

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 559**

51 Int. Cl.:

C09K 8/68 (2006.01)

C09K 8/88 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05850544 .7**

96 Fecha de presentación: **20.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838762**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Composición que puede formar un gel que comprende un copolímero, y copolímeros útiles**

30 Prioridad:
21.12.2004 FR 0413657

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2012

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

72 Inventor/es:
BENDEJACQ, Denis;
PITOIS, Claire y
KARAGIANNI, Katerina

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 2 381 559 T3

DESCRIPCIÓN

Composición que puede formar un gel que comprende un copolímero, y copolímeros útiles

La presente invención tiene por objeto una composición que puede formar un gel que comprende un copolímero. La composición es una composición acuosa, y el copolímero es un copolímero en estrella. La presente invención tiene también por objeto copolímeros útiles, en particular, para estas composiciones.

Se utilizan algunas composiciones en forma de geles en distintas industrias, por ejemplo en la industria de la explotación de los yacimientos de gas y de petróleo, la industria cosmética, la industria de productos de cuidados domésticos, la industria de los revestimientos, en particular, de pinturas.

En las formulaciones acuosas, ya se conoce el utilizar polímeros anfífilos denominados asociativos, con el fin de obtener geles. Se conoce también el utilizar algunos tensioactivos, denominados tensioactivos viscoelásticos. Se conoce también el utilizar asociaciones de polímeros poliiónicos y compuestos de cargas opuestas. Se crean así en el agua interacciones físicas que se traducen en la formación de geles. Se conoce también el utilizar sistemas de reticulación química por ejemplo, asociaciones de guar o derivados del guar con compuestos que comprenden Boro, por ejemplo el bórax. Todas estas tecnologías permiten obtener geles de propiedades diferentes, por ejemplo en términos de reversibilidad, en términos de comportamiento a distintas condiciones de temperatura, presión y pH, en términos de propiedad reológicas a distintos cizallamientos, en particular, la fuerza del gel, y/o de cantidad de productos que se deben utilizar.

El documento de la solicitud de patente internacional nº 01/16187 describe la formación de geles con la ayuda de copolímeros en dibloque anfífilos que comprenden un bloque hidrófilo y un bloque hidrófobo y cuyo bloque hidrófilo comprende unidades hidrófobas.

El documento de la solicitud de patente internacional nº 03/006532 describe la formación de un gel con la ayuda de una asociación de un polímero con un puente catiónico y de un copolímero en estrella (microgel) que comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares que comprenden cada una un bloque hidrófilo intermedio neutro de poliácridamida o de polihidroxietilacrilato, y un bloque periférico hidrófilo de poli (ácido acrílico), aniónico a pH 7.

El documento de la solicitud de patente internacional nº 02/070861 describe geles viscoelásticos y fluidos de fracturación que comprende polímeros en bloque. No se divulgó ningún polímero en estrella.

Por otra parte, el documento de la solicitud de patente internacional nº 00/02939, describe un procedimiento de preparación de copolímeros en estrellas (o microgeles) y copolímeros en estrellas obtenidos. Este documento enseña de manera muy general, página 18, líneas 5-7, que los copolímeros en estrellas pueden ser útiles como agentes de control de la reología en composiciones acuosas. No obstante este documento no divulga la formación de geles, y no identifica los copolímeros o las familias de copolímeros que pueden encontrar una utilidad como agentes de control de la reología. Los copolímeros descritos en los ejemplos comprenden un núcleo orgánico polimérico y ramas de homopolímeros hidrófobos (estireno) o copolímeros estadísticos hidrófobos (metacrilato de isobutilo/metacrilato de etilhexilo). Los ejemplos no divulgan ramas en forma de copolímeros en bloques.

El documento de la solicitud de patente internacional nº 01/77198, describe otro procedimiento de preparación de copolímeros en estrellas (o microgeles) y copolímeros en estrellas obtenidos. Este documento enseña que la forma y la morfología de los productos pueden ser muy distintas (página 22). Este documento enseña de manera muy general, página 24, línea 15, que los copolímeros en estrellas pueden ser útiles como agentes de control de la reología en composiciones. Las composiciones descritas en el documento son de manera general composiciones no acuosas. Los copolímeros descritos en los ejemplos comprenden un núcleo orgánico polimérico (generalmente hidrófobo a base de metacrilato de butilo) y ramas de copolímeros en dibloques que comprenden un bloque hidrófobo intermedio (a base de metacrilato de butilo) y un bloque periférico hidrófilo (a base de ácido metacrílico). Estos copolímeros no permiten la obtención de geles en medio acuoso.

El documento de la solicitud de patente internacional nº 2004/014535, describe un procedimiento de preparación de copolímeros en estrellas (o microgeles) y copolímeros en estrellas obtenidos. Los copolímeros comprenden un núcleo orgánico polimérico, y ramas poliméricas que pueden, cuando proceda, incluir asociaciones de distintos monómeros para modular propiedades. Se describen asociaciones de monómeros en página 21, líneas 16-27. El documento no describe acuerdos particulares para estas asociaciones. Los copolímeros descritos en los ejemplos comprenden un núcleo orgánico polimérico (a base de acrilamida) y ramas de homopolímeros de acrilamida, o un núcleo orgánico polimérico (a base de acrilato de butilo) y ramas de homopolímeros de acrilato de butilo.

Se buscan siempre nuevos sistemas que pueden formar geles, que pueden presentar propiedades diferentes, por ejemplo en términos de reversibilidad, en términos de comportamiento a distintas condiciones de temperatura, presión y pH, en términos de propiedades reológicas a distintos cizallamientos, en particular, la fuerza del gel, y/o en términos de cantidad de productos que se deben utilizar. Estos nuevos geles pueden así permitir modular las propiedades de formulaciones en distintos ámbitos de la industria y/o facilitar su preparación o empleo. A tal efecto,

se buscan también siempre nuevos compuestos químicos que pueden aportar estas mejoras.

Así la invención propone un copolímero en estrella que comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares que comprenden cada una:

- un bloque A intermedio unido al núcleo o al menos en parte comprendido en el núcleo, y
- 5 - un bloque B periférico unido al bloque A,
- siendo los bloques A y B tales que:
- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, o
- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico.

Los nuevos copolímeros en estrellas se pueden utilizar en composiciones acuosas, en particular, para formar geles, o se pueden utilizar diferentemente.

Así la invención propone también una composición acuosa que comprende:

- agua
- el copolímero,
- y al menos un tensioactivo elegido entre:

- los tensioactivos no iónicos elegidos entre los fenoles polialcoxilados sustituidos por al menos un radical alquilo en C₄-C₂₀ o sustituidos por al menos un radical alquilarilo cuya parte alquilo está en C₁-C₆, los alcoholes o los ácidos grasos en C₆-C₂₂, los triglicéridos polialcoxilados de origen vegetal o animal, los esteres de sorbitán, y los alquilos o alcoholes polialcoxilados;

- los tensioactivos aniónicos elegidos entre los ácidos alquilsulfónicos, los ácidos arilsulfónicos, eventualmente sustituidos por uno o varios grupos hidrocarbonados, y cuya función ácida está parcialmente o totalmente salificada, los mono- o diésteres de ácidos alquilsulfosuccínicos, cuya parte alquilo, lineal o ramificada está eventualmente sustituida por uno o varios grupos hidroxilados y/o alcoxilados, lineales o ramificados en C₂-C₄, los esteres fosfatos y los esteres sulfatos;

- los tensioactivos catiónicos,

- los tensioactivos anfóteros;

- y lo tensioactivos zwitteriónicos.

La invención propone también un procedimiento de control de la formación de geles viscoelásticas que comprenden las siguientes etapas:

a) preparar una composición acuosa que comprende:

- agua,
- el copolímero,
- eventualmente un tensioactivo,

b) formar un gel por agitación y/o por adición de tensioactivo y/o calentamiento.

La invención propone también fluidos para la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas, ventajosamente de los fluidos de fracturación, que comprenden el copolímero, agua y eventualmente un tensioactivo, o la utilización del copolímero y eventualmente de un tensioactivo para o en los fluidos, preferentemente en los fluidos de fracturación, o el empleo del procedimiento citado más arriba durante la explotación de yacimientos de petróleo o de gas.

Definiciones

En la presente solicitud, se entiende por copolímero en estrella un compuesto al menos parcialmente macromolecular que comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares, unidas al núcleo. Se trata de arquitecturas más o menos complejas, que se conocen por el experto en la técnica. Se utiliza también a veces el término de "microgel" que comprende los copolímeros en estrellas y otras arquitecturas. En la presente solicitud, el término copolímero en estrella cubre el concepto de microgel. En la presente solicitud, el término "brazo" también se emplea en lugar de "ramas" y cubre el mismo concepto. El número de ramas es por definición de al

menos 3. Este número está generalmente unido a la naturaleza del núcleo y/o al procedimiento de preparación del copolímero.

En la presente solicitud, se refiere a unidad que se deriva de un monómero una unidad que se puede obtener directamente a partir de dicho monómero por polimerización. Así, por ejemplo, una unidad que deriva de un éster de ácido acrílico o metacrílico no cubre una unidad de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, respectivamente, obtenida por ejemplo polimerizando un éster de ácido acrílico o metacrílico, o de acetato de vinilo, respectivamente, luego hidrolizando. Una unidad que deriva de ácido acrílico o metacrílico cubre por ejemplo una unidad obtenida polimerizando un monómero (por ejemplo un éster de ácido acrílico o metacrílico), luego haciendo reaccionar (por ejemplo por hidrólisis) el polímero obtenido de tal manera que se obtengan unidades de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, o $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$. Una unidad que deriva de un alcohol vinílico cubre por ejemplo una unidad obtenida polimerizando un monómero (por ejemplo un éster vinílico), luego haciendo reaccionar (por ejemplo por hidrólisis) el polímero obtenido de tal manera que se obtengan unidades de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$.

Típicamente, la masa molar media teórica M_{bloque} de un bloque, se calcula según la siguiente fórmula:

$$M_{\text{bloque}} = \sum_i M_i^* \frac{n_i}{n_{\text{precursor}}}$$

dónde M_i es la masa molar de un monómero i , n_i es el número de moles del monómero i , $n_{\text{precursor}}$ es el número de moles de funciones al cual se unirá la cadena macromolecular del bloque. Las funciones pueden proceder de un agente de transferencia (o un grupo de transferencia) o un cebador, un bloque anterior, un núcleo etc. Si se trata de un bloque anterior o de un núcleo, el número de moles se puede considerar como el número de moles de un compuesto al cual la cadena macromolecular de dicho el bloque anterior o núcleo se unió, por ejemplo un agente de transferencia (o un grupo de transferencia) o un cebador.

Las masas molares medidas de ramas son masas molares medias en número, medidas por cromatografía de exclusión estéricas (SEC), antes del ensamblaje de las ramas a un núcleo, o antes de la formación de un núcleo.

Las masas molares medidas de un bloque son masas molares medias en número, medidas por cromatografía de exclusión estéricas (SEC), después de la formación del bloque, a la cual se retira eventualmente la masa molar medida de un bloque anteriormente formado.

El coeficiente de generación de ramas teórico se da por la fórmula $r = \eta_{\text{Rdifunct}}/\eta_{\text{precursor}}$, dónde η_{Rdifunct} es el número de moles de monómero de moles de un monómero reticulante R_{difunct} dietilénicamente insaturado. Cuanto más elevado es este coeficiente, en el caso de microgeles C-ramas, más elevado es el número de ramas. Se menciona que el número de ramas real del microgel no es generalmente igual a este coeficiente. Se menciona que este coeficiente se modula generalmente en función del procedimiento de preparación del copolímero en estrella: para un número de ramas real o de medida idéntica, está generalmente a favor de un procedimiento de tipo "núcleo primero" que para un procedimiento de tipo "brazo primero".

La masa molar medida de un copolímero en estrella M_{star} es una masa molar media en masa medida por experimentos de difusión de la luz en estática, con la ayuda de curvas de Zimm.

