pH; siendo el compuesto (B) elegido entre los iones
35 que llevan al menos dos cargas iónicas, llevando los tensioactivos al menos una carga iónica, llevando los oligómeros y/o polímeros al menos dos cargas iónicas y/o llevando las partículas minerales al menos dos cargas iónicas; siendo el contenido en copolímero en bloque (A) tal que la viscosidad de la composición es superior a tres veces, preferentemente superior o igual a diez veces, la de una disolución acuosa de copolímero en bloque (A) y la de una disolución acuosa del compuesto (B), a pH₀ y en las mismas condiciones de temperatura y concentración.
40

Otro objeto de la invención es la utilización de la composición en los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los detergentes y de la cosmética.

- Finalmente, un último objeto de la invención está constituido por formulaciones que comprenden la composición según la invención, destinadas a los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los
45 detergentes y de la cosmética.

Así como esto se indicó anteriormente, las composiciones según la invención presentan la ventaja, entre otras, de permitir el acceso a geles electrostáticos empleando numerosos compuestos, en amplias gamas de concentración.

Por otra parte, las composiciones según la invención son relativamente poco sensibles a factores exteriores tal como la temperatura.

- 50 Dicha propiedad hace las composiciones según la invención especialmente apropiadas para aplicaciones en el ámbito de la explotación de yacimientos de petróleo o gas, en particular, como aditivo que entra en la composición de fluidos de perforación. En efecto, las temperaturas encontradas la mayor parte del tiempo en estas aplicaciones son elevadas y muchos aditivos empleados como agente espesante pierden su capacidad viscosante en tales condiciones, contrariamente a las composiciones según la invención.

Por otra parte, las composiciones según la invención, en algunos casos, pueden también conservar de manera sustancial su elevada viscosidad, así como sus características del gel cuando proceda, incluso con la adición de compuestos hidrófobos.

Según otra característica de las composiciones según la invención, la sensibilidad al pH se puede adaptar en función de las necesidades, según la naturaleza de los restos iónicamente cargados presentes en los bloques correspondientes del copolímero. En efecto, si los restos comprenden un ácido o una base débil, su carga iónica varía según el pH del medio. Eso puede representar una ventaja importante en el caso en que se desee hacer evolucionar las características reológicas de la composición en función de este parámetro (gel estimulable al pH-pH responsivo geles). Por ejemplo, en algunas aplicaciones, puede ser ventajoso poder disponer de medios que actúan casi instantáneamente que permiten desestructurar una composición gelificada o bien al contrario de gelificar la composición.

Por otra parte, la presente invención permite gelificar y/o espesar composiciones que comprenden especies catiónicas, lo que es difícil para muchos espesantes clásicos. En efecto, estos últimos son en la mayoría de los casos compuestos aniónicos. Ahora bien cuando estos últimos están en contacto con dichas especies catiónicas, se observa generalmente una precipitación del conjunto.

Pero otras ventajas y características de la presente invención aparecerán más claramente en la lectura de la descripción y los ejemplos que van a seguir.

Hay que tener en cuenta que la composición acuosa según la invención se puede presentar en forma de un gel. Por gel, se designan más concretamente composiciones que presentan un módulo elástico (G') superior o igual al módulo de pérdida (G'') sobre una gama de frecuencia comprendida entre 1 y 10 Hz, con una geometría de tipo cono-plano; siendo los módulos medidos en el régimen lineal de viscoelasticidad, a 25°C, con un Reómetro Rheometrics o Carrimed.

Además, de aquí en adelante, las condiciones de temperatura, de pH de la composición se refieren a la composición como tal antes de su utilización, que ésta no incluya más que el copolímero en bloque y el compuesto que lleva una o varias cargas iónicas, o bien que sea asociada a distintos otros constituyentes necesarios para obtener formulaciones completas. Estas "condiciones" se pueden también referir a la composición durante su utilización, más específicamente durante la utilización de la formulación completa.

Como se mencionó más arriba esto, el primer tipo de elemento constitutivo de la composición según la invención está constituido por uno o varios copolímeros en bloques (A) que comprenden, a un pH dado de la composición, denominado pH₀, comprendido entre 1 y 14, al menos dos bloques que llevan al menos dos cargas iónicas de la misma naturaleza y al menos un bloque que no lleva carga iónica. Dos cargas iónicas son de la misma naturaleza cuando son del mismo signo.

Más concretamente, el copolímero en bloque (A) se elige entre los copolímeros en bloque lineales, de los copolímeros en bloque de estructura en peine, de estructura en estrella o dendrímero (hiper-ramificado).

Los copolímeros en bloque lineales tienen más concretamente una estructura que comprende al menos tres bloques. Preferentemente, los copolímeros son copolímeros que comprenden tres bloques (tribloques).

Los copolímeros en bloque de estructura en peine presentan, de manera preferencial, un esqueleto que no lleva carga iónica sobre el cual se injertan conjuntamente algunos segmentos que llevan al menos dos cargas iónicas. Hay que tener en cuenta que otras combinaciones son posibles a partir del instante que el copolímero presenta al menos dos bloques que llevan cargas iónicas y al menos un bloque que no lleva.

En lo que se refiere a los copolímeros en bloque de estructura en estrella, varias posibilidades son posibles. Según un modo de realización particular, si se considera cada rama de la estrella, ésta puede comprender bien sea un copolímero en bloque, preferentemente un dibloque, uno del cual lleva al menos dos cargas iónicas, el otro no; o bien un homopolímero, que llevan o no cargas iónicas. Cualquiera que sea la variante elegida, la elección de los bloques es tal que el copolímero posee al menos dos bloques que llevan al menos dos cargas iónicas y al menos un bloque que no lleva.

Se recuerda que el copolímero empleado en la presente invención, está constituido por una suma de bloques (fragmentos) que comprenden al menos cinco unidades monómeras de repetición. Además, estos bloques son tales que existen al menos dos bloques cuya composición química es diferente. Por composición química diferente, se entiende más concretamente que la naturaleza química de al menos uno de los monómeros es diferente de un bloque a otro, y/o que las proporciones respectivas de los monómeros de un bloque a otro son diferentes. Finalmente, dichos fragmentos se pueden encontrar en la cadena principal del polímero, o en las cadenas laterales (injertos) o bien también en las ramas (caso de los polímeros en forma de estrellas). Precisemos además que cada bloque puede presentar un reparto de los monómeros de tipo estadístico, o presentar un gradiente de concentración.

Los copolímeros dendrímeros o hiper-ramificados tienen más concretamente una estructura arborescente.

Una primera variante de la invención está constituida por composiciones en las cuales los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A) son bloques aniónicos a pHo.

De manera ventajosa, los monómeros a partir de los cuales se obtienen los bloques se eligen entre los que permanecen bajo una forma aniónica sobre una amplia gama de pH, más concretamente entre 1 y 14 (ácidos fuertes) o que pueden evolucionar de una forma neutra a aniónica (o a la inversa) según la gama de pH (ácido débiles). El término aniónico se utilizará más tarde para designar a la vez los monómeros bajo forma iónica y también bajo una forma potencialmente ionizable, en la gama de pH de la composición.

De manera ventajosa, dichos bloques aniónicos del copolímero se obtienen a partir de al menos un monómero que lleva al menos una función carboxílica, sulfónica, sulfúrica, fosfónica, fosfórica, sulfosuccínica, las sales correspondientes, o los precursores correspondientes.

