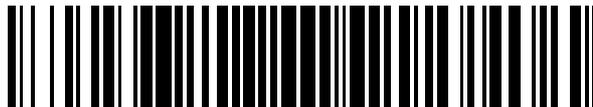


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 776**

51 Int. Cl.:  
**C07C 69/54** (2006.01)  
**C08F 220/26** (2006.01)  
**C08F 220/28** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61Q 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06760591 .5**  
96 Fecha de presentación: **31.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1885679**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Composiciones que tienen modificadores reológicos HASE**

30 Prioridad:  
**31.05.2005 US 686083 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**RHODIA, INC. (100.0%)**  
**CN 7500 8 CEDAR BROOK DRIVE**  
**CRANBURY, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:  
**YANG, HUI, SHIRLEY;**  
**PAKENHAM, DEREK;**  
**ADAM, HERVE;**  
**HENNAUX, PIERRE;**  
**CHUNG, BRIAN;**  
**KESAVAN, SUBRAMANIAN y**  
**FRANTZ, SEREN**

74 Agente/Representante:  
**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

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 2 389 776 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones que tienen modificadores reológicos HASE

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

#### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a aditivos reológicos HASE para emulsiones y sistemas acuosos. Más en particular, la presente invención se refiere a una composición sensible al pH y a un método útil para modificar las propiedades reológicas de emulsiones acuosas.

#### Estado de la técnica

- 10 Los aditivos reológicos son composiciones químicas que, añadidas incluso en pequeñas cantidades, modifican las propiedades reológicas de un sistema líquido, tales como la viscosidad y la respuesta a la cizalladura. Estos aditivos o espesantes se pueden utilizar en gran variedad de sistemas líquidos, incluyendo sistemas acuosos tales como pinturas, tintas acuosas, así como en productos para el cuidado personal. Los aditivos mejoran las propiedades reológicas, influyendo también en la dispersión, suspensión y emulsificación de pigmentos, aglutinantes y otros sólidos dentro de un vehículo.

- 15 Los aditivos reológicos convencionales incluyen aquellos de origen natural y sintético. Los espesantes naturales útiles incluyen, por ejemplo, goma guar, pectina, goma xantano y alginato. Los espesantes sintéticos útiles incluyen, por ejemplo, uretanos etoxilados modificados de forma hidrófoba (HEUR), etilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa y otros productos celulósicos modificados.

- 20 Los polímeros naturales y sintéticos convencionales tienen limitaciones con respecto al uso de espesantes en sistemas acuosos, en particular en pinturas y revestimientos. En general no proporcionan un perfil reológico apropiado para el control de la viscosidad, resistencia a las salpicaduras y las propiedades de flujo adecuadas requeridas para pinturas y revestimientos. Por ejemplo, la HEC se hincha rápidamente en agua y forma grumos difícilmente dispersables.

- 25 Habitualmente se emplean los sistemas poliméricos en emulsión solubles en bases modificadas de forma hidrófoba (HASE) para modificar las propiedades reológicas de sistemas en emulsión acuosa. Bajo la influencia de una base, orgánica o inorgánica, las partículas HASE se hinchan gradualmente y se expanden para formar una red tridimensional por agregación hidrófoba intermolecular entre las cadenas poliméricas HASE y/o con componentes de la emulsión. Esta red, combinada con el volumen de exclusión hidrodinámica creado por las cadenas HASE expandidas, produce el efecto espesante deseado. Dado que esta red es sensible a la tensión aplicada, se descompone bajo cizalladura y se recupera cuando se relaja la tensión. Estas propiedades reológicas son  
30 particularmente deseables para las pinturas y revestimientos, ya que facilitan la aplicación de la formulación sobre las superficies, proporcionando al mismo tiempo la densidad necesaria para lograr un cubrimiento uniforme y evitar las salpicaduras.