El número de ramas medido η_{brazo} para un copolímero de núcleo orgánico polimérico reticulado se da por la fórmula: $M_{\text{star}} = M_w^* \eta_{\text{brazo}}$ dónde M_w es la masa molar media en masa medida por experimentos de difusión de la luz en estática, con la ayuda de curvas de Zimm, sobre un copolímero en bloques obtenido de la misma manera que el copolímero en estrella, pero sin la utilización de monómero multietilénicamente insaturado (monómero reticulante R).

En la presente solicitud, el término "hidrófobo" se utiliza en su sentido usual de "que no tiene afinidad para el agua"; eso significa que el polímero orgánico del que está constituido, tomado solo (con la misma composición y la misma masa molar), formaría una solución macroscópica difásica en agua destilada a 25°C, a una concentración superior a 1% en peso.

En la presente solicitud, el término "hidrófilo" se utiliza también en su sentido usual de "que tiene afinidad para el agua", es decir, no puede formar una solución macroscópica difásica en agua destilada a 25°C a una concentración superior al 1% en peso.

En la presente solicitud, el término "gel viscoelástico" se refiere a un fluido que presenta un módulo elástico G' ("storage modulus" en inglés) superior o igual al módulo de pérdida G'' ("loss modulus" en inglés) 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 Carrimed. Las propiedades reológicas de los fluidos pueden depender de la temperatura. Por extensión, en la presente solicitud, se refiere a gel viscoelástico, un fluido que presenta la propiedad descrita más arriba al menos a una temperatura comprendida entre 25°C y 300°C a presión atmosférica o a presión superior.

Por unidades catiónicas o potencialmente catiónicas, se entienden unidades que comprenden un grupo catiónico o

potencialmente catiónico. Las unidades o grupos catiónicos son unidades o grupos que presentan al menos una carga positiva (generalmente asociada a uno o varios aniones tal como el ion cloruro, el ion bromuro, un grupo sulfata o un grupo metilsulfato), cualquiera que sea el pH del medio en el cual se introduce el copolímero. Las unidades o grupos potencialmente catiónicos son unidades o grupos que pueden ser neutros o presentar al menos una carga positiva según el pH del medio el copolímero es introducido. En este caso se hablará de unidades potencialmente catiónicas bajo forma neutra o bajo forma catiónica. Por extensión se puede hablar de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos.

Por unidades aniónicas o potencialmente aniónicas, se entienden unidades que comprenden a un grupo aniónico o potencialmente aniónico. Las unidades o grupos aniónicos son unidades o grupos que presentan al menos una carga negativa (generalmente asociada a uno o varios cationes tal como cationes de compuestos alcalinos o alcalino-térreos, por ejemplo el sodio, o a uno o varios compuestos catiónicos tal como el amonio), cualquiera que sea el pH del medio donde está presente el copolímero. Las unidades o grupos potencialmente aniónicos son unidades o grupos que pueden ser neutros o presentar al menos una carga negativa según el pH del medio donde está presente el copolímero. En este caso se hablará de unidades potencialmente aniónicas bajo forma neutra o bajo forma aniónica. Por extensión se puede hablar de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos.

Por unidades neutras, se entienden unidades que no presentan carga, cualquiera que sea el pH del medio donde está presente el copolímero.

Se dan más abajo algunos detalles en cuanto a los copolímeros de la invención, algunas de sus características y procedimientos útiles para su preparación, luego en cuanto a tensioactivos que pueden entrar en la composición de la invención, luego en cuanto a las composiciones de por sí, y las utilizaciones.

Copolímero en estrella

Se dan más abajo detalles en cuanto a los copolímeros en estrellas según la invención, y a procedimientos útiles para su preparación. Se tiene en cuenta que estos copolímeros son nuevos y son interesantes, en particular, para o en las composiciones según la presente invención, en particular, para formar geles. Se precisa no obstante que pueden ser interesantes, en cuanto tales, por ejemplo en otras composiciones y/o en otros ámbitos, por ejemplo para el tratamiento y/o las modificaciones de superficies.

Se citan por ejemplo los ámbitos de la cosmética, siendo la superficie una superficie queratínica, por ejemplo el cabello y pestañas, o una superficie cutánea, pudiendo la composición ser un champú, después del champú, un gel de ducha, un producto de protección solar, una crema para el cuidado de la piel, comprendiendo la composición, además, del copolímero, un vector cosméticamente aceptable tal como el agua, eventualmente tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros y/o zwitteriónicos, eventualmente agentes acondicionadores, y eventualmente otros ingredientes generalmente utilizados.

Se citan también los ámbitos de los cuidados domésticos de la ropa, en particular el lavado y de la limpieza industrial o institucional de la ropa, siendo la superficie una superficie textil, pudiendo la composición ser un detergente líquido para lavadora, que comprende, además del copolímero, un vector tal como el agua, eventualmente tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros y/o zwitteriónicos, y eventualmente otros ingredientes generalmente utilizados.

Se cita también el ámbito del recubrimiento de superficies, por ejemplo las pinturas.

Se cita muy especialmente el ámbito de la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas, la superficie siendo la superficie de un pozo, por ejemplo para la reducción de los filtrados.

El copolímero en estrella comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares que comprenden cada una:

- un bloque A intermedio unido al núcleo o al menos en parte comprendido en el núcleo, y
- un bloque B periférico unido al bloque A,
- siendo los bloques A y B tales que:
 - el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, o
 - el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico.

Las ramas macromoleculares en periferia del núcleo se pueden unir con el núcleo, por el bloque A, preferentemente por enlaces covalentes. Los enlaces covalentes son preferentemente enlaces entre un extremo del bloque A y la periferia del núcleo. Las ramas macromoleculares en periferia del núcleo pueden constituir, al menos una parte del bloque A, al menos una parte del núcleo. El bloque A está en este caso, al menos en parte comprendido en el núcleo. Así según un modo de realización, el bloque A comprende unidades reticuladas entre sí en el núcleo. El

bloque A está comprendido entonces al menos en parte en el núcleo. Según otro modo de realización, el núcleo es una parte A', por ejemplo un bloque A', que comprende unidades reticuladas entre sí, y cuyos extremos están unidos a los bloques A.

El núcleo puede ser en particular:

- 5 - un núcleo mineral,
- un núcleo orgánico no polimérico,
- un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente, o
- un núcleo orgánico polimérico gelificado físicamente reticulado.

10 Los copolímeros que presentan un núcleo mineral tienen un bloque A unido al núcleo. Los copolímeros que presentan un núcleo mineral pueden, en particular, ser obtenidos por crecimiento de las ramas macromoleculares sobre funciones químicas presentes en la superficie de partículas minerales, preferentemente nanométricas, siendo dicha superficie, cuando proceda, funcionalizada especialmente a tal efecto. El crecimiento se puede realizar por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva. Se describirán tales procedimientos más adelante. Así se puede operar por crecimiento del bloque A, luego del bloque B. Tales copolímeros pueden

15 presentar un grupo de transferencia o un residuo de grupo en el extremo del bloque B.

Los copolímeros que presentan un núcleo mineral se pueden también obtener por injerto de ramas macromoleculares preparadas de antemano, entre un extremo en el bloque A y la superficie de partículas minerales. El extremo del bloque A y/o las partículas minerales se pueden funcionalizar especialmente a tal efecto.

20 El núcleo mineral y/o las partículas minerales pueden, en particular, ser nanopartículas. El núcleo mineral y/o las partículas minerales pueden, en particular, ser a base de sílice, de dióxido de titanio o de óxido de cerio.

Los copolímeros que presentan un núcleo orgánico no polimérico tienen un bloque A unido al núcleo. Los copolímeros que presentan un núcleo orgánico no polimérico se pueden obtener por crecimiento de las ramas macromoleculares sobre funciones químicas presentes sobre una molécula que presenta al menos tres funciones químicas susceptibles de reaccionar para este crecimiento. Se puede por ejemplo tratar de una molécula telequímica, hiper-ramificada, o de un dendrímero, preferentemente de bajo peso molecular. Se conocen tales moléculas por el experto en la técnica y tales procedimientos se conocen por el experto en la técnica. Puede por ejemplo referirse al documento de la solicitud de patente internacional nº 2004/078793. El crecimiento puede ser realizado por ejemplo por un procedimiento de polimerización controlada o viva, con la ayuda de un agente o de un grupo de transferencia, por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva. Se describirán tales procedimientos más tarde. Así se puede operar por crecimiento del bloque A, luego del bloque B. Tales copolímeros pueden

30 presentar un grupo de transferencia o un residuo de grupo en el extremo del bloque B.

Los copolímeros que presentan un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente tienen un bloque A unido al núcleo, o preferentemente un bloque A en parte comprendido en el núcleo. Los copolímeros que presentan un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente por procedimientos de preparación conocidos por el experto en la técnica, tales como el procedimiento denominado "núcleo primero" ("core first"), el procedimiento denominado "brazo primero" ("arm first") y los procedimientos de reticulación química de micelas. Estos procedimientos se conocen por el experto en la técnica y se detallan más abajo ("procedimientos útiles"). Estos procedimientos pueden emplear procedimientos de polimerización controlada o viva, con la ayuda de un agente o de un grupo de transferencia, por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva.

40 Según un modo de realización, el bloque A comprende unidades reticuladas entre sí en el núcleo. El bloque A está comprendido entonces al menos en parte en el núcleo. Según otro modo de realización, el núcleo es una parte A', por ejemplo un bloque A', que comprende unidades reticuladas entre sí, y cuyos extremos están unidos a los bloques A. Estos modos de realización son accesibles tanto por el procedimiento "core first" como por el procedimiento "arm first" y que por los procedimientos de reticulación de micelas. Copolímeros obtenidos por un procedimiento "core first" pueden presentar un grupo de transferencia o un residuo de grupo en el extremo del bloque B. Copolímeros obtenidos por un procedimiento "arm first" pueden presentar un grupo de transferencia o un residuo de grupo en el núcleo.

45 Los copolímeros que presentan un núcleo orgánico polimérico gelificado físicamente reticulado tienen un bloque A unido al núcleo, o preferentemente un bloque A en parte comprendido en el núcleo. Según un modo de realización, el núcleo es un bloque A', muy hidrófobo, de alta temperatura de transición vítrea, preferentemente superior a 40°C, y cuyos extremos están unidos a los bloques A. Según otro modo de realización, el bloque A al menos en parte está comprendido en el núcleo y es muy hidrófobo, de alta temperatura de transición vítrea, preferentemente superior a 40°C. En presencia de agua los bloques A y/o A' se agrupan para formar nódulos gelificados, el núcleo, difíciles a separar, formando así una reticulación física. Se conocen tales fenómenos y métodos por el experto en la técnica.

50 Las ramas macromoleculares son así generalmente copolímeros en bloques que comprenden el bloque A, el bloque

B, y eventualmente un bloque A'. Tales copolímeros en bloque se pueden por ejemplo obtener con la ayuda de procedimientos de polimerización controlada o viva, con la ayuda de un agente o de un grupo de transferencia, por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva.

5 Cualquiera que sea la naturaleza del núcleo, las ramas macromoleculares comprenden cada una un bloque A y un bloque B. Así las ramas macromoleculares pueden presentar una estructura dibloque (bloque A) - (bloque B), o tribloque (bloque A') - (bloque A) - (bloque B). Según un modo de realización preferido, al menos bloques A o B derivan de monómeros alfa-etilénicamente insaturados, preferentemente están presentes los dos bloques A y B, y eventualmente el bloque A'. Estas estructuras, tal como se mencionó más arriba, se pueden por ejemplo obtener con la ayuda de procedimientos de polimerización controlada o viva, con la ayuda de un agente o de un grupo de transferencia, por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva.

10 Según un primer modo de realización de las ramas, el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo. Así el bloque A puede incluir unidades que derivan de los monómeros hidrófilos A_{hilo}, y el bloque B puede incluir unidades hidrófobas B_{fobo} que se derivan de los monómeros hidrófobos B_{fobo}. Se tiene en cuenta que en este modo de realización el bloque A puede ser:

15 - neutro, comprendiendo unidades neutras A_N que deriva de monómeros neutros A_N,
- aniónico o potencialmente aniónico, que comprende unidades aniónicas o potencialmente aniónicas A_A que deriva de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos A_A, o

- catiónico o potencialmente catiónico, que comprende unidades catiónicas o potencialmente catiónicas A_C que derivan de los monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos A_C.