Más concretamente, los bloques aniónicos del copolímero se obtienen a partir de al menos un monómero elegido entre:

- los ácidos mono o poli- carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, los derivados N-sustituidos de tales ácidos, los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica;
- los ácidos vinil carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos;
- los aminoácidos, que comprenden al menos una insaturación etilénica y los N-carboxi anhídrido de aminoácidos;

solos o en mezclas, sus derivados sulfónicos o fosfónicos, derivando los macromonómeros de tales monómeros, las sales o los precursores de estos monómeros. Se recuerda que el término macromonómero designa una macromolécula que lleva una o varias funciones polimerizables.

A título de ejemplos de monómeros susceptibles de entrar en la preparación de los bloques aniónicos del copolímero, se puede citar sin intención de limitarse:

- el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracínico, el ácido maleico, el ácido oléico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido acrilamida glicólico, el ácido 2-propeno 1-sulfónico, el ácido metalil sulfónico, el ácido estireno sulfónico, el ácido -acrilamido metilpropano sulfónico, el 2-sulfoetilen metacilato, el ácido sulfopropil acrílico, el ácido bis-sulfopropil acrílico, el ácido bis-sulfopropil metacrílico, el ácido sulfatoetil metacrílico, el monoéster fosfato de ácido hidroxietil metacrílico, así como las sales de metal alcalino, tal como el sodio, el potasio, o el amonio;
- el ácido vinil sulfónico, el ácido vinilbenceno sulfónico, el ácido vinil fosfónico, el ácido vinilideno fosfórico, el ácido vinil benzoico, así como las sales de metal alcalino, tal como el sodio, el potasio, o el amonio;
- el N-metacrilil alanina y la N-acrililil-hidroxi-glicina;

solos o en mezclas, los macromonómeros que derivan de tales monómeros, las sales o los precursores de estos monómeros.

Hay que tener en cuenta que no se saldría del marco de la presente invención empleando monómeros precursores de los que acaban de citar. En otros términos, estos monómeros presentan restos que, una vez incorporados en la cadena polímera, se pueden transformar, en particular, por un tratamiento químico tal como la hidrólisis, para volver a dar las especies aniónicas antes citadas. Por ejemplo, los monómeros total o parcialmente esterificados de los monómeros antes citados se pueden emplear como precursores.

Según una segunda variante de la presente invención, los bloques del copolímero en bloque (A) que llevan al menos dos cargas iónicas, son bloques catiónicos a pHo.

De manera ventajosa, los monómeros a partir de los cuales se obtienen los bloques se eligen entre los que se encuentran bajo una forma catiónica cualquiera que sea el pH o bien que pueden evolucionar de una forma neutra a catiónico (o a la inversa) según la gama de pH (bases débiles). El término catiónico se utilizará más tarde para designar a la vez los monómeros bajo forma iónica y también bajo una forma potencialmente ionizable, en la gama de pH de la composición.

Más concretamente, dichos bloques catiónicos se obtienen a partir de al menos un monómero elegido entre:

- los (met) acrilatos de aminoalquilo y los (met) acrilamidas de aminoalquilo;
- los monómeros que comprenden al menos una función amina secundaria, terciaria o cuaternaria, o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno, la vinilamina y la etileno imina;

- las sales de amonio de dialildialquil;

solos o en mezclas, sus sales, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros.

Cuando dichos monómeros se encuentran bajo una forma ionizada, más concretamente en forma de un amonio cuaternario de tipo $-NR_3^+$, en la cual R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, un radical bencilo, eventualmente portador de un radical hidroxilo, el contraion se puede elegir entre los halogenuros tal como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros, los sulfatos, los hidrosulfatos, los alquilsulfatos (por ejemplo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono), los fosfatos, los citratos, los formiatos y los acetatos.

A título de ejemplos de monómeros catiónicos susceptibles de entrar en la composición de los bloques catiónicos del copolímero, se puede citar:

- dimetil amino etil (met) acrilato, dimetil amino propil (met) acrilato el ditertiobutil aminoetil (met) acrilato, el dimetil amino metil (met) acrilamida y la dimetil amino propil (met) acrilamida;
- el etileno imina, la vinilamina, la 2-vinilpiridina y la 4-vinilpiridina;
- el cloruro de trimetilamonio etil (met) acrilato, el metil sulfato de trimetilamonio etil acrilato, el cloruro de bencil dimetilamonio etil (met) acrilato, el cloruro de 4-benzoilbencil dimetil amonio etil acrilato, el cloruro de trimetil amonio etil (met) acrilamido y el cloruro de trimetil amonio de vinilbencil;
- el cloruro de amonio de dialildimetil;

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros.

Se precisa también que los bloques que llevan cargas iónicas pueden también comprender uno o varios monómeros de tipo no iónico, que se describirán más adelante. Estos últimos se pueden repartir en el seno del bloque de manera estadística con los monómeros que llevan cargas iónicas o según un gradiente de concentración. En el caso de que monómeros no iónicos estén presentes en los bloques que llevan cargas iónicas, los monómeros no iónicos empleados se eligen preferentemente entre los monómeros hidrosolubles.

A título de ejemplos de monómeros no iónicos a pH₀, susceptibles de ser empleados en la preparación de o de los bloques del copolímero que no llevan carga iónica, se puede citar:

- el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno,
- los ésteres de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica,
- las amidas de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica,
- los nitrilos $\alpha\beta$ -etilénicamente insaturados, la N-vinilpirrolidona, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los monómeros vinilaromáticos, los halogenuros de vinilo o de vinilideno y las amidas de vinilamina,
- los monómeros hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden al menos un doble enlace carbono-carbono,

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros.

A título de ejemplos particulares de monómeros susceptibles de entrar en la preparación de los bloques que no llevan carga iónica del copolímero, se puede citar, sin intención de limitarse:

- el óxido de etileno;
- los ésteres de ácido (met) acrílico con un alcohol que comprende de 1 a 12 átomos de carbono tal como el (met) acrilato de metilo, el (met) acrilato de etilo, el (met) acrilato de propilo, el (met) acrilato de n-butilo, el (met) acrilato de t-butilo, el (met) acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexil y el (met) acrilato de hidroxietil;
- el acetato de vinilo (que permite obtener el alcohol polivinílico parcial o totalmente desacetilado), el Versatate® de vinilo, el propionato de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el metil viniléter, el etil viniléter, (met) acrilonitrilo, la N-vinilpirrolidona, la vinilformamida y la vinilacetamida;
- la (met) acrilamida, las N-alquil (met) acrilamida tal como la isopropil acrilamida, la N-metilol (met) acrilamida;

- el estireno, l' α -metilestireno, el viniltolueno, el butadieno y el cloropreno;

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros.

Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el bloque que no lleva carga iónica del copolímero en bloque, es preferentemente hidrosoluble, o cuando proceda en una mezcla disolvente/agua; el disolvente que es más concretamente un alcohol tal como el etanol o el isopropanol.

Además es preferible que la proporción de restos hidrófilos en al menos uno de los bloques que no llevan carga iónica, sea de al menos 70% en moles, preferentemente al menos 90% en moles, con respecto al número total de moles de restos de dicho bloque que no lleva carga iónica. Por resto hidrófilo, se entiende un monómero elegido entre los que, una vez homopolimerizado con un grado de polimerización comprendido entre 40 y 100, da un polímero soluble en las condiciones de temperatura de la composición y a pHo. Más concretamente, la temperatura está comprendida entre 15 y 35°C.