- 35 Los sistemas poliméricos HASE se pueden preparar a partir de los siguientes monómeros: (a) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, (b) un monómero no iónico etilénicamente insaturado y (c) un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado. Sistemas poliméricos HASE representativos incluyen los descritos en los documentos EP 226097 B1, EP 705852 B1, Patente US N° 4.384.096 y US N° 5.874.495.

El documento US 2.458.888 se refiere a acril ésteres de éter-alcoholes.

El documento US 4.620.028 se refiere a ésteres de hidroxialquil éteres de bornano.

- 40 El documento C.E. Rehberg y col. "Preparation and Properties of Monomeric and Polymeric Acrylic Esters of Ether-Alcohols" Journal of Organic Chemistry, vol. 14, 1949, páginas 1094-1098, se refiere a ésteres acrílicos de éter-alcoholes.

El documento US 4.668.410 se refiere a fluidos funcionales acuosos basados en polímeros.

El documento US 5.294.693 se refiere a copolímeros acrílicos que son solubles o moderadamente solubles en agua y que se pueden reticular.

5 Por tanto, en la industria es deseable disponer de espesantes poliméricos como una alternativa para la HEC y otros productos celulósicos similares. Las pinturas correspondientes no deberían ser biodegradables y deberían estar libres de subproductos tóxicos, ser económicas de fabricar y mostrar una excelente estabilidad en almacenamiento.

10 Sería deseable disponer de un sistema HASE con propiedades reológicas mejoradas. En particular sería deseable disponer de un sistema HASE que proporcione propiedades reológicas mejoradas para pinturas y revestimientos. Además, también sería particularmente deseable disponer de un sistema HASE que proporcione un control de viscosidad, una resistencia a las salpicaduras y unas propiedades de flujo mejorados para pinturas y revestimientos.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: gráfico de los perfiles de viscosidad de las mezclas polímero HASE/pintura de látex de la presente invención.

15 Figura 2: muestra la viscosidad a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  en función del agente tensioactivo añadido para las mezclas polímero HASE/pintura de látex de la presente invención.

Figura 3: muestra la viscosidad a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  en función del agente tensioactivo añadido para las mezclas polímero HASE/pintura de látex de la presente invención.

Figura 4: muestra la viscosidad a una velocidad de cizalladura de  $7197 \text{ s}^{-1}$  en función del agente tensioactivo añadido para las mezclas polímero HASE/pintura de látex de la presente invención.

#### 20 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto monomérico que comprende:

al menos un grupo funcional polimerizable por molécula, y

al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



25 donde:

$\text{R}^{11}$  es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,

pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ) por átomo de carbono del anillo,

$\text{R}^{12}$  no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y

30  $\text{R}^{13}$  es un grupo poliéter bivalente.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un polímero que comprende una o más unidades monoméricas, que incluyen en cada caso:

al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



35 donde:

$\text{R}^{11}$  es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,

pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) por átomo de carbono del anillo,

R<sup>12</sup> no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y

R<sup>13</sup> es un grupo poliéter bivalente.

5 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un polímero sensible al pH que comprende, con respecto al peso total de los monómeros,

a) del 25 al 70 por ciento en peso de unidades monoméricas de ácido, incluyendo cada una de ellas independientemente un grupo sustituyente con funcionalidad ácido carboxílico,

10 b) del 30 al 70 por ciento en peso de unidades monoméricas no iónicas, incluyendo cada una de ellas independientemente un grupo sustituyente no iónico, y

c) del 0,05 al 20 por ciento en peso de unidades monoméricas hidrófobas, incluyendo cada una de ellas independientemente al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



donde:

15 R<sup>11</sup> es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,

pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) por átomo de carbono del anillo,

R<sup>12</sup> no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y

R<sup>13</sup> es un grupo poliéter bivalente.