20 Según un segundo modo de realización, el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico. Así el bloque A se puede derivar de monómeros hidrófilos A_{hilo}, y el bloque B puede incluir unidades B_C que se derivan de los monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos B_C. Se tiene en cuenta que en este modo de realización el bloque A es preferentemente neutro, que comprende unidades neutras A_N que derivan de los monómeros neutros A_N.

25 Se tiene en cuenta que:

- un bloque B hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico puede incluir unidades A_N, o A_A o B_{fobo} en cantidad molar inferior a 25%, preferentemente inferior a 10%,

- un bloque B hidrófobo puede incluir unidades A_N, A_A o B_C en cantidad molar inferior a 25%, preferentemente inferior a 10%,

30 - un bloque A puede incluir unidades B_{fobo} en cantidad molar inferior a 40%, preferentemente inferior a 25%, preferentemente inferior a 10%.

A título de ejemplos de monómeros hidrófobos B_{fobo} de los que pueden derivar unidades B_{fobo} del bloque B hidrófobo, se puede mencionar:

- los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno, alfametil-estireno o viniltolueno...
- 35 • los halogenuros de vinilo o de vinilideno, tal como el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno
- los C₁-C₁₂ alquilesteres de ácidos α-β monoetilénicamente insaturados tales como los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, butilo, acrilato de 2-etilhexilo...
- los ésteres de vinilo o alilo de ácidos carboxílicos saturados tales como los acetatos, propionatos, versatatos, estearatos... de vinilo o de alilo
- 40 • los nitrilos α-β monoetilénicamente insaturados que contienen de 3 a 12 átomos de carbono, tales como el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo...
- las α-olefinas tal como el etileno...
- los dienos conjugados, tales como el butadieno, el isopreno o el cloropreno,
- 45 • los monómeros susceptibles de generar cadenas polidimetilsiloxano (PDMS). Así la parte B puede ser una silicona, por ejemplo una cadena polidimetilsiloxano o un copolímero que comprende unidades dimetilsiloxi,
- el dietilenglicoletiléter-acrilato o el dietilenglicoletiléter-metacrilato.

A título de ejemplos de monómeros hidrófilos neutros A_N de los que se pueden derivar unidades A_N del bloque A

hidrófilo, se puede mencionar:

- los hidroxialquilesteres de ácidos α - β etilénicamente insaturados tales como los acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo, de hidroxipropilo, el glicerol monometacrilato...
- 5 • las amidas α - β etilénicamente insaturadas tal como la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetil metacrilamida, y la N-metilolacrilamida...
- 10 • los monómeros α - β etilénicamente insaturados que llevan un segmento polioxialquilenado hidrosoluble del tipo polióxido de etileno, tales como los polióxidos de etileno α -metacrilatos (BISOMER S20W, S 10W,... de LAPORTE) o α , ω -dimetacrilatos, el SIPOMER BEM de RHODIA (metacrilato de polioxietileno ω -behenilo), el SIPOMER SEM-25 de RHODIA (metacrilato de polioxietileno ω -triestirilfenilo)...
- los monómeros α - β etilénicamente insaturados precursores de unidades o segmentos hidrófilos tales como el acetato de vinilo que, una vez polimerizados, se pueden hidrolizar para generar unidades alcohol vinílico o segmentos alcohol polivinílico
- 15 • las vinilpirrolidonas
- los monómeros α - β etilénicamente insaturados de tipo ureido y en particular el metacrilamido de 2-imidazolidinona etilo (Sipomer WAM II de RHODIA)
- el nonetilenglicolmetiléter-acrilato o el
- nonetilenglicolmetilétermetacrilato
- 20 A título de ejemplos de monómeros potencialmente catiónicos B_C de los que se pueden derivar unidades B_C del bloque B potencialmente catiónico, o a título de monómeros hidrófilos potencialmente catiónicos A_C de los que se pueden derivar unidades A_C del bloque A, se pueden mencionar:
- 25 • los N,N (dialquilaminowalquil) amidas de ácidos carboxílicos α - β monoetilénicamente insaturados tales como la N,N-dimetilaminometil-acrilamida o -metacrilamida, la 2-(N,N-dimetilamino) etil-acrilamida o -metacrilamida, la 3 (N,N-dimetilamino) propil-acrilamida o -metacrilamida, la 4 (N,N-dimetilamino) butil-acrilamida o -metacrilamida
- los aminoesteres α - β monoetilénicamente insaturados tales como el 2-(dimetil amino) etil acrilato (ADAM), 2-(dimetil amino) etil metacrilato (DMAM), el 3-(dimetil amino) propil metacrilato, el 2-(tertiobutilamino) etil metacrilato, el 2-(dipentilamino) etil metacrilato o el 2-(dietilamino) etil metacrilato
- 30 • las vinilpiridinas
- el vinil amino
- las vinilimidazolinás
- monómeros precursores de funciones amino tales como la N-vinil formamida, la N-vinil acetamida,... que genera funciones amino primarias por simple hidrólisis ácida o básica.
- 35 A título de ejemplos de monómeros catiónicos B_C de los que se pueden derivar unidades B_C del bloque B catiónico, o a título de monómeros hidrófilos catiónicos A_C de los que se pueden derivar unidades A_C del bloque A, se puede mencionar:
- los monómeros amonioacrilatos o acriloloxi tales como:
 - el cloruro de trimetilamonio propilmetacrilato,
 - el cloruro o el bromuro de trimetilamonioetilacrilamida o metacrilamida,
 - 40 ○ el metilsulfato de trimetilamonio butilacrilamida o metacrilamida,
 - el metilsulfato de trimetilamonio propilmetacrilamida (MES),
 - el cloruro de (3-metacrilamidopropil) trimetilamonio (MAPTAC),
 - el cloruro de (3-acrilamidopropil) trimetilamonio (APTAC),
 - el cloruro o el metilsulfato de metacriloloxietil trimetilamonio,

- el cloruro de acrililoxietil trimetilamonio; o el metilsulfato de acrililoxietil trimetilamonio (ADAMQUAT CL o ADAMQUAT MeS),
- el bromuro, cloruro o metilsulfato de 1-etil 2-vinilpiridinio, de 1-etil 4-vinilpiridinio;
- los monómeros N,N-dialquildialilaminas tales como el cloruro de N,N-dimetildialilamonio (DADMAC);
- los monómeros policuaternarios tal como el cloruro de dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (DIQUAT)...

A título de ejemplos de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos, de los que se pueden derivar unidades aniónicas o potencialmente aniónicas A_A , se puede mencionar:

- monómeros que poseen al menos una función carboxílica, tales como los ácidos carboxílicos α - β etilénicamente insaturados o los anhídridos correspondientes, tales como los ácidos o anhídridos acrílicos, metacrílicos, maleicos, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el N-metacril alanina, el N-acrililglicina y sus sales hidrosolubles
- monómeros precursores de funciones carboxilatos, tales como el acrilato de terciobutilo, que generan, después de la polimerización, funciones carboxílicas por hidrólisis.
- monómeros que poseen al menos una función sulfato o sulfonato, tales como el 2-sulfooxietil metacrilato, el ácido vinilbenceno sulfónico, el ácido alil sulfónico, el 2-acrilamido-2metilpropano sulfónico, el acrilato o el metacrilato de sulfoetilo, el acrilato o el metacrilato de sulfopropilo y sus sales hidrosolubles
- monómeros que poseen al menos una función fosfonato o fosfato, tales como el ácido vinilfosfónico,... los ésteres de fosfatos etilénicamente insaturados tales como los fosfatos derivados del metacrilato de hidroxietilo (Empicryl 6835 de RHODIA) y sus derivados de los metacrilatos de polioxialquilenos y sus sales hidrosolubles.

Por ejemplo, el copolímero en estrella puede incluir a las siguientes asociaciones:

- bloque A "PAA" que deriva de ácido acrílico (unidades A_A) y bloque B "PABu" que se deriva de acrilato de butilo (unidades B_{fobo}),
- bloque A "PMA" que deriva de acrilamida (unidades A_N) y bloque B "PABu" que se deriva de acrilato de butilo (unidades B_{fobo}),
- bloque A "PMA" que deriva de acrilamida (unidades A_N) y bloque B "PDEGA" que se deriva de DEGA (unidades B_{fobo}),
- bloque A "PMA" que deriva de acrilamida (unidades A_N), y bloque B "P ADAMQUAT" que se derivan de ADAMQUAT (unidades B_C , ADAMQUAT CL o ADAMQUAT MeS).

Otras características del copolímero

El copolímero según la invención se puede presentar, en particular, bajo forma de polvo, bajo forma de dispersión en un líquido o bajo forma de solución en un disolvente (agua u otro). La forma depende generalmente de las exigencias unidas a la utilización del copolímero. Se puede también unir al procedimiento de preparación del copolímero.

El copolímero comprende preferentemente al menos 10 ramas, y generalmente a lo sumo alrededor de 250 ramas. El número de ramas se puede controlar, por elección del procedimiento de preparación, y del tipo de núcleo utilizado. Esto se conoce por el experto en la técnica. Según un modo de realización particular, el núcleo es un núcleo polimérico orgánico reticulado químicamente, obtenido por polimerización radical controlada con la ayuda de un agente de control o de transferencia "precursor", en presencia de una fuente de radicales libres, de un monómero reticulante R dietilénicamente insaturado $R_{difunct}$, siendo el coeficiente de generación de ramas teórico superior o igual a 0,25. Así el núcleo comprende ventajosamente unidades C de núcleo que pueden derivar de un monómero C de núcleo, y unidades reticulantes R que puede derivar de un monómero reticulante R. Bien entendido que no se excluye que las unidades C y los monómeros C comprendan varias unidades diferentes o derivan de los diversos monómeros diferentes.

Las ramas pueden tener una masa molar (teórica o medida) comprendida entre 1.000 g/mol y 100.000 g/mol. Preferentemente, está comprendida entre 10.000 g/mol y 30.000 g/mol. En estas ramas los bloques pueden tener una masa molar comprendida entre 1.000 g/mol y 99.000 g/mol, preferentemente entre 2.000 de g/mol y 28.000 g/mol.

En el marco del modo de realización donde el bloque A es un bloque hidrófilo y el bloque B es un bloque hidrófobo, la relación en peso entre el bloque A y el bloque B (A/B), es preferentemente superior o igual a 40/60, más preferentemente superior o igual a 50/50 y aún más preferentemente superior o igual a 65/35. El bloque A puede por ejemplo tener una masa molar comprendida entre 5.000 y 20.000 g/mol, y el bloque B puede por ejemplo tener una masa molar comprendida entre 2.000 y 10.000 g/mol, siendo la relación preferentemente tal como se mencionó más arriba. Se trata ventajosamente de un copolímero cuyo núcleo es un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente.

En el marco del modo de realización donde el bloque A es un bloque hidrófilo y el bloque B es un bloque catiónico o potencialmente catiónico, la relación en peso entre el bloque A y el bloque B (A/B), es preferentemente superior o igual a 40/60, más preferentemente superior o igual a 50/50 y aún más preferentemente superior o igual a 65/35. El bloque A puede por ejemplo tener una masa molar comprendida entre 5.000 y 70.000 g/mol, por ejemplo entre 20.000 y 50.000, y el bloque B puede por ejemplo tener una masa molar comprendida entre 1.000 y 20.000 g/mol, por ejemplo entre 2.000 y 10.000, siendo la relación preferentemente tal como se mencionó más arriba. Se trata ventajosamente de un copolímero cuyo núcleo es un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente.

Procedimientos útiles para la preparación del copolímero en estrella

Todos los procedimientos que permiten preparar los copolímeros en estrella tales como se describen más arriba se pueden utilizar.