El o los monómeros que entran en la composición del o de los bloques que no lleva carga iónica se eligen ventajosamente de tal modo y en tales proporciones, que una composición en agua, que comprende el copolímero en bloque (A) en disolución entre 1 y 5% en peso, en presencia de un compuesto (B) a un contenido tal que la relación molar de la totalidad de las cargas catiónicas sobre la totalidad de las cargas aniónicas está comprendida entre 0,001 y 1000, más concretamente entre 0,01 y 100, preferentemente entre 0,1 y 10, a 25°C, tenga un aspecto monofásico estable. Más concretamente, este estado monofásico estable se puede observar en equilibrio. Se considera que el equilibrio se alcanza, en estas condiciones de temperatura, después de un mes. En otros términos, dicha composición no presenta separación macroscópica de fases.

Según un modo de realización más particular de la invención, cada bloque que no lleva carga iónica del copolímero en bloque (A) presenta una masa molar en peso al menos tres veces superior a la de uno al menos de los bloques que llevan cargas iónicas.

Los copolímeros que acaban de ser enumerados son compuestos bien conocidos por el experto en la técnica.

Así, los copolímeros se pueden preparar empleando polimerizaciones por vía aniónica, por vía catiónica, por vía radical denominada viva o controlada. Es así mismo posible emplear, según los monómeros empleados, una polimerización por transferencia de grupo (denominada "group transfert") o bien una polimerización por apertura de ciclo (caso, en particular, de polimerización a partir de ciclo N-carboxi anhídrido), o también por una polimerización poniendo en juego una transesterificación de grupos terminales.

Preferentemente, los polímeros se obtienen empleando al menos una etapa de polimerización radical viva.

A título de ejemplos de procedimientos de polimerización denominada viva o controlada, se puede, en particular, referirse a:

- procedimientos de las solicitudes de patentes internacionales nº 98/58974, 00/75207 y 01/42312 que emplean una polimerización radical controlada por agentes de control de tipo xantatos,
- procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de controles de tipo ditioésteres de la solicitud de patente internacional nº 98/01478,
- procedimiento de la solicitud de patente internacional nº 99/03894 que emplea una polimerización en presencia de precursores nitróxidos,
- procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiocarbamatos de la solicitud de patente internacional nº 99/31144,
- procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiocarbazatos de la solicitud de patente internacional nº 02/26836.
- procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiofosforoésteres de la solicitud de patente internacional nº 02/10223,
- procedimiento de la solicitud de patente internacional nº 96/30421 que utiliza una polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP),
- procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo iniferters según la enseñanza de Otu et al, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3,127 (1982),
- procedimiento de polimerización radical controlada por transferencia degenerativa de yodo según la enseñanza de Tatemoto et al, Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo CO Ltd Japan y Matyjaszewski et al, Macromolecules, 28, 2093 (1995),

- procedimiento de polimerización radical controlada por los derivados del tetrafeniletano, divulgado por D. Braun et al en *Macromol. Symp.* 111, 63 (1996), o también,

procedimiento de polimerización radical controlada por complejos organocobalto descrito por Wayland et al. En *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7973 (1994).

- 5 En el caso de polímeros que llevan injertos (polímeros en peines), pueden, en particular, ser obtenidos por distintos métodos, tales como, por ejemplo, una copolimerización de un monómero con un macromonómero. Más concretamente, este método pone en marcha en un primer tiempo el injerto en el extremo del segmento de una función polimerizable por vía radical. Este injerto puede ser realizado por métodos usuales de química orgánica. Luego, en un segundo tiempo, el macromonómeros así obtenido se polimeriza con el monómero elegido para formar el esqueleto y se obtiene un polímero denominado "en peine".
- 10

Se pueden así mismo obtener polímeros en peine por polimerización de un monómero seguida de un injerto sobre el esqueleto así obtenido. El injerto de los segmentos polímeros laterales sobre un segmento polimérico esqueleto se puede efectuar según técnicas clásicas y familiares para el experto en la técnica (*European Polymer Journal* 4, 343 (1968) por ejemplo). Entre estas técnicas clásicas, se puede, en particular, citar el denominado de injerto directo.

- 15 En el caso de polímeros de tipo en estrella, las síntesis se pueden clasificar esencialmente en dos grupos. El primero corresponde a la formación de los brazos de los polímeros a partir de un compuesto plurifuncional que constituye el centro (técnica "core-first") (Kennedy, J. P. and coll. *Macromolecules*, 29, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, 25, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, 31, 6748 (1998)) y el segundo corresponde a un método donde las moléculas de polímeros que van a constituir los brazos en primer lugar se sintetizan y a continuación se unen juntos sobre un núcleo para formar un polímero en forma de estrella (técnica "arm-first"). Entre los métodos utilizables para unir los brazos, se puede, en particular, citar el método que comprende la reacción de estos brazos con un compuesto que presenta una pluralidad de grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos funcionales antagónicos terminales de dichos brazos (Fetters, L. J. and coll. *Macromolecules*, 19, 215 (1986), Hadjichristidis, N. and coll. *Macromolecules*, 26, 2479 (1993), Roovers, J. and coll. *Macromolecules*, 26, 4324 (1993)). Citemos también el método que comprende la adición de un compuesto que presenta una pluralidad de grupos polimerizables, seguido de la polimerización de dichos brazos (Rempp, P. and coll., *Polim. Sci. Part C*, 22, 145 (1968), Fetters, L. J. and coll. *Macromolecules*, 8, 90 (1975), Higashimura and coll. *Ibid*, 24, 2309 (1991)).
- 20
- 25

- Para obtener las cadenas polímeras que constituyen posteriormente los brazos de las estrellas, se recurre generalmente a métodos que permiten controlar la reacción de polimerización. Así, las polimerizaciones aniónicas y catiónicas vivas son los métodos más utilizados actualmente.
- 30

Según un método especialmente ventajoso de síntesis de polímeros de forma estrella, por el método "core-first", se efectúa una etapa de polimerización radical de una composición que comprende al menos un monómero reticulante, una fuente de radicales libres, y al menos un polímero de primera generación.

- Este procedimiento presenta la ventaja de poder hacer variar el número de brazos y en consecuencia pesos moleculares medios en número de los polímeros en estrella ajustando una serie de parámetros experimentales entre los cuales: la concentración de los reactivos en el medio de la reacción, la proporción y la naturaleza química de estos reactivos, como el agente reticulante o el polímero de primera generación, y la masa molar de las cadenas polímeras lineales de primera generación.
- 35

- El polímero de primera generación de obtiene por un procedimiento que comprende una etapa de polimerización radical controlada de una composición que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, una fuente de radicales libres, y al menos un agente de control.
- 40

- Según una variante del procedimiento según la invención, la obtención de los polímeros en estrella se realiza en una única etapa añadiendo el o los monómero (s) reticulante (s) directamente después de la formación del polímero de primera generación, sin aislar este último, o incluso antes del final de la formación del polímero de primera generación.
- 45

Así, más específicamente, antes del final de la formación del polímero de primera generación puede corresponder en el momento en que queda menos del 30% en peso del monómero etilénicamente insaturado introducido durante la etapa de polimerización radical controlada.

- Los monómeros reticulantes se pueden también añadir al polímero de primera generación solos o con uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados o bien con otro o varios otros comonómeros reticulante. Además los monómeros reticulantes pueden ser introducidos en una única vez, por porción, en adición continua o semicontinua.
- 50

Los polímeros de primera generación pueden ser homopolímeros, copolímeros estadísticos (de dos monómeros o más), copolímeros en bloques (di, tri) o copolímeros en bloques donde uno, o incluso más de uno, de los bloques es un copolímero estadístico.