20 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a una composición sensible al pH, comprendiendo dicha composición A) un vehículo acuoso, B) un emulsionante y C) un polímero que tiene:

a) del 25 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero de ácido carboxílico(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (II):



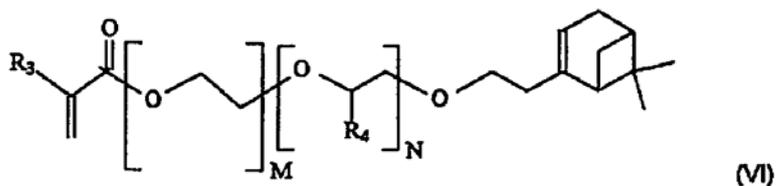
25 donde R es H, CH<sub>3</sub>, o -CH<sub>2</sub>COOX; y donde, cuando R es H, R' es H, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o -CH<sub>2</sub>COOX; cuando R es -C(O)OX, R' es H o -CH<sub>2</sub>C(O)OX; o cuando R es CH<sub>3</sub>, R' es H y X es H o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

b) del 30 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero copolimerizable no iónico (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (III):



30 donde Y es H, CH<sub>3</sub>, o Cl; Z es CN, Cl, -COOR', -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R', -COOR'', o -HC=CH<sub>2</sub>; y donde R es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) o hidroxialquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>); y donde R' es H, Cl, Br o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y R'' es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>); y

c) del 0,05 al 20 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero etilénicamente insaturado representado por la estructura (VI):



donde  $R_3$  es H o  $CH_3$ ;  $R_4$  es una cadena alquilo de 1 a 4 carbonos; M es un número entero de 1 a 50; y N es 0 o un número entero menor o igual que M.

5 El polímero sensible al pH es útil para modificar las propiedades reológicas de una composición acuosa y se puede añadir a una pintura o a una composición de revestimiento acuosa para proporcionar propiedades deseables, tales como un mejor control de viscosidad y flujo y una mayor resistencia a las salpicaduras.

10 El polímero sensible al pH de la presente invención es útil, por ejemplo, en aplicaciones de cuidado personal, por ejemplo para champús, geles de ducha, jabones de manos, lociones, cremas, suavizantes, productos de afeitado, jabones faciales, champús neutralizantes, toallitas de higiene personal y tratamientos para la piel; en aplicaciones para el cuidado del hogar, tales como detergentes líquidos, detergentes para la ropa, productos de limpieza para superficies duras, líquidos lavavajillas, productos de limpieza para el baño; y también otras aplicaciones, tales como aplicaciones para yacimientos petrolíferos y aplicaciones agroquímicas.

En una realización, la presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende agua y el polímero sensible al pH arriba descrito. En una realización, la composición acuosa presenta propiedades viscoelásticas.

15 Otro objeto de la invención consiste en obtener compuestos, es decir, monómeros correspondientes a las estructuras III y IV. También pueden ser polímeros y copolímeros de los mismos diferentes de los polímeros HASE arriba descritos.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

20 Tal como se utiliza aquí, la expresión " $(C_r-C_s)$ " con referencia a un grupo orgánico, siendo r y s en cada caso un número entero, indica que el grupo puede contener de r átomos de carbono a s átomos de carbono por grupo.

Tal como se utiliza aquí, el término "alquilo" significa un grupo hidrocarburo saturado monovalente lineal o ramificado, más típicamente un hidrocarburo saturado monovalente ( $C_1-C_{22}$ ) lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-isopropilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, n-octilo y n-hexadecilo.

25 Tal como se utiliza aquí, el término "cicloalquilo" significa un hidrocarburo saturado que incluye uno o más anillos alquilo cíclicos ( $C_5-C_{22}$ ), por ejemplo ciclopentilo, cicloheptilo, ciclooctilo; y "bicioalquilo" significa un sistema de anillo de cicloalquilo que incluye dos anillos condensados, como bicicloheptilo.