Procedimientos especialmente ventajosos emplean una polimerización controlada o viva, con la ayuda de un agente o de un grupo de transferencia, por ejemplo por un procedimiento de polimerización radical controlada o viva. Esta polimerización permite, en particular, preparar núcleos, ramas macromoleculares, bloques, copolímeros en bloques, en particular, por crecimiento de dichos núcleos, ramas macromoleculares, bloques, copolímeros en bloques. Numerosos procedimientos de polimerización radical controlada o viva y/o numerosos agentes o grupos de transferencia se han descrito. Se conocen por el experto en la técnica. Se menciona que no se excluye utilizar otros métodos, en particular, las polimerizaciones por apertura de ciclo (en particular, aniónica o catiónica), las polimerizaciones aniónicas o catiónicas, los métodos de injerto.

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

- los procedimientos de las solicitudes de patentes internacionales n° 98/58974, 00/75207 y 01/42312 que emplean una polimerización radical controlada por agentes de control de tipo xantatos,
- el procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditióesteres de la solicitud de patente internacional n° 98/01478,
- el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional n° 02/08307, en particular, para la obtención de copolímeros que comprenden bloques de poliorganosiloxano,
- el procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiocarbamatos de la solicitud de patente internacional n° 99/31144,
- el procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiocarbazatos de la solicitud de patente internacional n° 02/26836,
- el procedimiento de polimerización radical controlada por agentes de control de tipo ditiófosfoesteres de la solicitud de patente internacional n° 02/10223,

(eventualmente los copolímeros en bloques obtenidos tal como se describe más arriba por polimerización radical controlada, pueden sufrir una reacción de purificación de su extremo de cadena sulfatada, por ejemplo por procedimientos de tipo hidrólisis, oxidación, reducción, pirólisis o sustitución)

- el procedimiento de la solicitud de patente internacional n° 99/03894 que emplea una polimerización en presencia de precursores de nitroxidos,
- el procedimiento de la solicitud de patente internacional n° 96/30421 que utiliza una polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP),
- el 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),
- el procedimiento de polimerización radical controlada por transferencia degenerativa de yodo según la enseñanza de Tatamoto et al, Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan y Matyjaszewski et al, Macromoléculas, 28, 2093-(1995),

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

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

5 - el procedimiento de polimerización radical controlada por el difeniltileno (solicitud de patente internacional nº 00/39169 o 00/37507).

Las polimerizaciones radicales controladas o vivas emplean agentes o grupos de transferencia (o agentes de control) que presentan un grupo -S-CS- (Xantatos, ditioésteres ...) son especialmente interesante.

10 Un primer procedimiento práctico para la preparación de los copolímeros en estrella es un procedimiento de tipo "Core first" (o "núcleo primer"). Tal procedimiento puede incluir las siguientes etapas:

- etapa a) polimerización, preferentemente radical controlada, para obtener un núcleo polimérico reticulado químicamente, de una composición que comprende:

o eventualmente al menos un monómero monoetilénicamente insaturado de núcleo (unidades C de núcleo),

15 o al menos un monómero multietilénicamente insaturado (monómero reticulante R),

o una fuente de radicales libres, y

o un agente de control o de transferencia,

20 - etapa b) eventualmente de crecimiento de un bloque A a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados A por polimerización, preferentemente radical controlada, para obtener un bloque A, unido con el núcleo:

- etapa c) de crecimiento de un bloque B a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados B por polimerización preferentemente radical controlada, para obtener un bloque B unido al bloque A.

la etapa a) del procedimiento "core first" es una etapa de preparación de un núcleo o de un microgel estadístico. Se denomina a veces el producto obtenido un copolímero o polímero o microgel de primera generación.

25 La etapa b) del procedimiento "core first" es una etapa de crecimiento de un primer bloque a partir del núcleo. Se denomina a veces el producto obtenido un copolímero o polímero o microgel de segunda generación.

La etapa c) del procedimiento "core first" es una etapa de crecimiento de un segundo bloque a partir del bloque anterior. Se denomina a veces el producto obtenido un copolímero o polímero o microgel de tercera generación.

30 El monómero monoetilénicamente insaturado de núcleo (monómero C de núcleo) puede ser el mismo que el del bloque A. Puede eventualmente ser diferente. En este caso, se puede considerarlo como una parte de bloque A' reticulado. Preferentemente se trata en los dos casos de un monómero hidrófilo.

Un segundo procedimiento práctico para la preparación de los copolímeros en estrella es un procedimiento de tipo "arm first" o ("brazo primero"). Tal procedimiento puede incluir las siguientes etapas:

35 - etapa a') preparación, preferentemente por polimerización radical controlada, de un copolímero en bloque, preferentemente dibloque, que comprende un bloque A y un bloque B, y que presenta preferentemente un grupo de control o de transferencia en el extremo del bloque A,

- etapa b') polimerización, sobre el bloque A, preferentemente radical controlada, de una composición que comprende:

o al menos un monómero reticulante R, preferentemente multietilénicamente insaturado,

40 o eventualmente una fuente de radicales libres,

o eventualmente un monómero de núcleo (monómero C de núcleo), preferentemente monoetilénicamente insaturado, y

o un copolímero en bloque de la etapa a').

45 La etapa a') del procedimiento "arm first" a veces se denomina preparación de un polímero o copolímero de primera generación.

La etapa b') conduce al copolímero en estrella y a veces se denomina obtención o preparación de un copolímero de

segundo generación.

El monómero monoetilénicamente insaturado de núcleo puede el mismo que el del bloque A. Puede eventualmente ser diferente. En este caso, se le puede considerar como una parte de bloque A' reticulado. Preferentemente se trata en los dos casos de un monómero hidrófilo.

- 5 El copolímero en bloques de la etapa a') puede por ejemplo ser obtenido por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- etapa a'1): preparación del bloque B por polimerización, preferentemente radical controlada, de una composición que comprende:

- o al menos un monómero monoetilénicamente insaturado B
- 10 o una fuente de radicales libres, y
- o al menos un agente de control,

quedando entendido que este procedimiento se haga preferentemente en ausencia de monómero multietilénicamente insaturado, luego

- 15 - etapa a'2) obtención del copolímero en bloques, por crecimiento del bloque A sobre el bloque B, por polimerización, preferentemente radical controlada, de una composición que comprende:

- o al menos un monómero monoetilénicamente insaturado A, y
- o eventualmente una fuente de radicales libres,

quedando entendido que este procedimiento se haga preferentemente en ausencia de monómero multietilénicamente insaturado.

- 20 Tales procedimientos de preparación de copolímeros en bloques se conocen y fueron objeto de numerosas publicaciones.

Los monómeros multietilénicamente insaturados (monómero reticulante R), utilizados en el procedimiento "arm first" o en el procedimiento "core first" se pueden elegir entre compuestos orgánicos que incluyen al menos dos insaturaciones etilénicas y a lo sumo 10 insaturaciones y siendo conocido como reactivos por vía radical.

- 25 Preferentemente, estos monómeros presentan dos o tres insaturaciones etilénicas. Así, se pueden, en particular, citar los derivados acrílicos, metacrílicos, acrilamido, metacrilamido, éster vinílico, éter vinílico, diénico, estirénico, alfa metil estirénico y alílico. Estos monómeros pueden también contener grupos funcionales distintos que las insaturaciones etilénicas, por ejemplo, funciones hidroxilo, carboxilo, éster, amida, amino o amino sustituidos, mercapto, silano, epoxi o halógeno.

- 30 Los monómeros que pertenecen a estas familias son el divinilbenceno y los derivados del divinilbenceno, el metacrilato de vinilo, el anhídrido de ácido metacrílico, el metacrilato de alilo, el dimetacrilato de etilenglicol, el fenileno dimetacrilato, el dimetacrilato de dietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de tetraetilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol 200, el dimetacrilato de polietilenglicol 400, el 1,3-dimetacrilato de butanediol, 1,4-dimetacrilato de butanediol, 1,6-dimetacrilato de hexanodiol, 1,12-dimetacrilato de dodecanediol, 1,3-
- 35 dimetacrilato de glicerol, el dimetacrilato de diuretano, el trimetacrilato de trimetilolpropano. Para la familia de los acrilatos multifuncionales, se puede, en particular, citar el acrilato de vinilo, el diacrilato de bisfenol A epoxi, el diacrilato de dipropilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol 600, el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tetraetilenglicol, el diacrilato de neopentil glicol etoxilado, el diacrilato de butanediol, el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de uretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano, el triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, el triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, el triacrilato de glicerol propoxilado, el triacrilato de uretano alifático, el tetraacrilato de trimetilolpropano, el pentaacrilato de dipentaeritritol. En lo que se refiere a los éteres vinílicos, se pueden, en particular, citar el vinil crotonato, el dietilenglicoldiviniléter, el éter divinílico de butanediol-1,4, el trietilenoglicol divinil éter. Para los derivados alílicos, se pueden, en particular, citar el dialil ftalato, el dialildimetilamonio clorido, el dialil maleato, el
- 45 sodio dialiloxiacetato, el dialilfenilfosfina, el dialilpirocarbonato, el dialil succinato, la N,N'-dialiltartardiamida, la N,N'-dialil-2,2,2-trifluoroacetamida, el éster alílico del dialiloxi ácido acético, la 1,3-dialilurea, la trialilamina, el trialil trimesato, el trialil cianurato, el trialil trimelilato, el trialil-1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-triona. Para los derivados acrilamido, se pueden, en particular, citar la N,N'-metilenobisacrilamida, la N,N'-metilenobismetacrilamida, la glioxal bisacrilamida, el diacrilamido ácido acético. En lo que se refiere a los derivados estirénicos, se puede, en particular,
- 50 citar el divinilbenceno y el 1,3-diisopropenilbenceno. En el caso de los monómeros diénicos, se puede, en particular, citar el butadieno, el cloropreno y el isopreno.

Como monómeros multietilénicamente insaturados, se prefieren la N,N'-metilenobisacrilamida, el divinilbenceno, el

diacrilato de etilenglicol, o el triacrilato de trimetilolpropano.

Estos monómeros multietilénicamente insaturados se pueden utilizar solos o en mezclas. Por otra parte, se polimerizan preferentemente en presencia de monómeros de núcleo, preferentemente monoetilénicamente insaturados.

- 5 Para las etapas de formación del núcleo (etapa a o b'), la fracción molar de monómeros multietilénicamente insaturados con respecto a los monómeros monoetilénicamente insaturados de núcleo está comprendida ventajosamente entre 0,001 y 1. Preferentemente la fracción molar está comprendida entre 0,01 y 1.

10 Se emplean las primeras etapas de los procedimientos (etapa a o a' más concretamente a'1) en presencia de una fuente de radicales libres. Sin embargo, para algunos monómeros, tales como el estireno, los radicales libres que permiten iniciar la polimerización pueden ser generados por el monómero monoetilénicamente insaturado, a temperaturas suficientemente elevadas generalmente superiores a 100°C. No es, en este caso, necesario añadir una fuente de radicales libres suplementarios.

15 La fuente de radicales libres útil es un iniciador generalmente de polimerización radical. El iniciador de polimerización radical se puede elegir entre los iniciadores clásicamente utilizados en polimerización radical. Se puede tratar por ejemplo de uno de los siguientes iniciadores:

20 - los peróxidos de hidrógeno tales como: el hidroperóxido de butilo terciario, el hidroperóxido de cumeno, el t-butil-peroxiacetato, el t-butil-peroxibenzoato, el t-butilperoxioctato, el t-butilperoxineodecanoato, el t-butilperoxiisobutarato, el peróxido de lauroilo, el t-amilperoxipivalato, el t-butilperoxipivalato, el peróxido de dicumilo, el peróxido de benzoilo, el persulfato de potasio, el persulfato de amonio,

25 - 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), el 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, el 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis-(hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida, el 2,2'-azobis-(2-metil-N-hidroxietil)-propionamida, el dicloruro de 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenoisobutiramidina), el dicloruro de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), el 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenoisobutiramida), 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], el 2,2'-azobis-(isobutiramida) dihidrato,

30 - los sistemas redox que incluyen combinaciones tales como:

- las mezclas de peróxido de hidrógeno, de alquilo, peresteres, percarbonatos y similares y de 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, tales como el metabisulfito de sodio, y de azúcares reductores, y

35 - los persulfatos de metal alcalino en asociación con un ácido arilfosfónico, tales como el ácido benceno fosfónico y otro similares, y azúcares reductores.