- Entre los agentes de control utilizables, así para preparar los polímeros de primera generación, se pueden, en
- 55

particular, citar a los agentes de adición-fragmentación reversible de tipo ditióéster, xantatos, ditiocarbamatos, tioéter-tiones (en particular, descrito en la solicitud de patente francesa nº 2.794.464).

El procedimiento de preparación del polímero en estrella, como el del polímero de primera generación, se emplea en la mayoría de los casos en presencia de una fuente de radicales libres. En efecto, para algunos monómeros, tal como el estireno, los radicales libres que permiten iniciar la polimerización se pueden generar por el monómero reticulante, o el monómero de insaturación etilénico, el mismo a temperaturas suficientemente elevadas generalmente superiores a 100°C. No es, por lo tanto, necesario, en tales casos, añadir una fuente de radicales libres suplementarios.

La fuente de radicales libres es un iniciador generalmente de polimerización radical. El iniciador de polimerización radical puede ser elegido entre los iniciadores clásicamente utilizados en polimerización radical, tal como, por ejemplo:

- los peróxidos de hidrógeno tales como: el hidroperóxido de butilo terciario, el hidro peróxido de cumeno, el t-butil-peroxiacetato, el t-butil-peroxibenzoato, el t-butil peroxioctoato, el t-butil-peroxineodecanoato, el t-butilperoxi-isobutarato, el peróxido de lauroilo, el t-amilperoxipivalato, el t-butilperoxipivalato, el peróxido de dicumil, el peróxido de benzoilo, el persulfato de potasio y el persulfato de amonio,
- los compuestos azoicos tales como: el 2-2'-azobis (isobutironitrilo), el 2,2'-azobis (2-butanenitrilo), el 4,4'-azobis (4-ácido pentanoico), el 1,1'-azobis (ciclohexano-carbonitrilo), la 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, le 2,2'-azobis-[2-metil-N-(1,1)-bis-(hidroximetil)-2-hidroxietil]-propionamida, la 2,2'-azobis-(2-metil-N-hidroxietil)-propionamida, la dicloruro de 2,2'-azobis-(N, N'-dimetilenoisobutiramidina), el dicloruro de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), el 2,2'-azobis-(N, N'-dimetileno isobutiramida), el 2,2'-azobis-(2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil], propionamida), el 2,2'-azobis-(2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil) etil] propionamida), el 2,2'-azobis-[2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida] y el 2,2'-azobis-(isobutiramida) dihidrato,
- los sistemas redox que comprenden combinaciones tales como:
 - las mezclas de peróxido de hidrógeno, de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares y cualquiera de las sales de hierro, sales titanosas, formaldehído sulfoxilato de cinc o formaldehído sulfoxilato de sodio, y azúcares reductores,
 - los persulfatos, perborato o perclorato de metales alcalinos o de amonio en asociación con un bisulfito de metal alcalino, tal como el metabisulfito de sodio, y azúcares reductores,
 - los persulfatos de metal alcalino en asociación con un ácido arilfosfónico, tal como el ácido benceno fosfónico y otros similares, y azúcares reductores. La cantidad de iniciador que se debe utilizar se determina de tal modo que la cantidad de radicales generados sea de a lo sumo un 50% en moles, preferentemente de a lo sumo un 20% en moles, con respecto a la cantidad de polímero de primera generación o agente de control.

Los monómeros reticulantes empleados se eligen más concretamente entre los monómeros que polimerizan en presencia de las cadenas polímeras activas del polímero de primera generación para dar nuevas cadenas polímeras activas cuya polimerización radical controlada da acceso a los polímeros con forma de estrella.

Más concretamente, dichos monómeros reticulantes se eligen entre compuestos orgánicos que comprenden al menos dos insaturaciones etilénicas y a lo sumo 10 insaturaciones y se conocen como reactivos por vía radical. Preferentemente, estos monómeros presentan dos insaturaciones etilénicas.

A título de ejemplo, se pueden mencionar los derivados (met) acrílicos, (met) acrilamido, éster o éter vinílico, diénico, estirénico, alfametil estirénico y alílico.

Como monómeros reticulantes, se prefieren la N,N'-metilenobisacrilamida, el divinilbenceno y el diacrilato de etilenoglicol.

Los tipos y cantidades de monómeros reticulantes empleados varían en función de la aplicación final particular a la cual se destina el polímero en forma de estrella. Estas variaciones vienen determinadas fácilmente por el experto en la técnica.

Preferentemente, la relación molar de compuestos reticulantes con respecto a los polímeros de primera generación, es superior o igual a 1. Preferentemente aún, esta relación molar es inferior o igual a 100. De manera más preferente, esta relación está comprendida entre 5 y 70, preferentemente entre 5 y 20.

Estos monómeros reticulantes se pueden utilizar solos o en mezclas.

El procedimiento según la invención se puede realizar en masa, en disolución, en emulsión, en dispersión o en suspensión. Preferentemente, se emplea en disolución o en emulsión.

Cuando se realiza en disolución, en emulsión, en dispersión o en suspensión, el extracto seco está comprendido ventajosamente entre 1 y 20% en peso, aún más ventajosamente de 4 a 15%.

La temperatura puede variar entre la temperatura ambiente y 150°C según la naturaleza de los monómeros reticulantes utilizados.

- 5 Generalmente, el procedimiento es empleado en ausencia de fuente UV, por cebado térmico.

El procedimiento de preparación de polímeros de primera generación se puede emplear a partir de una mezcla de monómeros de insaturación etilénica. Se obtiene en este caso un polímero de primera generación estadístico. Es también posible seleccionar monómeros de insaturación etilénica hidrófilos, que presentan bien sea cargas iónicas positivas, o bien cargas iónicas negativas. El polímero en forma de estrella obtenido a partir de este tipo de polímero de primera generación presenta así brazos cargados bien sea positivamente o bien negativamente.

- 10

Según una variante del procedimiento según la invención, se realiza, posteriormente en la etapa de síntesis de los polímeros en estrella, una nueva etapa de polimerización radical controlada, cuyas condiciones de empleo son idénticas a las descritas anteriormente para la síntesis del polímero de primera generación, no siendo, no obstante, la adición de agente de control necesaria.

- 15 Se describe tal procedimiento de preparación, en particular, en la solicitud de patente internacional n° 00/02939.

Según un modo de realización particular de la invención, el copolímero posee bloques que llevan cargas iónicas y que no llevan carga iónica, tal que para uno al menos de los bloques que llevan cargas iónicas y para uno al menos de los bloques que no llevan carga iónica, el grado de polimerización es de al menos 5, preferentemente de al menos 10.

- 20 Por otra parte, uno al menos de los bloques del copolímero, preferentemente los bloques que llevan una carga iónica, presentan preferentemente un grado de polimerización de a lo sumo 5000.

Además para uno al menos de los bloques que no llevan carga iónica, el grado de polimerización es más concretamente de al menos 50, más concretamente de al menos 500. Es habitualmente inferior o igual a 2.106.

- 25 En lo que se refiere a la cantidad de copolímero que entra en la composición según la invención, ésta es, más concretamente, tal que la viscosidad de la composición es al menos superior a tres veces, preferentemente al menos superior a 10 veces, la de una disolución acuosa de copolímero en bloque (A) y a la de una disolución acuosa de compuesto (B) en las condiciones de temperatura y de concentración de la composición y a pHo.

La viscosidad se mide por medio de un viscosímetro de tipo Carrimed, con una geometría de cono-plano; la medida se efectúa a 25°C a un gradiente de cizallamiento de 1 s^{-1} .