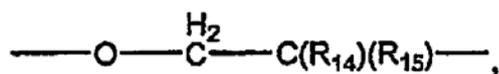
Tal como se utiliza aquí, el término "alqueno" significa un grupo hidrocarburo insaturado lineal o ramificado, más típicamente un hidrocarburo insaturado ( $C_2-C_{22}$ ) lineal o ramificado que contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono, por ejemplo etenilo, n-propenilo, isopropenilo.

30 Tal como se utiliza aquí, el término "cicloalqueno" significa un grupo hidrocarburo insaturado que contiene uno o más anillos alqueno cíclico ( $C_5-C_{22}$ ), como ciclohexenilo, cicloheptenilo; y "bicioalqueno" significa un sistema de anillo cicloalqueno que incluye dos anillos condensados, como bicicloheptenilo.

35 La notación "bicio[d.e.f]" se utiliza aquí con referencia a los sistemas de anillo bicicloheptilo y bicicloheptenilo de acuerdo con el sistema de Baeyer para denominar compuestos policíclicos, en el que un sistema bicíclico se denomina mediante el prefijo "bicio-" para indicar el número de anillos del sistema, seguido de una serie de tres números arábigos, dispuestos en orden numérico descendente, separados por puntos y presentados entre corchetes, para indicar la cantidad respectiva de átomos estructurales de cada cadena acíclica que conecta los dos átomos comunes (los "átomos cabeza de puente"), excluyendo los átomos de cabeza puente.

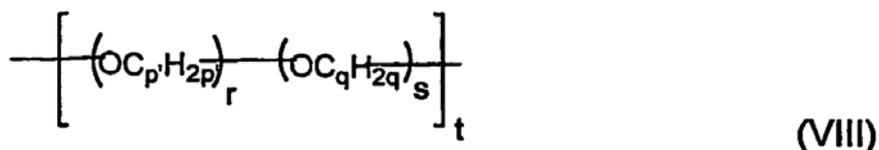
Los grupos funcionales polimerizables adecuados incluyen, por ejemplo, grupos acrílico, metacrílico, acrilamido, metacrilamido, dialilamino, alil éter, vinil éter,  $\alpha$ -alquénico, maleimido, estireno y  $\alpha$ -alquilestireno.

- En una realización,  $R^{12}$  es un grupo oxialquileno u oxialquileno oxi bivalente que puede estar sustituido opcionalmente en uno o más átomos de carbono del grupo con alquénico, cicloalquilo o cicloalquénico. En una realización,  $R^{12}$  es  $-OC_vH_{2v}-$ , siendo  $v$  un número entero de 1 a 10, típicamente de 1 a 6, de forma más típica de 2 a 4. En una realización,  $R^{12}$  es



- u  $-O-CH(R^{16})-C(R^{17})-O-$ , siendo  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  en cada caso, independientemente, H, alquilo, alquénico, cicloalquilo o cicloalquénico, más típicamente H, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o alquénico(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y de forma todavía más típica H, metilo o etilo.

En una realización,  $R^{13}$  es un grupo polioxialquileno bivalente de acuerdo con la estructura (VIII):



donde

$p'$  y  $q$  son, independientemente, números enteros de 2 a 5, más típicamente 2 o 3,

- cada  $r$  es, independientemente, un número entero de 0 a 80, más típicamente de 0 a 50,

cada  $s$  es, independientemente, un número entero de 1 a 80, más típicamente de 1 a 50, y

$t$  es un número entero de 1 a 50, con la condición de que el producto de  $t$  multiplicado por la suma  $r+s$  sea inferior o igual a 100.

- En las realizaciones que presentan tanto unidades oxialquileno  $-(OC_{p'}H_{2p'})-$  como unidades oxialquileno  $-(OC_qH_{2q})-$ , con  $p'$  diferente de  $q$ , las respectivas unidades oxialquileno pueden estar dispuestas aleatoriamente, en bloques o en orden alterno.