Se determina la cantidad de iniciador que se debe utilizar preferentemente de tal modo que la cantidad de radicales generados bien sea de a lo sumo 50% en mol, preferentemente de a lo sumo 20% en mol, con respecto a la cantidad de agente de control o de transferencia.

40 Las polimerizaciones se puede efectuar bajo cualquier forma física apropiada, por ejemplo, en solución en el agua o en un disolvente por ejemplo un alcohol o el THF, en emulsión en el agua (procedimiento denominado "látex"), en masa, cuando proceda controlando la temperatura y/o el pH con el fin de hacerlo en una especie de líquido y/o solubles o insolubles.

45 Después de emplear los procedimientos de preparación descritos más arriba, se menciona que es posible desactivar o eliminar o destruir posibles grupos de transferencia presentes en el copolímero en estrella, por ejemplo por hidrólisis, ozonólisis, o reacción con aminas.

50 Se precisa que los copolímeros según la invención se obtienen preferentemente directamente después de la polimerización y de la posible desactivación, eliminación o destrucción de grupos de transferencia, sin etapa de funcionalización del copolímero después de la polimerización. A este respecto el bloque B hidrófobo es preferentemente diferente de un aducto de reacción entre grupos funcionalizables llevados por unidades polimerizadas y un compuesto hidrófobo. El bloque B hidrófobo es diferente, en particular, de un bloque que comprende unidades hidrófobas siendo aductos de reacción entre unidades de tipo metacrilato de glicidilo y el ácido para-nitrobenzoico.

Tensioactivo

El tensioactivo puede por otro lado ser un tensioactivo aniónico o no iónico. Se puede también tratar de una mezcla de tensioactivos que comprende un tensioactivo aniónico y/o un tensioactivo no iónico.

5 Según un modo de realización, ventajoso cuando el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, la composición comprende un tensioactivo no iónico.

Según otro modo de realización, ventajoso cuando el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico, la composición comprende un tensioactivo aniónico.

A título de tensioactivos no iónicos, se cita en particular:

10 - los fenoles polialcoxilados (etoxilados, propoxilados y etopropoxilados) sustituidos por al menos un radical alquilo en C₄-C₂₀, preferentemente en C₄-C₁₂, o sustituidos por al menos un radical alquilarilo cuya parte alquilo está en C₁-C₆. Más concretamente, el número total de restos alcoxilados está comprendido entre 2 y 100. A título de ejemplo, se pueden citar los mono-, di- o tri- (feniletil) fenoles polialcoxilados, o los nonilfenoles polialcoxilados. Entre los di- o triestirilfenoles etoxilados y/o propoxilados, sulfatados y/o fosfatados, se pueden citar, el di- (fenil-1 etil)-fenol etoxilado, que contiene 10 restos oxietilenados, el di- (fenil-1 etil) fenol etoxilado, que contiene 7 restos oxietilenados, el di- (fenil-1 etil) fenol etoxilado sulfatado, que contiene 7 restos oxietilenados, el tri- (fenil-1 etil) fenol etoxilado, que contiene 8 restos oxietilenados, el tri- (fenil-1 etil) fenol etoxilado, que contiene 16 restos oxietilenados, el tri- (fenil-1 etil) fenol etoxilado sulfatado, que contiene 16 restos oxietilenados, el tri- (fenil-1 etil) fenol etoxilado fosfatado, que contiene 16 restos oxietilenados.

20 - los alcoholes o los ácidos grasos en C₆-C₂₂, eventualmente polialcoxilados (etoxilados, propoxilados o etopropoxilados). En el caso en que están presentes, el número de los restos alcoxilados está comprendido entre 1 y 60. El término ácido graso etoxilado comprende tanto los productos obtenidos por etoxilación de un ácido graso por el óxido de etileno como los obtenidos por esterificación de un ácido graso por un polietilenglicol.

25 - los triglicéridos polialcoxilados (etoxilados, propoxilados o etopropoxilados) de origen vegetal o animal. Así convienen los triglicéridos procedentes de la manteca de cerdo, del sebo, del aceite de cacahuete, del aceite de mantequilla, del aceite de semilla de algodón, del aceite de lino, del aceite de oliva, del aceite de palma, del aceite de pepitas de uva, del aceite de pescado, del aceite de soja, del aceite de ricino, del aceite de colza, del aceite de copra, del aceite de nuez de coco, y que comprende un número total de restos alcoxilados comprendidos entre 1 y 60. El término triglicérido etoxilado contempla tanto los productos obtenidos por etoxilación de un triglicérido por el óxido de etileno como los obtenidos por transesterificación de un triglicérido por un polietilenglicol.

30 - los ésteres de sorbitán, eventualmente polialcoxilados (etoxilados, propoxilados o etopropoxilados), más concretamente los ésteres de sorbitol ciclado de ácidos grasos de C₁₀ a C₂₀ tales como el ácido láurico, el ácido esteárico o el ácido oléico, y que comprende un número total de restos alcoxilados comprendidos entre 2 y 50.

35 - los alquilos o alcoholes polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, o etopropoxilados), por ejemplo, los alquilos o alcoholes en C₄-C₃₀, preferentemente en C₁₀-C₁₈, preferentemente en C₁₂-C₁₆, lineales o ramificados, que comprende de 2 a 30 restos etoxi y/o propoxi, preferentemente de 2 a 10 restos etoxi.

40 Los tensioactivos no iónicos polietoxilados se pueden utilizar ventajosamente.

A título de tensioactivos aniónicos, se cita en particular:

45 - los ácidos alquilsulfónicos, los ácidos arilsulfónicos, eventualmente sustituidos por uno o varios grupos hidrocarbonados, y cuya función ácida se salifica parcial o totalmente, tales como los ácidos alquilsulfónicos en C₈-C₅₀, más concretamente en C₈-C₃₀, preferentemente en C₁₀-C₂₂, los ácidos bencenosulfónicos, los ácidos naftalenosulfónicos, sustituidos por uno a tres grupos alquilos en C₁-C₃₀, preferentemente en C₄-C₁₆, y/o alquilenilos en C₂-C₃₀, preferentemente en C₄-C₁₆.

- los mono- o di-ésteres de ácidos alquilsulfosuccínicos, en los que la parte alquilo, lineal o ramificada, eventualmente sustituida por uno o varios grupos hidroxilados y/o alcoxilados, lineales o ramificados en C₂-C₄ (preferentemente etoxilados, propoxilados o etopropoxilados).

50 - los ésteres fosfatos elegidos más concretamente entre los que comprenden al menos un grupo hidrocarbonado saturado, insaturado o aromático, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente 10 a 30, eventualmente sustituidos por al menos un grupo alcoxilado (etoxilado, propoxilado o etopropoxilado). Además, comprenden al menos un grupo éster fosfatado, mono- o diesterificado de tal modo que se puedan tener uno o dos grupos ácidos libres o parcial o totalmente

salificados. Los ésteres fosfatos preferidos son del tipo de los mono- y di-ésteres del ácido fosfórico y mono-, di- o tri-estirilfenol alcoxilado (etoxilado y/o propoxilado), o de mono-, di- o trialkilfenol alcoxilado (etoxilado y/o propoxilado), eventualmente sustituido por uno a cuatro grupos alquilo; de ácido fosfórico y de un alcohol en C₈-C₃₀, preferentemente en C₁₀-C₂₂ alcoxilado (etoxilado o etopropoxilado); de ácido fosfórico y de un alcohol en C₈-C₂₂, preferentemente en C₁₀-C₂₂, no alcoxilado.

- los ésteres sulfatos obtenidos a partir de alcoholes saturados, o aromáticos, eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alcoxilados (etoxilados, propoxilados o etopropoxilados), y para los cuales las funciones sulfatos se presentan bajo la forma ácido libre, o parcial o totalmente neutralizadas. A título de ejemplo, se pueden citar los ésteres sulfatos obtenidos más concretamente a partir de alcoholes en C₈-C₂₀, saturados o insaturados, que pueden comprender de 1 a 8 restos alcoxilados (etoxilados, propoxilados o etopropoxilados); los ésteres sulfatos obtenidos a partir de fenol polialcoxilado, sustituidos por 1 a 3 grupos hidroxycarbonados en C₂-C₃₀, saturados o insaturados, y en los cuales el número de restos alcoxilados está comprendido entre 2 y 40; los ésteres sulfatos obtenidos a partir de mono-, di- o triestirilfenol polialcoxilados en las cuales el número de restos alcoxilados varía de 2 a 40.

Los tensioactivos aniónicos pueden estar bajo forma ácida (son potencialmente aniónicos), o bajo una forma parcial o totalmente salificada, con un contra-ion. El contra-ion puede ser un metal alcalino, tales como el sodio o el potasio, un alcalino-térreo, tal como el calcio, o también un ion amonio de fórmula N(R)₄⁺ en la cual R, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por un átomo de oxígeno.

La composición puede también incluir tensioactivos catiónicos, anfóteros y/o zwitteriónicos.

Composiciones - Forma física - geles

El copolímero en estrella, el tensioactivo eventualmente presente y sus cantidades, son preferentemente tal que la composición está en forma de un gel viscoelástico.

Para el modo de realización en el cual el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, el tensioactivo no iónico y su cantidad son preferentemente tales que la composición esté en forma de un gel viscoelástico.

En este modo de realización se puede utilizar como un parámetro el número Z, que expresa la relación entre la cantidad en moles de tensioactivo η_{TA} y la cantidad en moles de unidades del bloque B $\eta_{bloque\ B}$ ($Z = \eta_{TA}/\eta_{bloque\ B}$, el número en moles de unidades del bloque B). De manera ventajosa, Z es tal que la composición esté en forma de un gel viscoelástico a temperatura ambiente, o entonces tal que la composición forma un gel viscoelástico bajo el efecto del calor. Durante la adición del tensioactivo, se aumenta Z. En modos interesantes, la formación de un gel, y/o su fuerza varía según Z, siendo la gelificación la más elevada a un valor Z_{max} de aproximadamente 1. Se puede así controlar la formación de un gel, y/o su fuerza, por control del parámetro Z, ventajosamente por simple adición de tensioactivo. Para un valor Z dado, se puede obtener una gelificación por calentamiento. Se puede así controlar la formación de un gel, y/o su fuerza. A Z dado, la fuerza del gel aumenta cuando la temperatura aumenta.

Para el modo de realización en el cual el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico, el tensioactivo aniónico y su cantidad son preferentemente tales que la composición esté en forma de un gel viscoelástico.

En este modo de realización se puede utilizar como un parámetro el número Z, que expresa la relación entre la cantidad en moles de tensioactivo η_{TA} y la cantidad en moles de unidades del bloque B $\eta_{bloque\ B}$ ($Z = \eta_{TA}/\eta_{bloque\ B}$). De manera ventajosa, Z es tal que la composición esté en forma de un gel viscoelástico a temperatura ambiente. Durante la adición del tensioactivo, se aumenta Z. En modos interesantes, la formación de un gel, y/o su fuerza varía según Z, siendo la gelificación la más elevada a un valor Z_{max} de aproximadamente 1. Se puede así controlar la formación de un gel, y/o su fuerza, por control del parámetro Z.

Preferentemente:

- la composición comprende de 2 a 10% en peso del conjunto del copolímero en estrella y del tensioactivo, y

- la relación en peso entre el tensioactivo y el copolímero en estrella está comprendida entre 0 y 50/50, preferentemente entre 10/90 y 50/50.

Según un modo de realización interesante, la composición comprende:

- agua

- de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,5 a 15%, preferentemente de 1 a 5%, para un copolímero cuyo bloque B es un bloque hidrófobo, o de 2 a 12% para un copolímero cuyo bloque B es un bloque catiónico, en peso del conjunto (copolímero + tensioactivo eventual),

- la relación en peso entre el copolímero y el tensioactivo si está presente, siendo superior a 1/3,

preferentemente comprendida entre $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$.