- 30 La masa molar en peso del copolímero en bloque (A) es de manera ventajosa superior o igual a 104 g/mol. Más concretamente, es inferior o igual a 109 g/mol. Preferentemente, la masa molar en peso del copolímero en bloque (A) está comprendida entre $5 \cdot 10^4$ y 108 g/mol.

- 35 Hay que tener en cuenta que las masas molares son masas en peso, absolutas, que son medidas por MALLS (acrónimo de la expresión inglesa Multiangle Laser Light Scattering) acoplada a una cromatografía por permeación de gel.

Según un modo de realización ventajoso de la invención, el contenido en copolímero en bloque está comprendido entre 0,001 y 30% en peso de la composición, preferentemente comprendido entre 0,01 y 5% en peso de la composición.

- 40 Según una variante de la presente invención, el copolímero en bloque tal como se acaba de describir, se asocia a al menos un copolímero dibloque, que a pHo, comprende un bloque que lleva al menos una carga iónica de la misma naturaleza que la de los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A), y un bloque que no lleva carga iónica.

Hay que tener en cuenta que lo que se mencionó antes relativo a la naturaleza de los monómeros de los tipos iónico y no iónico, así como a los modos de preparación de estos copolímeros, sigue siendo válido y se podrá hacer referencia para lo que se refiere al copolímero dibloque.

- 45

Cuando está presente, y si se asocia a un copolímero (A) lineal, la cantidad de copolímero dibloque, expresada en porcentaje en peso, referente a la suma del copolímero (A) antes citado y del copolímero dibloque, representa de 50 a 99,9%, preferentemente entre 80 y 99% en peso.

- 50 En el caso en que dicho copolímero dibloque se asocia a un copolímero (A) de estructura en peine, ramificada, en estrella o dendrímero, la cantidad de copolímero dibloque, expresada en porcentaje en peso, referente a la suma del copolímero (A) antes citado y del copolímero dibloque, representa de 0 excluido a 99%, ventajosamente de 0 excluido a 60%.

El segundo elemento constitutivo que entra en la composición según la invención está constituido por al menos un compuesto (B) que lleva al menos una carga iónica opuesta a la de los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A), a pHo; siendo el compuesto (B) elegido entre los iones que llevan al menos dos cargas iónicas, los tensioactivos que llevan al menos una carga iónica, los oligómeros y/o polímeros que llevan al menos dos cargas iónicas, y/o las partículas minerales que llevan al menos dos cargas iónicas. Se precisa que es posible emplear una mezcla de varios compuestos iónicos.

Precisemos que, en lo que va a seguir, la carga iónica de un compuesto que comprende una o varias cargas significa la carga neta de este compuesto. La carga neta corresponde a la diferencia entre el número de cargas iónicas positivas y el número de cargas iónicas negativas (o a la inversa), sabiendo que en algunos casos, el compuesto puede no llevar más que un único tipo de carga iónica.

Cuando los bloques que llevan cargas iónicas del copolímero (A) son bloques aniónicos, el compuesto (B) se elige entre los compuestos catiónicos, a pHo.

Según un primer modo de realización particular de la invención, el compuesto catiónico es un ion que lleva al menos dos cargas iónicas. Preferentemente, dicho catión se elige entre uno al menos de los elementos de las columnas IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIII de la tabla periódica de elementos (aparecida en el Boletín de la sociedad química de Francia-boletín n° 1 - enero de 1966), y las tierras-raras.

Entre los cationes susceptibles de entrar en la composición según la invención, se pueden citar por ejemplo el aluminio, el calcio, el magnesio, el bario, el cobre, el cobalto, el cinc, el titanio, el circonio, el hierro, el galio, el lantano, solos o en mezcla.

Según un segundo modo de realización particular de la invención, el compuesto catiónico se elige entre los tensioactivos que presentan al menos una carga catiónica, a pHo.

A título de ejemplo de tales tensioactivos, se pueden citar:

- los mono- o poli- aminas primarias, secundarias o terciarias, o que poseen uno o varios grupos de amonio cuaternario, que comprenden más concretamente de 6 a 40 átomos de carbono, alifáticos lineales o ramificados, aromáticos, así como los que comprenden eventualmente uno o varios grupos (s) alcoxilado (s) (etoxilados y/o propoxilados).

A título de ejemplos, se pueden citar la hexilamina, la octilamina, la dodecilamina, la esterilamina, la hexadecilamina, la oleilamina, el diaminohexano, el diaminoheptano, el diaminododecano, la benzooctamina, los halogenuros de alquildialquilamonio o alquiltrialquilamonio o de alquilbencildialquilamonio, tal como el cloruro, el bromuro de dodeciltrimetil-amonio, el cloruro, el bromuro de hexadecil-trimetilamonio, el cloruro y el bromuro de benzalconio;

- las sales de piperidinio;
- los imidazoles;
- las aminas heterocíclicas;

solos o en mezcla.

Hay que tener en cuenta que no se saldría del marco de la presente invención empleando, solos o en combinación con los tensioactivos antes citados, uno o varios tensioactivos anfóteros que a pHo, se encuentran bajo una forma catiónica, o que puede evolucionar hacia tal forma. Se recuerda que un tensioactivo anfótero lleva una carga aniónica y/o una carga catiónica; variando su grado de ionización en función del pH del medio en el cual se encuentra.

A título de ejemplos de tales tensioactivos, se pueden citar, en particular, las betaínas, tales como, en particular, la laurilbetaina (Mirataine BB de la sociedad Rhodia Química); las sulfo-betaínas; las amidoalquilbetainas, tales como la cocoamidopropilbetaina (Mirataine BDJ de la sociedad Rhodia Química); los alquilanfo-acetatos o -diacetatos, tales como los cocoanfoacetatos y cocoanfodiacetatos (Miranol C2M, Miranol Ultra C32 de la sociedad Rhodia Química), los alquilanfo-propionatos o -dipropionatos, tales como el Miranol C2M SF de la sociedad Rhodia Química, solos o en mezcla.

Según un tercer modo de realización particular de la invención, el compuesto catiónico se elige entre los oligómeros y/o polímeros que comprenden al menos dos cargas catiónicas, a pHo. Hay que tener en cuenta que el término polímeros cubre a la vez los homopolímeros y los copolímeros, que estén en forma de bloque o no.

Preferentemente, el compuesto catiónico bajo forma de oligómero presenta un grado de polimerización de al menos 2 y preferentemente, inferior o igual a 10.

Por otra parte, el compuesto bajo forma polímera presenta un grado de polimerización superior a 10, más concretamente superior o igual a 100, preferentemente superior o igual a 1000, e inferior o igual a 109.

Todos los monómeros mencionados con motivo de la descripción del bloque catiónico del copolímero en bloque (A) pueden convenir para el compuesto bajo forma de oligómero o de polímero del compuesto catiónico aquí en cuestión.

Además, no se excluye el empleo de oligómeros o de polímeros, catiónicos que poseen por otro lado uno o varios restos no iónicos, a partir del momento en que el polímero en cuestión posee al menos dos cargas catiónicas a pHo. Hay que tener en cuenta que el reparto de los monómeros en el oligómero o polímero puede ser de cualquier naturaleza (alternada, estadística, bloque). Se podrá referirse a la lista de monómeros no iónicos dada anteriormente.

Por otra parte, es posible emplear un oligómero o un polímero anfótero, es decir, que posee un número y un tipo de cargas iónicas tal que la carga iónica del oligómero o del polímero sea de al menos dos cargas iónicas positivas, a pHo.

Finalmente, el compuesto (B) bajo forma polímera puede ser un látex, es decir, de una dispersión de polímero en una fase acuosa, preferentemente el agua.