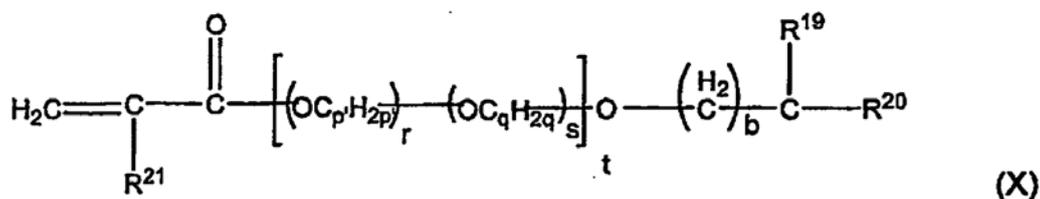
En una realización, el monómero de la presente invención corresponde a la estructura (IX):



- donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  tienen en cada caso el significado arriba definido, y  $R^{18}$  es acrílico, metacrílico, acrilamido, metacrilamido, dialilamino, alil éter, vinil éter,  $\alpha$ -alquénico, maleimido, estireno o  $\alpha$ -alquilestireno.

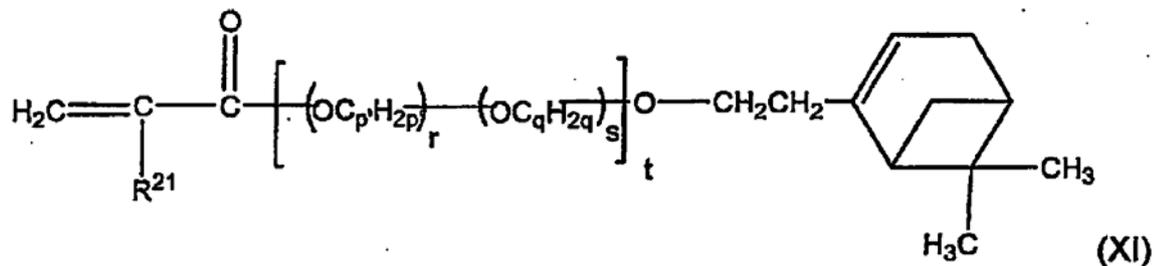
En una realización,  $R^{18}$  es acrílico o metacrílico.

En una realización, el monómero de la presente invención es un compuesto de acuerdo con la estructura (X):



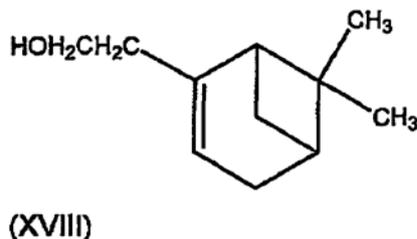
donde  $R^{21}$  es H o metilo y  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ , b, p', q, r, s y t tienen en cada caso el significado arriba descrito.

En una realización, el monómero de la presente invención corresponde a la estructura (XI):



donde  $R^{21}$  es H o metilo y p', q, r, s y t tienen en cada caso el significado arriba descrito.

- 5 Por ejemplo, un compuesto intermedio bicicloheptenilo (XVIII), conocido como "Nopol":



se produce sometiendo a reacción un  $\beta$ -pineno con formaldehído.

- 10 En una realización, un producto intermedio bicicloheptenilo se alcoxila sometiendo a reacción el producto intermedio bicicloheptenilo con uno o más compuestos óxido de alqueno, como óxido de etileno u óxido de propileno, para formar un producto intermedio bicicloheptenil poliéter. La alcoxilación se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos bien conocidos, típicamente a una temperatura entre 100 y 250°C y una presión de 1 a 4 bar, en presencia de un catalizador, como una base fuerte, una amina alifática o un ácido de Lewis, y un gas inerte, como nitrógeno o argón.