5 Las composiciones según la invención presentan propiedades reológicas interesantes de relativamente baja tasa de copolímero, y pueden, en particular, constituir sistemas reológicos reofluidificantes y termoespesantes. En particular pueden presentar un comportamiento en el cual la fuerza del gel aumenta con la temperatura. Tal propiedad, además de relativamente baja tasa de copolímero, es inesperada y puede permitir aplicaciones o utilidades muy interesantes, en particular, en los ámbitos de la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas.

Así la composición puede ser un fluido para la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, preferentemente un fluido de fracturación. Se describen tales fluidos, y tales utilidades más abajo.

Otros ingredientes - pH

10 La composición según la invención puede por otro lado comprender al menos una sal soluble en la composición, presente en un contenido de al menos 0,01% en peso con respecto al peso de la composición e inferior al límite de solubilidad de la o de las sales en dicha composición.

15 A título de sales solubles convenientes, se pueden citar entre otras los cloruros de metales alcalinos o alcalino-térreos, los yoduros, los sulfatos, los carbonatos, los bicarbonatos, los fosfatos, los silicatos, de metales alcalinos, solos o en mezcla. El agua de la composición puede por otro lado ser agua de mar, o un agua que comprende salmuera, o sales comprendidas en formaciones atravesadas por una perforación para la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas.

La composición puede, en particular, comprender agentes de modificación del pH o de control del pH. El pH es ventajosamente de 5 a 9.

20 La composición puede por otro lado comprender ingredientes o útiles en los ámbitos de utilidades de los copolímeros ya mencionados más arriba, y en los ámbitos de utilización de las composiciones detalladas más abajo, en particular en el ámbito de la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas.

Procedimiento de preparación de las composiciones y/o de control de la formación de geles

25 Las composiciones según la invención se pueden preparar por puesta en presencia de los distintos ingredientes, en particular, agua, copolímero en estrella, y eventualmente tensioactivo. Se menciona que se pueden emplear premezclas de algunos ingredientes o partes de estos ingredientes. La puesta en presencia de los ingredientes puede ir seguida de una agitación más o menos enérgica, y/o de un calentamiento, y/o de una adición de tensioactivo (o de una cantidad suplementaria de tensioactivo).

30 Un procedimiento de control de la formación de geles viscoelásticos, por ejemplo de un procedimiento de preparación de tales geles, puede por ejemplo comprender las etapas siguientes:

a) preparar una composición acuosa tal como se describe más arriba, que comprende:

- agua,
- un copolímero tal como se describe más arriba,
- eventualmente un tensioactivo tal como describe más arriba,

35 b) formar un gel por agitación y/o por adición de tensioactivo y/o calentamiento.

40 Sin querer estar vinculado a cualquier teoría, se piensa que un copolímero en estrella (cuyo bloque B es un bloque hidrófobo) forma una doble red que comprende una familia de nudos de reticulación química constituida de núcleos, y una familia de nudos de reticulación física constituida de núcleos (micelas) que comprenden bloques B procedente de estrellas distintas. En presencia de agua, se piensa que la (doble) red se infla para formar un gel. Al añadir agua progresivamente, la red se puede inflar para formar un gel, hasta un límite, unida a la fracción volumétrica de agua, a partir de la cual el inflado es máximo y toda introducción de agua suplementaria conduce a una composición que comprende una fase en forma de gel y una fase acuosa separada. Más allá de este límite, una agitación más vigorosa o más larga, y/o un calentamiento pueden permitir obtener un gel monofásico. Se piensa que la agitación y/o el calentamiento permiten abrir núcleos (micelas) de la red, y en consecuencia incorporar más agua. La posibilidad de incorporar cantidades importantes de agua permite la realización de composiciones que comprenden una pequeña proporción de copolímero en estrella, lo que es económicamente ventajoso (el copolímero es más activo).

50 Se piensa que la presencia de tensioactivo no iónico en el sistema modula interacciones entre bloques B, y/o modula la formación de los núcleos (micelas). Estas modulaciones pueden por ejemplo inducir interacciones más flojas entre los bloques B y/o inducir mayores posibilidades de apertura de los núcleos (micelas) de la red, y en consecuencia permitir incorporar más agua. Se menciona que más allá de una determinada cantidad de tensioactivo, es posible

que la segunda familia de nudo desaparezca (nódulos completamente abiertos). Se puede, por lo tanto, preferir utilizar una cantidad eficaz de tensioactivo. Alternativamente, si el tensioactivo es un tensioactivo de número de agregación dependiente de la temperatura (por ejemplo un tensioactivo no iónicos tal como un alcohol polietoxilado), y si se coloca más allá de la cantidad eficaz a una temperatura, se puede aumentar la temperatura para formar un gel. Se piensa que el calentamiento induce una reorganización o una reaparición de los nódulos (por agregación del tensioactivo con la temperatura). Se puede así realizar un sistema termogelificante reversible.

Así, según un modo de realización, se puede formar un gel por el siguiente procedimiento:

a) se prepara una composición acuosa que comprende agua y el copolímero en estrella y que no comprende tensioactivo,

b) se agita vigorosamente y/o se calienta para formar un gel.

Este modo de realización se puede, en particular, emplear con copolímeros cuyo bloque B es hidrófobo.

Según otro modo de realización:

a) se prepara una composición acuosa que comprende agua y el copolímero en estrella y que no comprende tensioactivo,

b) se forma el gel por adición de una cantidad eficaz por el tensioactivo.

Este modo de realización se puede, en particular, emplear con copolímeros cuyo bloque B es hidrófobo o catiónico.

Según otro modo de realización:

a) se prepara una composición que comprende agua, el copolímero en estrella y una cantidad de tensioactivo superior a la cantidad eficaz para formar un gel, y

b) el gel se forma por calentamiento.

Este modo de realización se puede, en particular, emplear con copolímeros cuyo bloque B es hidrófobo, y el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, por ejemplo un alquilo polialcoxilado, preferentemente alcohol polietoxilado.

Así:

- el procedimiento se puede emplear durante la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, siendo la composición acuosa un fluido de fracturación, y siendo el calentamiento eventual garantizado por la temperatura del yacimiento.

Utilización de las composiciones

Las composiciones pueden, en particular, ser composiciones empleadas en los ámbitos de la cosmética (por ejemplo de los champús, después del champú, del gel de ducha), de los cuidados domésticos, de la limpieza industrial o institucional (por ejemplo de los productos para la limpieza de las superficies duras o de los detergentes líquidos), en los ámbitos de la explotación de los yacimientos de petróleo o de gas.

Así la presente invención tiene además por objeto la utilización de la composición que acaba de ser detallada, como fluido para la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, tal como un fluido de perforación o como un fluido de estimulación. La utilización es especialmente ventajosa para la simulación de los pozos de petróleo, y más concretamente para la fracturación. La invención se refiere, por lo tanto, preferentemente, a la utilización de la composición, como fluido de fracturación. La utilización como fluido de estimulación, según la invención, y más concretamente como fluido de fracturación, es especialmente ventajosa a temperaturas de explotación relativamente elevadas, del orden de 120°C a 150°C. El pH es generalmente de 8 a 10, y a menudo superior a 9. No se observan, con un fluido según la invención, degradaciones importantes y/o rápidas de las propiedades viscoelásticas, que podrían hacer que dicho fluido sea difícilmente utilizable. La operación de fracturación puede ventajosamente ser una fracturación con dióxido de carbono, en la cual se inyecta dióxido de carbono líquido en el fluido de fracturación. La utilización como fluido de fracturación puede ventajosamente ser una utilización como fluido de fracturación con un gas tal como el aire, el nitrógeno, el dióxido de carbono, comprendiendo el fluido, por ejemplo, dióxido de carbono líquido.

La utilización de un fluido de fracturación consiste en inyectar el fluido en el pozo a un caudal, una presión y un tasa de cizallamiento suficientes para crear grietas en las rocas atravesadas, y así aumentar la permeabilidad de las rocas que comprenden el petróleo o el gas.

Se describen técnicas de fracturación, en particular, en la patente de EE.UU. nº 5.551.516, y en "Oilfield Applications", Enciclopedia of Polymer Science and Engineering vol. 10, pp 328-366.

- El fluido de fracturación comprende en general partículas sólidas cuyo papel es mantener abiertas las grietas creadas durante la operación de fracturación. Las partículas se dispersan, por ejemplo en suspensión, en el fluido, transportadas en las grietas. Impiden a aquellas que se vuelvan a cerrar cuando la presión disminuye en la roca, debido a una degradación, sufrida o provocada, de viscosidad del fluido, o a causa de una operación voluntaria sobre el caudal, la presión o la tasa de cizallamiento.
- Más concretamente, estas partículas sólidas se pueden elegir entre la arena, el cuarzo, el cuarzo silíceo, la bauxita fritada, las perlas de vidrio, las perlas de cerámica, las partículas de aluminio, fragmentos de cascarnes de nuez, etc. La granulometría de estas partículas es típicamente de 20-40 mesh. Usualmente, la cantidad de partículas sólidas en el fluido está comprendida entre 0,2 y 0,3 kg de partículas por litro de fluido de fracturación.
- Se debe tener en cuenta que los fluidos de fracturación pueden comprender agentes estabilizantes térmicos (thermal stabilizing agents), tales como, por ejemplo, los tiosulfatos y tiosulfitos de sodio, la tiourea, el metanol, el etilenglicol, el isopropanol, etc.
- Cuando proceda, el fluido de fracturación puede incluir un aditivo que limita el inflado de las arcillas, tal como, por ejemplo, el cloruro de potasio, el cloruro de calcio, el sulfato de calcio (yeso) etc. Generalmente, el contenido en este tipo de compuestos, cuando están presentes, está comprendido entre 1 y 4% en peso del fluido.
- El fluido de fracturación puede por supuesto comprender otros elementos usualmente utilizados en el ámbito, tales como antiespuma o inhibidores de sarro.
- La obtención de estos fluidos se realiza por simple mezcla de los distintos elementos que la constituyen en las proporciones deseadas.
- La invención se refiere así mismo a la utilización del fluido acuoso como fluido de perforación o de estimulación, en particular como fluido de fracturación, en el ámbito de la explotación de yacimientos de petróleo o de gas.
- Además del copolímero de la invención y eventualmente el tensioactivo, los fluidos de perforación pueden comprender agentes fluidificantes o dispersantes.
- Así, pueden entrar en la composición de los fluidos de perforaciones, polifosfatos, taninos, lignosulfonatos, derivados de lignina, turbas y lignitos, poliacrilatos, polinaftaleno sulfonatos, solos o en mezcla.
- La cantidad de agente fluidificante o dispersante es variable. A título orientativo, ésta, está comprendida entre 0 y 1% con respecto al peso del fluido.
- El fluido de perforación puede comprender además al menos un reductor de filtrado, que son compuestos adsorbentes sobre las rocas que constituyen las paredes del pozo, limitando por lo tanto la difusión a través de las paredes de la perforación de los distintos elementos constitutivos del fluido.
- A título de ejemplos de compuestos de este tipo, se puede citar sin intención de limitarse, los compuestos de celulosa, las poliacrilamidas, los poliacrilatos de alto peso molecular, los succinoglicanos, el almidón nativo o sus derivados o el carbón. Entre los compuestos de celulosa, las celulosas no modificadas o modificadas químicamente tales como las carboximetilcelulosas, las hidroxietilcelulosas, las carboxietil-hidroxietilcelulosas son compuestos convenientes como reductor de filtrado. Por supuesto que nada impide emplear estos productos en combinación si las condiciones lo hacen necesario.
- La cantidad de reductor de filtrado depende mucho de la naturaleza de las rocas atravesadas. Sin embargo, a título indicativo, ésta, está habitualmente comprendido entre 0 y 1% con respecto al peso total del fluido
- El fluido según la invención puede comprender un captador de oxígeno. Este tipo de aditivo tiene por objeto atrapar el oxígeno presente en los lodos de perforaciones y que puede conllevar una degradación de algunos aditivos.
- Entre los productos de este tipo, se pueden citar por ejemplo las hidroxilaminas, la hidracina, los sulfitos, los bisulfitos, los hidrosulfitos. Preferentemente, se utiliza la hidracina, que puede estar bajo una forma anhidro o hidratada, en forma de sales tales como, por ejemplos, los cloruros o los sulfatos, o también en forma de carbohidracida.
- Generalmente el contenido en aditivo de este tipo varía entre 0 y 0,25% en peso del fluido.
- El fluido puede comprender además, al menos un compuesto de sobrecarga y/o al menos un coloide mineral. Los elementos de sobrecarga contribuyen a mantener una presión hidrostática suficiente en el pozo y a mantener en suspensión las rocas arrastradas durante la operación de perforación. Tales compuestos se eligen clásicamente entre las sales solubles anteriormente citadas y las sales poco o muy poco solubles. Entre las sales poco solubles, se puede citar sin intención de limitarse, los sulfatos, los silicatos o los carbonatos de metales alcalino-térreos, tales como el sulfato de bario o el carbonato de calcio.