Según una última posibilidad, el compuesto catiónico se puede encontrar en forma de partículas minerales elegidas por ejemplo entre partículas de dióxido de titanio o de dióxido de silicio, tratado por cationes metálicos, tales como, en particular, el aluminio o el cinc.

Preferentemente, estas partículas presentan un tamaño medio inferior o igual a 10 μm , y preferentemente comprendido entre 20 nm y 1 μm .

Cuando los bloques que llevan cargas iónicas, del copolímero en bloque (A) son bloques catiónicos, el compuesto se elige entre los compuestos aniónicos.

Según un primer modo de realización particular de la invención, el compuesto aniónico es un ion que lleva al menos dos cargas iónicas. Preferentemente, dicho anión se elige entre el sulfato, el carbonato y el fosfato.

No se saldría del marco de la presente invención empleando un ion orgánico que lleva al menos dos cargas negativas. Por ejemplo, se pueden citar las sales de ácidos dicarboxílicos saturados que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono, el EDTA.

Según un segundo modo de realización particular de la invención, el compuesto aniónico se elige entre los tensioactivos que presentan al menos una carga aniónica a pHo.

Más concretamente, los tensioactivos aniónicos convenientes se pueden elegir entre los tensioactivos siguientes, solos o en mezcla:

- los alquilésteres sulfonatos, por ejemplo de fórmula $\text{R-CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{-CH}_2\text{COOR}'$, donde R representa un radical hidrocarbonado en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, preferentemente en $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$, eventualmente portador de una o varias insaturaciones, R' un radical alquilo en $\text{C}_1\text{-C}_6$, preferentemente en $\text{C}_1\text{-C}_3$ y M es un átomo de hidrógeno, un catión alcalino (sodio, potasio, litio) o amonio no sustituido o sustituido (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametilamonio, dimetil piperidinio ...) o derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina...). Se puede citar muy especialmente los metil éster sulfonatos cuyo radical R está en $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$;
- los alquilésteres sulfatos, por ejemplo de fórmula $\text{R-CH}(\text{OSO}_3\text{M})\text{-CH}_2\text{COOR}'$, donde R representa un radical hidrocarbonado en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, preferentemente en $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$, eventualmente portador de una o varias insaturaciones, R' un radical alquilo en $\text{C}_1\text{-C}_6$, preferentemente en $\text{C}_1\text{-C}_3$ y M tiene el mismo significado dado más arriba;
- los alquilbencenosulfonatos, más concretamente en $\text{C}_9\text{-C}_{20}$, los alquilsulfonatos primarios o secundarios, en particular, en $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, los alquilglicerol sulfonatos;
- los alquilsulfatos por ejemplo de fórmula ROSO_3M , donde R representa un radical alquilo o hidroxialquilo en $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, preferentemente en $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$; M tiene el mismo significado dado más arriba;
- los alquilétersulfatos por ejemplo de fórmula $\text{RO}(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{M}$ donde R representa un radical alquilo o hidroxialquilo en $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, preferentemente en $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$; OA que representa un grupo etoxilado y/o propoxilado; M tiene el mismo significado dado más arriba, n variando generalmente de 1 a 4, tal como, por ejemplo, el laurilétersulfato con $n = 2$;
- las alquilamidas sulfatos, por ejemplo de fórmula $\text{RCONHR}'\text{OSO}_3\text{M}$ donde R representa un radical alquilo

en C₂-C₂₂, preferentemente en C₆-C₂₀, R' un radical alquilo en C₂-C₃, M tiene el mismo significado dado más arriba, así como sus derivados polialcoxilados (etoxilados y/o propoxilados);

- 5 • las sales de ácidos grasos saturados o insaturados, por ejemplo tal como los en C₈-C₂₄, preferentemente en C₁₄-C₂₀ y de un catión que tiene la misma definición que M, los N-acil N-alkilauratos, los alquilisetonatos, los alquilsuccinatos, los monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, los N-acil sarcosinatos, los polietoxi carboxilatos; y
- los alquil- o dialquil- sulfosuccinatos, por ejemplo tales como los en C₆-C₂₄; teniendo el catión la misma definición que M; en particular, el dioctilsulfosuccinato de sodio;
- 10 • los mono y di ésteres fosfatos, por ejemplo de siguiente fórmula: (RO)_xP(=O)(OM)_{x'} donde R representa un radical alquilo, alquilarilo, arilalquilo, arilo, eventualmente polialcoxilados, siendo x y x' iguales a 1 ó 2, a condición de que la suma de x y x' sea igual a 3, M tienen el mismo significado dado más arriba; en particular, derivados de los alcoholes grasos polialcoxilados, de los di- y tri (fenil-1 etil) fenoles polialcoxilados; alquilfenoles polialcoxilados;

solos o en mezclas.

- 15 Hay que tener en cuenta que no se saldría del marco de la presente invención empleando, solos o combinados a los tensioactivos antes citados, a los tensioactivos anfóteros que, a pHo, se encuentran bajo una forma aniónica, o que puede evolucionar hacia tal forma. Algún tensioactivos anfóteros mencionados antes pueden convenir a este modo de realización, tales como, en particular, las betainas, las amidoalquilbetainas; los alquilanfocetatos y alquilanfodiacetatos; los alquilanfopropionatos o alquil anfodipropionatos, solos o en mezcla.

- 20 Según un tercer modo de realización particular de la invención, el compuesto aniónico se elige entre los oligómeros o polímeros que comprenden al menos dos cargas aniónicas a pHo. Hay que tener en cuenta que el término polímeros cubre a la vez los homopolímeros y los copolímeros, que estén en forma de bloque o no.

Preferentemente, el compuesto aniónico bajo forma de oligómero, presenta un grado de polimerización de al menos 2 y preferentemente, inferior o igual a 10.

- 25 Por otra parte, el compuesto aniónico bajo forma polímera presenta un grado de polimerización superior a 10, más concretamente superior o igual a 100, preferentemente superior o iguales a 1000, e inferior o igual a 109.

Todos los monómeros mencionados con motivo de la descripción de los bloques aniónicos del copolímero en bloque (A) pueden convenir para el compuesto bajo forma de oligómero o polímero del compuesto aniónico aquí en cuestión.

- 30 Además, no se excluye emplear oligómeros o polímeros, aniónicos que poseen por otro lado uno o varios restos no iónicos, a partir del momento que el polímero en cuestión posee al menos dos cargas netas aniónicas a pHo. Hay que tener en cuenta que el reparto de los monómeros en el oligómero o polímero puede ser de cualquier naturaleza (alternada, estadístico, bloque). Se podrá referir a la lista de monómeros no iónicos dada antes.

- 35 Por otra parte, es posible emplear un oligómero o un polímero anfótero, es decir, que posee un número y un tipo de cargas tal que la carga del oligómero o del polímero sea de al menos dos cargas negativas, a pHo.

Finalmente, el compuesto bajo forma polímera puede ser un látex, es decir, de una dispersión de polímero en una fase acuosa, preferentemente de agua.

Según un último modo de realización de la invención, el compuesto (B) se puede elegir entre las partículas minerales.

- 40 A título de ejemplo tales partículas, se puede citar, en particular, las partículas de dióxido de titanio, de dióxido de silicio y de dióxido de cerio.

Preferentemente, estas partículas presentan un tamaño medio inferior o igual a 10 µm, y preferentemente comprendido entre 20 nm y 1 µm.

- 45 Hay que tener en cuenta que según un modo de realización preferido de la invención, la relación molar entre la totalidad de las cargas catiónicas y la totalidad de las cargas aniónicas, en la composición, a pHo está comprendida entre 0,001 y 1000, preferentemente entre 0,01 y 100, más concretamente entre 0,1 y 10.