- 15 El monómero bicicloheptenil poliéter se forma después por adición de un grupo funcional polimerizable al producto intermedio bicicloheptenil poliéter, por ejemplo por esterificación bajo condiciones de reacción adecuadas del producto intermedio bicicloheptenil poliéter, por ejemplo con anhídrido metacrílico.

- 20 Alternativamente, un monómero que incluye un grupo funcional polimerizable, por ejemplo polietilenglicol monometacrilato, se puede alcoxilar para formar un monómero poliéter y el monómero alcoxilado se puede someter después a reacción con el producto intermedio de bicicloheptenil poliéter para formar el monómero bicicloheptenil poliéter.

En una realización, el polímero de la presente invención incluye del 30 al 65, más típicamente del 30 al 60, por ciento en peso de unidades monoméricas de ácido, del 35 al 70, más típicamente del 40 al 60, por ciento en peso de unidades monoméricas no iónicas, y del 1 al 15, más típicamente del 2 al 10, por ciento en peso de unidades monoméricas hidrófobas.

- 25 La presente invención proporciona una composición sensible al pH útil para modificar las propiedades reológicas de una emulsión acuosa.

En una realización, las unidades monoméricas de ácido del polímero sensible al pH se derivan de uno o más monómeros de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, por ejemplo de ácido metacrílico.

En una realización, las unidades monoméricas no iónicas del polímero sensible al pH se derivan de uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, tales como alquil o hidroxialquil ésteres de un monómero de ácido, por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo.

5 Las unidades monoméricas hidrófobas del polímero de la presente invención comprenden en cada caso un grupo sustituyente pendiente de acuerdo con la estructura (I), en la que  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  tienen en cada caso el significado arriba descrito.

10 En una realización, el polímero de la presente invención se prepara a partir de los siguientes componentes: (A) del 25 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de un monómero de ácido carboxílico ( $C_3$ - $C_8$ ) alfa,beta-etilénicamente insaturado; (B) del 30 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero copolimerizable no iónico ( $C_2$ - $C_{12}$ ) alfa,beta-etilénicamente insaturado, y (C) del 0,05 a aproximadamente el 20 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado seleccionado.

15 La eficacia de estos polímeros en emulsión líquida como espesantes sensibles al pH para muchos productos acuosos depende de las características de cada monómero. El componente A proporciona la sensibilidad al pH y el carácter hidrófobo necesarios. El componente B proporciona un esqueleto polimérico prolongado y permite el ajuste del equilibrio hidrófilo/lipófilo. El componente C proporciona un agente tensioactivo unido *in situ* para controlar la reología del sistema acuoso que contiene el espesante polimérico solubilizado. Las proporciones de los monómeros individuales pueden variar para alcanzar las propiedades óptimas en sus aplicaciones específicas.

20 El componente A consiste en al menos un monómero de ácido carboxílico ( $C_3$ - $C_8$ ) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (II):



donde cuando R es H, R' es H, alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) o  $-CH_2COOX$ ; cuando R es  $-C(O)OX$ , R' es H o  $-CH_2C(O)OX$ ; o cuando R es  $CH_3$ , R' es H; y X, si está presente, es H o alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ).

25 Los ácidos carboxílicos útiles como monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y como componente (A) incluyen los ácidos itacónico, fumárico, crotonico, acrílico, metacrílico y maleico. Un monómero de ácido carboxílico preferente es el ácido metacrílico o una mezcla de éste con uno o más ácidos carboxílicos. También son adecuados ciertos semiésteres.

El componente A está presente en una cantidad del 25 al 70, preferentemente del 25 al 60 por ciento en peso, con respecto al peso total de los monómeros de los componentes A, B y C.

30 El componente B consiste en al menos un monómero copolimerizable no iónico ( $C_2$ - $C_{12}$ ) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (III):



donde Y es H,  $CH_3$ , o Cl; Z es CN, Cl,  $-COOR'$ ,  $-C_6H_4R'$ ,  $-COOR$  o  $-HC=CH_2$ ; R es alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) o hidroxialquilo ( $C_2$ - $C_8$ ); R' es H, Cl, Br o alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ); y R" es alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ).