Se pueden así mismo utilizar bromuros de metales alcalino-térreos o de cinc tales como el bromuro de potasio o el bromuro de cinc. Se pueden también utilizar óxidos o sulfuro o bajo arseniato de hierro. Se puede también utilizar el sulfato de estroncio, o incluso en algunos casos en alta densidad la Galena (sulfuro de plomo).

5 Los coloides minerales, que son compuestos sustancialmente insolubles en las condiciones de utilización del fluido según la invención, son agentes modificantes de la reología del medio y que permiten mantener los escombros en suspensión en este último. La attapulguita, la barita, la bentonita, solas o en mezcla, son los ejemplos más generalmente utilizados. Hay que tener en cuenta que si se emplea un fluido que comprende un coloide mineral, este último será preferentemente attapulguita.

10 Los contenidos en agentes de sobrecarga y en coloides minerales depende de varios factores que no son solamente técnicos. En efecto, si estos contenidos se fijan bien evidentemente en función de la naturaleza de los suelos atravesados, la importancia del coste generado por el uso de estos aditivos se tiene en cuenta (presencia in situ o no, coste, etc).

15 Se pueden también añadir al fluido, si fuere necesario, sales mineral para favorecer la precipitación de algunos iones, si están presentes, y en particular iones bivalentes. Se puede mencionar por ejemplo la adición de carbonato de sosa para precipitar el calcio, o el bicarbonato sódico para precipitar la cal, en particular, durante las perforaciones en el cemento. Se pueden también citar la adición de yeso o de cloruro de calcio para limitar el inflado de las arcillas, la adición de hidróxido de calcio, o de cal apagada, para descarbonatar los lodos contaminados por dióxido de carbono.

20 El contenido en sales es función de las rocas atravesadas y aguas disponibles sobre el lugar de explotación y se pueden efectuar las operaciones en presencia de fluidos saturados en sales.

Bien evidentemente, el fluido según la presente invención puede comprender aditivos habituales de la clase de los polisacáridos de alto peso molecular, tales como el succinoglicano, la goma de wellan o la goma de gellan, útiles como agentes viscosantes.

25 Otros aditivos clásicos para aplicaciones relativas a la explotación de yacimientos petrolíferos pueden entrar en la composición del fluido (fluido de perforación o fluido de estimulación, tales como un fluido de fracturación). Así, se pueden mencionar los agentes de transferencia de radicales libres, tales como los alcoholes inferiores, las tioureas, la hidroquinona; las biocidas, los agentes quelatantes, los tensioactivos, antiespumantes y los agentes anticorrosión por ejemplo.

30 Se menciona finalmente que el fluido acuoso según la invención se puede utilizar como fluido para la evacuación de productos de excavación, en particular, en los sectores de la construcción en zonas profundas, de la realización de túneles o de pozos, o en el sector minero. Los productos de excavación están en estas aplicaciones puestos en suspensión en el fluido, por introducción del fluido en la zona en que se deben eliminar. El documento de la patente de EE.UU. n° 5.439.317 en ejemplos de aplicaciones de excavaciones.

35 Otros detalles o ventajas de la invención podrán aparecer a la vista de los ejemplos que siguen, sin carácter limitativo.

EJEMPLOS

Ejemplos de síntesis:

En los ejemplos de síntesis que se dan más abajo, las reacciones de polimerización se efectúan bajo ligero barrido de argón en simples equipos en vidrio sumergidos en un baño de aceite precalentado a 70°C.

40 Como generadores de radicales libres, se utiliza el 4,4'-azobis- del ácido 4-cianopentanoico (ACP), el 4,4'-azobisisobutironitrilo (AIBN) o el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

El reticulante utilizado en los ejemplos siguientes es el N,N'-metileno-(bis) acrilamida (MBA).

45 Se opera según un procedimiento de tipo "arm first", por preparación de un copolímero en bloques dibloque, denominado "polimérico de primera generación", (etapa a'), luego reticulación por polimerización con un reticulante para formar un núcleo (etapa b').

50 La conversión del polímero de primera generación se evalúa por el análisis de los (co)polímeros por cromatografía de exclusión estérica (SEC), o por cromatografía de gas (GC) de los monómeros residuales, o por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las masas molares medias en número M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) se expresan en equivalentes poli (óxido de etileno) para los bloques hidrófilos y en poliestireno para los bloques hidrófobos. Se evalúa la distribución de las masas molares por el índice de polimolecularidad (I_p) correspondiente a la relación entre la masa molar media en masa y de la masa molar media en número ($I_p = M_w/M_n$).

Estos ejemplos ponen de manifiesto que la masa molar media en número de los polímeros de primera generación

procedentes de la polimerización radical de los monómeros etilénicamente insaturados viene determinada por la relación molar inicial entre el monómero y el agente de control (Xantato). La detección UV a 290 nm en cromatografía SEC nos informa sobre la presencia del fragmento de agente de control al final de las cadenas poliméricas, característica del carácter controlado de la polimerización.

5 Abreviaturas de los monómeros en los ejemplos:

AA = ácido acrílico

ABU = acrilato de butilo

ADAMQUAT = acrilato de trimetilo amonio etilo sulfato de metilo

AM = acrilamida

10 MBA = N,N'-metileno-(bis) acrilamida

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero en estrella [núcleo P(AA-MBA)]-[ramas P(AA-bloque-ABU)]₄₂ (el número de ramas medido de aproximadamente 42)

15 A'. Síntesis del copolímero dibloque P(ABU(5k)-bloque-AA (10k)), de primera generación. En un matraz esférico de dos bocas montado sobre un condensador, se añaden 4,17 g (2×10^{-2} moles) de xantato EtOC (=S)SCH(CH₃)COOCH₃, a 100,0 g (0,78 moles) de acrilato de butilo ABU en 104,82 g de etanol. Se somete la mezcla de la reacción a un burbujeo de argón durante 20 min, luego se lleva a 70°C. A esta temperatura 0,656 g (4×10^{-3} moles) de AIBN, disueltos en 3 ml de etanol, se introducen, gota a gota, en un período de 45 min. Después de 3 horas de reacción a 70°C, se toma una parte alícuota para ser analizada en SEC. Se añaden entonces 0,56 g (2×10^{-3} moles) de ACP a la mezcla de la reacción. Una mezcla de 200 g (2,78 moles) de ácido acrílico AA, se introducen 1,12 g (4×10^{-3} moles) de ACP en 135,20 g de etanol en continuo en un tiempo de 2 h a la mezcla de la reacción. Al final de la introducción en continuo, el recocido se mantiene durante 2 h antes de una última adición de 0,12 g ($3,84 \times 10^{-4}$ moles) de ACP. Finalmente, el recocido se mantiene durante 4 h suplementarias.

Análisis SEC:

Primer bloque de PABU: $M_n = 4.900 \text{ g.mol}^{-1}$ y $I_p = 1,63$

25 Después de la hidrólisis con la sosa (NaOH) del dibloque P(ABU-b-AA), se obtiene $M_n = 10.120 \text{ g.mol}^{-1}$ y $I_p = 1,70$, lo que corresponde a un segundo bloque PAA de $M_n = 7.525 \text{ g.mol}^{-1}$.

30 B'. Obtención del polímero en estrella [núcleo P(AA-MBA)]-[ramas P(AA10k-bloque-ABU5k)]. En un matraz de dos bocas montado sobre un condensador, se añaden 22 g de una solución de etanol que contiene un 45,45% de la masa de polímero di-bloque P(ABU-5K-bloque-AA-10K), (o sea 10 g de materia seca de di-bloque), a 78,0 g de etanol. La mezcla de la reacción se somete a un burbujeo de argón durante 20 min, luego se lleva a 70°C. A esta temperatura se añaden 0,0374 g ($1,33 \times 10^{-4}$ moles) de ACP. Una mezcla de 1,00 g ($1,39 \times 10^{-2}$ moles) de ácido acrílico, 2,05 g ($1,33 \times 10^{-2}$ moles) de MBA en 28,15 g de etanol se añade entonces en continuo en el medio de la reacción en un tiempo de 2 h. Al final de la introducción en continuo, el recocido se mantiene durante 2 h antes de una última adición de 0,0374 g ($1,33 \times 10^{-4}$ moles) de ACP. Finalmente, el recocido se mantiene durante 6 h suplementarias.

El coeficiente de generación de ramas teórico es de aproximadamente 20.

La masa molar media medida es de aproximadamente $M_{\text{star}} = 1,14 \times 10^6 \text{ g/mol}$.

El número de brazos medido es de aproximadamente 42

40 Ejemplo 2: Preparación de un copolímero en estrella [núcleo P(AM-MBA)]-[ramas P(AM-bloque-ADAMQUAT)]-
Número de ramas no medido

A' Síntesis del copolímero dibloque P(ADAMQUAT (5,4k)-bloque-AM (19,6k)), de primera generación

45 En un matraz de dos bocas montado sobre un condensador, se añaden 1,93 g ($9,3 \times 10^{-3}$ moles) de xantato EtOC (=S)SCH(CH₃)COOCH₃ a 87,71 g de una solución de ADAMQUAT en agua a 57% de masa, (o sea 50 g (0,186 moles) de ADAMQUAT), a una mezcla que comprende 39,27 g de etanol y 12,50 g de agua desionizada. La mezcla de la reacción se lleva a 70°C. A esta temperatura se añaden, de una vez, 0,424 g ($1,86 \times 10^{-3}$ moles) de peroxodisulfato de amonio (Na₂S₂O₈). Después de 6 h de recocido a 70°C, se enfría la mezcla de la reacción a temperatura ambiente y se precipita en un amplio exceso de diclorometano. Después de la filtración y el secado, el P(ADAMQUAT) se vuelve a poner en solución en agua desionizada para obtener una solución a 57% de la masa de materia seca.

50 En un matraz de dos bocas montado sobre un condensador, se introducen 35,09 g de esta solución acuosa de

P(ADAMQUAT), lo que representa 20 g de polímero seco en 15,09 g de agua desionizada.

Se calienta la solución a 70°C y se introducen entonces 0,212 g ($9,3 \times 10^{-4}$ moles) de peroxodisulfato de amonio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Se añaden en continuo durante un tiempo de 3 h 175,76 g de una solución acuosa a 30% en masa de acrilamida (AM), lo que representa 52,73 g (0,743 moles) de AM. Durante esta introducción en continuo de AM, se hacen dos adiciones, después de una hora y después dos horas, de 0,106 g ($4,64 \times 10^{-4}$ moles) de peroxodisulfato de amonio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Al final de la adición en continuo de AM, el recocido se mantiene durante 2 h suplementarias.

B'/ obtención del polímero en estrella [núcleo P(AM-MBA)]-[-ramas P(AM 19,6k-bloque-ADAMQUAT5,4k)]:

En un matraz de dos bocas montado sobre un condensador, se añaden 28,57 g de una solución acuosa que contiene un 35% en masa de polímero di-bloque P(ADAMQUAT (5,4k)- bloque-AM (19,6k)), (o sea 10 g de materia seca de di-bloque), a 71,85 g de agua desionizada. La mezcla se lleva a 70°C. A esta temperatura se añaden 0,0233 g ($1,02 \times 10^{-4}$ moles) de peroxodisulfato de amonio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Se añade una mezcla que contiene 8,50 g de una solución acuosa a 30% en masa de acrilamida, (o sea 2,55 g ($3,59 \times 10^{-2}$ moles) de acrilamida), 0,393 g ($2,55 \times 10^{-3}$ moles) de MBA y 0,0233 g ($1,02 \times 10^{-4}$ moles) de peroxodisulfato de amonio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en 20,55 g de agua desionizada, en continuo durante un tiempo de 3 h a la mezcla de la reacción. Al final de la introducción en continuo, el recocido se mantiene durante 9 h suplementarios.