Por lo tanto, la cantidad en compuesto (B) se calculará de tal manera que satisfaga el criterio mencionado más arriba.

- 50 Ta como se indica anteriormente, la composición según la invención es una composición acuosa. Preferentemente, los elementos constitutivos de la composición se ponen en presencia de agua. Sin embargo, aunque esto no sea preferido, no se saldría del marco de la presente invención utilizando una mezcla agua/disolvente; siendo dicho

disolvente elegido entre los compuestos miscibles en agua y que solubilizan el copolímero en bloque (A) y el compuesto (B). Como disolvente conveniente, se pueden citar los alcoholes tales como el metanol y el etanol.

- 5 Según un modo de realización preferido de la invención, la composición comprende al menos un copolímero (A) que comprende, a pH₀, al menos dos bloques aniónicos y al menos un bloque que no lleva carga iónica, con al menos un compuesto catiónico que comprende, según su naturaleza, una o varias cargas iónicas.

La composición según la invención puede ser obtenida por cualquier medio clásico. De manera ventajosa, los distintos elementos constitutivos se ponen en contacto, en presencia de una fase acuosa, preferentemente de agua.

Preferentemente, se mezclan los distintos elementos constitutivos mientras que se hayan solubilizado previamente en el agua o eventualmente en una mezcla agua/disolvente.

- 10 La puesta en contacto tiene lugar ventajosamente a una temperatura comprendida entre 15 y 35°C.

La invención se refiere así mismo a la utilización de la composición que se acaba de describir, en los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los detergentes, de la cosmética y del tratamiento del metal (transformación, deformación).

- 15 Finalmente, un último objeto de la invención está constituido por formulaciones que comprenden dicha composición; las formulaciones que se destinan a los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los detergentes y de la cosmética.

Ejemplos concretos pero no limitativos de la invención van a ser ahora presentados.

EJEMPLO 1:

Este ejemplo tiene por objeto la obtención de geles a partir de polímeros en bloques de estructura en estrella.

- 20 1/ Síntesis del polímero bloque en estrella

a) Síntesis del brazo precursor: PAA_{5k}-PAM_{60k}-X

Se desarrolla según un procedimiento en discontinuo, a 70°C, en un reactor de doble envolvente.

- Primera etapa: síntesis del PAA_{5k}-X

- 25 El ácido acrílico, el agua, el S-etilpropionil O-etil xantato y el isopropanol se introducen en pie de cuba, con el ácido 4,4-azo-bis-4-cianoaléico o ACP (50% con respecto a las funciones xantatos). La mezcla se calienta así durante 6 horas a 70°C.

Peso de los reactivos introducidos para 100 g de producto final				
Ácido acrílico	Agua	Xantato	Isopropanol	ACP
7,7 g	16,7 g	0,32 g	2,5 g	0,2158 g

- Segunda etapa: síntesis del PAA_{5k}-PAM_{60k}-X

La acrilamida, disuelta en agua y el ACP (50% con respecto a las funciones xantatos) se añaden a la mezcla anterior que de nuevo se calienta durante 6 horas a 70°C.

Peso de los reactivos introducidos		
Acrilamida	Agua	ACP
92,3 g	215,8 g	0,2158 g

- 30 El extracto seco de la disolución final es del 34%.

El copolímero se solubiliza en una mezcla Agua /IPA, se utiliza bajo esta forma en las etapas siguientes.

b) Síntesis del polímero en estrella: PAA_{5k}-PAM_{60k}-MBA-X

En un matraz esférico provisto de un refrigerante, el brazo precursor sintetizado anteriormente, la MBA (metileno bisacrilamida), el agua, el isopropanol, el ACP y la acetona se añaden a la mezcla inicial.

- 35 El conjunto se calienta a 80°C durante las 4.

Peso de los reactivos introducidos			
PAA _{5k} -PAM _{60k} -X	Agua	MBA (*)	ACP (**)
28,60 g	50,54 g	5,93 g	0,32 g
(*) MBA en disolución al 4% en una mezcla agua/Acetona (9/1)			
(**) ACP en disolución al 5% en la acetona			

El extracto seco de la disolución obtenida es del 10%.

2/ Formación de un gel a partir de un polímero bloque de estructura en estrella

La disolución de polímero bloque de estructura en estrella obtenida anteriormente es neutralizada por la sosa (1 equivalente por grupo ácido), luego se diluye en agua para obtener un extracto seco final en peso un 6%.

Peso de los reactivos introducidos		
Polímero (*)	NaOH (1 mol.l-1)	Agua
10,013 g	1,102 g	8,903 g
(*) Disolución al 12% del polímero bloque en estrella		

- 5 Esta disolución a 6% se mezcla a continuación con una disolución acuosa de polímero catiónico: Glokill PQ (producto de RHODIA) de tal modo que la relación molar de la totalidad de las cargas catiónicas sobre la totalidad de las cargas aniónicas, $Z = [-]/[+]$ igual 1.

El conjunto se diluye finalmente en agua de tal modo que se obtenga una disolución final al 3% de polímero en estrella.

Peso de los reactivos introducidos		
Polímero (*)	Glokill (**)	Agua
3 g	0,277 g	2,7 g
(*) Disolución al 3% del polímero en estrella neutralizada por la sosa		
(**) Disolución acuosa de Glokill a 54,6 g/l.		

- 10 El conjunto se agita con una barra imantada. El gel se forma inmediatamente.

3/ Análisis reológico del gel electroestático

El gel así obtenido se analiza con el aparato Carrimed CSL 100.

La viscosidad del gel es 3 veces superior a la viscosidad de los compuestos solos en las mismas condiciones de temperatura (25°C), de pH y de concentración (más arriba).

- 15 La dificultad en deformación se impone al 10%, se miden los módulos elásticos G' y de pérdida G'' durante el barrido en frecuencia de 0,3 a 30 Hz. Los datos se recogen en la tabla siguiente.

Frecuencia (Hz)	G' (Pa)	G'' (Pa)
0,3001	141,8	19,8
0,3824	144,3	19,38
0,4875	147,1	19,42
Frecuencia (Hz)	G' (Pa)	G'' (Pa)
0,6203	149,9	19,64
0,7906	152,8	19,95

ES 2 379 344 T3

1,007	155,7	20,36
1,282	158,7	20,79
1,641	161,9	21,27
2,09	165,1	21,73
2,654	168,2	22,26
3,391	171,7	22,75
4,329	175,1	23,34
5,499	178,5	23,87
7,016	182,2	24,37
8,91	185,8	24,82
11,41	191,4	25,12
14,53	195,6	25,61
18,5	200,1	25,26
23,48	204,8	23,59
30,14	209,8	15,96

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición acuosa que asocia al menos un copolímero en bloque (A) que comprende, a un pH de la composición dado, pHo, comprendido entre 1 y 14, al menos dos bloques que llevan al menos dos cargas iónicas de la misma naturaleza y al menos un bloque que no lleva carga iónica, con al menos un compuesto (B) que lleva una o varias cargas iónicas de carga opuesta a la de dichos bloques en las mismas condiciones de pH; siendo el compuesto (B) elegido entre los iones que llevan al menos dos cargas iónicas, los tensioactivos que llevan al menos una carga iónica, los oligómeros y/o polímeros que llevan al menos dos cargas iónicas y/o las partículas minerales que llevan al menos dos cargas iónicas; y siendo dicho compuesto B elegido a pHo entre:
- los compuestos catiónicos cuando los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A) sean aniónicos,
 - los compuestos aniónicos cuando los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A) son catiónicos,
 - el contenido en copolímero en bloque (A) siendo tal que la viscosidad de la composición es superior a tres veces, preferentemente superior o igual a diez veces, la de una disolución acuosa de copolímero en bloque (A) y la de una disolución acuosa del compuesto (B), a pHo y en las mismas condiciones de temperatura y de concentración.
- 2.- Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque se presenta en forma de un gel.
- 3.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero en bloque (A) se elige entre los copolímeros lineales, los copolímeros de estructura en peine, de estructura en estrella, los copolímeros dendríticos o hiper-ramificados.
- 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A) son bloques aniónicos a pHo.
- 5.- Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque los bloques aniónicos del copolímero en bloque (A) se obtienen a partir de al menos un monómero que lleva al menos una función carboxílica, sulfónica, sulfúrica, fosfónica, fosfórica, sulfosuccínico, las sales correspondientes, o los precursores correspondientes.
- 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizada porque los bloques aniónicos del copolímero en bloque (A) se obtienen a partir de al menos un monómero elegido entre: los ácidos mono- o policarboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, los derivados N-sustituídos de dichos ácidos, los monoésteres de ácidos policarboxílicos, que comprenden al menos una insaturación etilénica; los ácidos vinil carboxílicos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos; los aminoácidos que comprenden, que comprenden al menos una insaturación etilénica, los N-carboxi anhídrido de aminoácidos; solos o en mezclas, sus derivados sulfónicos o fosfónicos, los macromonómeros que derivan de tales monómeros, las sales o los precursores de estos monómeros.
- 7.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero en bloque (A) son bloques catiónicos a pHo.
- 8.- Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque los bloques catiónicos del copolímero en bloque (A) se obtienen a partir de al menos un monómero elegido entre:
- los (met) acrilatos de aminoalquilo y las (met) acrilamidas de aminoalquilo;
 - los monómeros que comprenden al menos una función amina secundaria, terciaria o cuaternaria, o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno, la vinilamina y la etileno imina; y
 - las sales de amonio de dialildialquil;
- solos o en mezclas, sus sales, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros, pudiendo dichos monómeros presentar un contraion elegido entre los halógeno, tales como el cloro, los sulfatos, los hidrosulfatos, los alquilsulfatos, los fosfatos, los citratos, los formiatos, los acetatos.
- 9.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los bloques del copolímero en bloque (A) que no llevan carga iónica se obtienen a partir de al menos un monómero no iónico elegido entre:
- el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno,
 - los ésteres de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica,

- las amidas de los ácidos mono- o poli- carboxílicos, lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, que comprenden al menos una insaturación etilénica, los nitrilos $\alpha\beta$ -insaturados, la N-vinilpirrolidona, los éteres vinílicos, los ésteres vinílicos, los monómeros vinilaromáticos, los halogenuros de vinilo o de vinilideno y las amidas de vinilamina,

- 5 • los monómeros hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden al menos un doble enlace carbono-carbono,

solos o en mezclas, así como los macromonómeros que derivan de tales monómeros.

10.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los bloques del copolímero en bloque (A) que no llevan carga iónica, son hidrosolubles.

- 10 11.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque cada uno de los bloques que no llevan carga iónica del copolímero en bloque (A) presente una masa molar en peso al menos tres veces superior a la de uno al menos de los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas de dicho copolímero en bloque (A).

- 15 12.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de restos hidrófilos en al menos uno de los bloques del copolímero en bloque (A) que no llevan carga iónica, es de al menos 70% en moles, preferentemente al menos 90% en moles, con respecto al número total de moles de restos de dicho bloque que no lleva carga iónica.

- 20 13.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido en copolímero en bloque (A) está comprendido entre 0,001 y 30% en peso de la composición, preferentemente comprendido entre 0,01 y 5% en peso de la composición.

14.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero en bloque (A) se asocia con al menos un copolímero dibloque, que, a pHo, comprende un bloque que lleva al menos una carga iónica de la misma naturaleza que la de los bloques que llevan al menos dos cargas iónicas del copolímero (A) y un bloque que no lleva carga iónica.

- 25 15.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad de copolímero dibloque, expresada en porcentaje en peso, en referencia a la suma del copolímero en bloque (A) antes citado y del copolímero dibloque, representa de 50 a 99,9%, preferentemente entre 80 y 99% en peso, cuando el copolímero en bloque (A) es lineal, o representa de 0 excluido a 99%, ventajosamente de 0 excluido al 60%, cuando el copolímero en bloque (A) es de estructura en peine, ramificada, en estrella o dendrímero.

- 30 16.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el compuesto catiónico es un ion que lleva al menos dos cargas, elegido entre uno al menos de los elementos de las columnas IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIII de la tabla periódica de los elementos.

17.- Composición según la reivindicación 16, caracterizada porque el compuesto catiónico se elige entre:

- los tensioactivos que presentan al menos una carga catiónica, a pHo, siguientes:

- 35 • las mono- o poliaminas primarias, secundarias o terciarias, o que posee uno o varios grupos amonio cuaternario, alifáticos lineales o ramificados, aromáticos, así como las que comprenden eventualmente uno o varios grupos (s) alcoxilado (s);
- las sales de piperidinio;
- los imidazoles;
- 40 • las aminas heterocíclicas;

solos o en mezcla;

- y/o entre los tensioactivos anfóteros elegidos entre las betaínas; las sulfo-betaínas; los alquilanfó-acetatos o diacetatos; los alquilanfó-propionatos o -dipropionatos, solos o en mezclas.

- 45 18.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizada porque el compuesto (B) se elige entre partículas minerales catiónicas tales como las partículas de dióxido de titanio o dióxido de silicio tratado por cationes metálicos.

- 50 19.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7 a 15, caracterizada porque el compuesto aniónico es un ion que lleva al menos dos cargas aniónicas, elegido entre el sulfato, el carbonato, el fosfato, o sus mezclas; o un ion orgánico elegido entre las sales de ácidos dicarboxílicos saturados que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono.

20.- Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque el compuesto aniónico se elige entre:

- los tensioactivos siguientes, solos o en mezclas, que presentan al menos una carga aniónica, pHo:
- los alquilesteres sulfonatos, los alquilbencenosulfonatos, los alquilsulfonatos primarios o secundarios, los alquilglicerol sulfonatos y los ácidos policarboxílicos sulfonados,
- los alquilsulfatos, los sulfatos de alquilglicocósidos, las alquilamidas sulfatados,
- los alquilfosfatos,
- las sales de ácidos grasos saturados o insaturados, los sulfonatos de parafina, los N-acil N-alquiltauratos, los isetionatos, los alquilsuccinamatos y los N-acil sarcosiratos,
- los alquilsulfosuccinatos, los monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos,

5

10

solos o en mezclas;

- y/o entre los tensioactivos anfóteros elegidos entre las betainas; los alquilanfoacetatos o -diacetatos; los alquilanfo-propionatos o dipropionatos, solos o en mezclas.

15

21.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, caracterizada porque el compuesto (B) se elige entre partículas minerales tales como las partículas de dióxido de titanio, de dióxido de silicio y de dióxido de cerio.

22.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación molar de la totalidad de las cargas catiónicas sobre la totalidad de las cargas aniónicas, en la composición, a pHo, está comprendida entre 0,001 y 1000, preferentemente entre 0,01 y 100, más concretamente entre 0,1 y 10.

20

23.- Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los detergentes y de la cosmética.

24.- Formulaciones que comprenden la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, destinadas a los ámbitos de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, de los detergentes y de la cosmética.