Ejemplo 3: Preparación de un gel que comprende el polímero en estrella del ejemplo 1

Se mezcla en un vaso:

- 97 g de agua desionizada;
- 1,70 g (en seco) de polímero del ejemplo 1;
- 0,31 g de hidróxido de sodio NaOH, y
- 1,30 g de tensioactivo C_{13}EO_6 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$)

Después de la agitación, la presente formulación da un gel monofásico transparente.

Las propiedades reológicas de este gel se evalúan sobre un reómetro CSL²100 Carrimed Rheometer de TA Instruments, utilizando una geometría cono-plano (4 cm de diámetro, 1° de ángulo de cono).

A temperatura constante del orden de la ambiente, 25°C, se estudia el comportamiento de gradiente de cizallamiento creciente: se mide que la solución tiene una viscosidad de 2000 cP para un gradiente de cizallamiento bajo, típicamente inferior a $0,01 \text{ s}^{-1}$, mientras que, a altos gradiente, típicamente 100 s^{-1} , tiene una viscosidad de 600 cP.

A gradiente de cizallamiento constante elevado 100 s^{-1} , se estudia el comportamiento a temperatura creciente: a temperatura ambiente, la solución tiene una viscosidad de 600 cP; su viscosidad aumenta con la temperatura hasta 800 cP a alta temperatura, 75°C.

Este aumento de la viscosidad con la temperatura constituye una firma notable, inédita.

Se efectúa por otro lado la siguiente medida:

$G' = 250 \text{ Pa}$, $G'' = 50 \text{ Pa}$, a frecuencia de oscilación de 1 Hz, a porcentaje de deformación del 1%, a 25°C.

Ejemplo 4: Preparación de un gel que comprende el polímero en estrella del ejemplo 2

Se mezcla en un vaso:

- agua desionizada;
- 5% en peso (en seco) de polímero del ejemplo 2;
- 1% en peso de tensioactivo SDS.

Se obtiene un gel.

Si se opera así mismo con 2,5% de polímero y 0,5% de SDS la mezcla es viscosa y se convierte en un gel después de 48 horas.

Se tiene que $G' > G''$, a frecuencia de oscilación de 1 Hz, a porcentaje de deformación del 1%, a 25°C.

La presencia de sal NaCl 10^{-2} M no influye sobre este comportamiento, la sal no destruye estos geles.

REIVINDICACIONES

1.- Copolímero en estrella que comprende:

- agua
- un copolímero en estrella que comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares que comprende cada una:
 - o un bloque A intermedio unido al núcleo o al menos en parte comprendido en el núcleo, y
 - o un bloque B periférico unido al bloque A,
 - o siendo los bloques A y B tales que:
 - el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, o
 - el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico.
- Al menos un tensioactivo elegido entre:
 - o los tensioactivos no iónicos elegidos entre los fenoles polialcoxilados sustituidos por al menos un radical alquilo en C₄-C₂₀ o sustituidos por al menos un radical alquilarilo cuya parte alquilo está en C₁-C₆, los alcoholes o los ácidos grasos en C₆-C₂₂, los triglicéridos polialcoxilados de origen vegetal o animal, los esteres de sorbitán, y los alquilos o alcoholes polialcoxilados;
 - o los tensioactivos aniónicos elegidos entre los ácidos alquilsulfónicos, los ácidos arilsulfónicos, eventualmente sustituidos por uno o varios grupos hidrocarbonados, y cuya función ácida está parcialmente o totalmente salificada, los mono- o diésteres de ácidos alquilsulfosuccínicos, cuya parte alquilo, lineal o ramificada está eventualmente sustituida por uno o varios grupos hidroxilados y/o alcoxilados, lineales o ramificados en C₂-C₄, los esteres fosfatos y los esteres sulfatos;
 - o los tensioactivos catiónicos,
 - o los tensioactivos anfóteros;
 - o y lo tensioactivos zwitteriónicos.

2.- Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque el núcleo es:

- un núcleo mineral,
- un núcleo orgánico no polimérico,
- un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente, o
- un núcleo orgánico polimérico gelificado físicamente reticulado.

3.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el bloque A comprende unidades hidrófilas A_{filo} que derivan de los monómeros elegidos entre los siguientes monómeros:

- los monómeros hidrófilos neutros A_N de los que pueden derivar de las unidades A_N, preferentemente
 - o los acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo, la acrilamida, la metacrilamida,
 - o el alcohol vinílico,
- los monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos A_A, del que pueden derivar las unidades aniónicas o potencialmente aniónicas A_A, preferentemente,
 - o el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido o anhídrido maleico, y sus sales hidrosolubles
 - o el 2-sulfooxietil metacrilato, el ácido vinilbenceno sulfónico, el ácido alil sulfónico, el 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, el acrilato o el metacrilato de sulfoetilo, el acrilato o el metacrilato de sulfopropilo y sus sales hidrosolubles

- si el bloque B es hidrófobo, los monómeros hidrófilos catiónicos o potencialmente catiónicos de A_C del que pueden derivar las unidades A_C .

4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el bloque B es un bloque hidrófobo, que comprende unidades hidrófobas B_{fobo} que derivan de los monómeros elegidos entre los siguientes monómeros:

- estireno, alfa metil estireno o vinil tolueno,
- cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno
- acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, butilo o 2-etilhexilo
- el acetato de vinilo o alilo.

5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el bloque B es un bloque hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico, que comprende unidades catiónicas o potencialmente catiónicas B_C que derivan de los monómeros elegidos entre los siguientes monómeros:

- N,N-dimetilaminometil-acrilamida o -metacrilamida,
- la 2-(N,N-dimetilamino)-etil-acrilamida o -metacrilamida,
- la 3-(N,N-dimetilamino)-propil-acrilamida o -metacrilamida,
- la 4-(N,N-dimetilamino)-butil-acrilamida o -metacrilamida
- el 2-(dimetil amino)-etil acrilato (ADAM),
- el 2-(dimetil amino)-etil metacrilato (DMAM),
- el 3-(dimetil amino)-propil metacrilato, el 2-(terciobutilamino)-etil metacrilato,
- el 2-(dipentilamino) etil metacrilato,
- el 2-(dietilamino) etil metacrilato,
- las vinilpiridinas
- la vinil amina
- las vinilimidazolas
- el cloruro de trimetilamonio propil metacrilato,
- el cloruro o el bromuro de trimetilamonio etil acrilamida o metacrilamida,
- la metilsulfato de trimetilamonio butil acrilamida o metacrilamida,
- la metilsulfato de trimetilamonio propil metacrilamida (MES),
- el cloruro-(3-metacrilamidopropil) de trimetilamonio (MAPTAC),
- el cloruro-(3-acrilamidopropil) de trimetilamonio (APTAC),
- el cloruro o el metilsulfato de metacrilatoiloxietil trimetilamonio,
- el cloruro de acrilatoiloxietil trimetilamonio o el metilsulfato de acrilatoiloxietil trimetilamonio (ADAMQUAT Cl o ADAMQUAT MeS),
- el bromuro, cloruro o metilsulfato de 1-etil 2-vinilpiridinio, de 1-etil 4-vinilpiridinio;
- el cloruro de N,N-Dimetildialilamonio (DADMAC);
- la cloruro de dimetilaminopropil metacrilamida, N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-trimetilamonio (DIQUAT).

6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende:

- un bloque A que deriva del ácido acrílico y un bloque B que se deriva del acrilato de butilo,
- un bloque A que deriva de la acrilamida y un bloque B que se deriva del acrilato de butilo, o

- un bloque A que deriva de la acrilamida, y un bloque B que se deriva del cloruro de acrililoxietil trimetilamonio o el metilsulfato de acrililoxietil trimetilamonio.

7.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 ó 7, caracterizada porque:

- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo,
- el núcleo es un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente,
- la relación en peso entre el bloque A y el bloque B es superior o igual a 40/60, más preferentemente superior o igual a 50/50 y aún más preferentemente superior o igual a 65/35.

8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el bloque A tiene una masa molar comprendida entre 5.000 y 20.000 g/mol, y el bloque B tiene una masa molar comprendida entre 2.000 y 10.000 g/mol.

9.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 a 7, caracterizada porque:

- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es catiónico o potencialmente catiónico,
- el núcleo es un núcleo orgánico polimérico reticulado químicamente,
- la relación en peso entre el bloque A y el bloque B es superior o igual a 40/60, más preferentemente superior o igual a 50/50 y aún más preferentemente superior o igual a 65/35.

10.- Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque el bloque A tiene una masa molar comprendida entre 5.000 y 70.000 g/mol, y el bloque B tiene una masa molar comprendida entre 1.000 y 20.000 g/mol.

11.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el núcleo es un núcleo orgánico polimérico reticulado, y porque el copolímero es susceptible de ser obtenido según un procedimiento de tipo "brazo primero" o de tipo "núcleo primero".

12.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el procedimiento emplea un procedimiento de polimerización radical controlada.

13.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 a 8 ó 11 a 12, caracterizada porque:

- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, y
- la composición comprende un tensioactivo no iónico.

14.- Composición según la reivindicación 13, caracterizada porque el tensioactivo no iónico es un alcohol polietoxilado, preferentemente en C₁₀-C₁₈.

15.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 5 ó 9 a 12, caracterizada porque:

- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico, y
- la composición comprende un tensioactivo aniónico.

16.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque:

- la composición comprende de 2 a 10% en peso del conjunto del copolímero en estrella y del tensioactivo, y
- la relación entre tensioactivo y el copolímero en estrella está comprendida entre 0 y 50/50.

17.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque está en forma de un gel viscoelástico.

18.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque el copolímero en estrella, el tensioactivo y sus cantidades, son tales que la composición está en forma de un gel viscoelástico.

19.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque se trata de un fluido para la explotación de yacimientos de petróleo o de gas, preferentemente un fluido de fracturación.

20.- Procedimiento de control de la formación de geles viscoelásticos que comprenden las siguientes etapas:

a) preparar una composición acuosa que comprende:

- agua,

- un copolímero tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
- eventualmente un tensioactivo,

b) formar un gel por agitación y/o por adición de tensioactivo y/o calentamiento.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque:

- 5
- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo, y
 - la composición comprende un tensioactivo no iónico.

22.- Procedimiento según una la reivindicación 20, caracterizado porque:

- el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico, y
- la composición comprende un tensioactivo aniónico.

10 23.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque:

- la composición comprende de 2 a 10% en peso del conjunto del copolímero en estrella y del tensioactivo, y
- la relación en peso entre el tensioactivo y el copolímero en estrella está comprendida entre 10/90 y 50/50.

15 24.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque:

- la composición de la etapa a) no comprende el tensioactivo, y
- el gel está formado por la adición de una cantidad eficaz del tensioactivo.

25.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque:

- 20
- el bloque B es hidrófobo,
 - la composición comprende una cantidad de tensioactivo no iónico superior a la cantidad eficaz para formar un gel,
 - el gel se forma por calentamiento.

26.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 ó 25, caracterizado porque:

- 25
- el procedimiento se emplea durante la explotación de yacimientos de petróleo o de gas,
 - la composición acuosa es un fluido de fracturación, y
 - el calentamiento eventual está asegurado por la temperatura del yacimiento.

27.- Copolímero en estrella que comprende un núcleo y en periferia del núcleo ramas macromoleculares que comprenden cada una:

- 30
- un bloque A intermedio unido al núcleo o al menos en parte comprendido en el núcleo, y
 - un bloque B periférico unido al bloque A,
 - siendo los bloques B tales que:
 - o el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófilo catiónico o potencialmente catiónico.