35 Los monómeros útiles como monómeros no iónicos etilénicamente insaturados y como componente B incluyen, de forma no limitativa, alquil ( $C_1$ - $C_8$ ) e hidroxialquil ( $C_2$ - $C_8$ ) ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros útiles incluyen acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, estireno, viniltolueno, t-butilestireno, isopropilestireno y p-cloroestireno, acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y combinaciones de los mismos. Un monómero preferente es el acrilato de etilo, solo o en combinación con estireno, acrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo o acetato de vinilo.

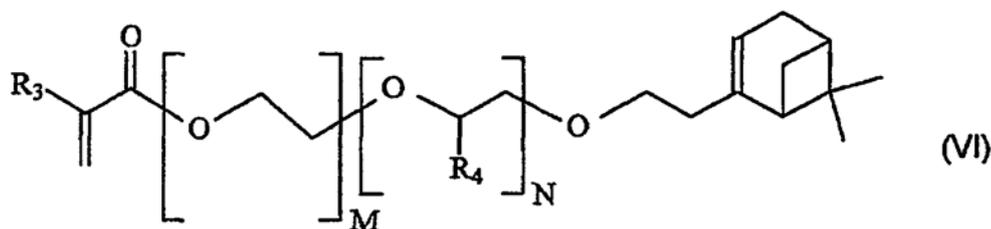
40

El componente B está presente en una cantidad del 30 al 70, preferentemente del 35 al 70, y de forma especialmente preferente del 40 al 60 por ciento en peso, con respecto al peso total de los monómeros de los componentes A, B y C. Preferentemente el equilibrio hidrófilo del producto copolimérico se puede ajustar mediante la selección apropiada del monómero insaturado no iónico.

- 5 Los ésteres ramificados correspondientes al componente B se sintetizan preferentemente a partir de alcoholes de Guerbet. Estos alcoholes tienen una estructura ramificada y presentan estabilidad de oxidación a temperaturas elevadas.

El componente C es al menos un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado representado por la estructura (VI).

La estructura (VI) es la siguiente:



- 10 donde  $R_3$  es H o  $CH_3$ ;  $R_4$  es una cadena alquilo de 1 a aproximadamente 4 carbonos; M es un número entero de 1 a aproximadamente 50 y preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40; y N es un número entero que tiene un valor igual a 0 o un número entero inferior o igual a M. En una estructura totalmente preferente,  $R_3$  y  $R_4$  son  $CH_3$ , M es igual a 25 y N es igual a 5.

- 15 El componente C está presente en una cantidad entre el 0,05 y el 20, preferentemente entre el 1 y el 15 y de forma totalmente preferente entre el 2 y el 10 por ciento en peso, con respecto al peso total de los monómeros de los componentes A, B y C.

- 20 En una realización, la composición polimérica de la presente invención tiene un contenido en sólidos de hasta el 60% en peso, más típicamente del 20 al 50% en peso, con respecto al peso combinado del polímero de la presente invención (incluyendo los componentes A, B y C) y los emulsionantes/agentes tensioactivos empleados.

- 25 En una realización, la composición polimérica de la presente invención está en forma de dispersión acuosa polimérica coloidal. Cuando la composición polimérica está en forma de dispersión acuosa polimérica coloidal, la composición se mantiene a un pH 5 o inferior con el fin de mantener la estabilidad. Más típicamente, la composición de la dispersión polimérica coloidal acuosa tiene un pH de 2 a 3. Cuando se desea espesar la composición, el pH de la composición puede aumentar a un valor superior a 5 por adición de una base para solubilizar el polímero.

- 30 El polímero y la composición polimérica de la presente invención se pueden preparar convenientemente a partir de los monómeros arriba descritos mediante técnicas de polimerización en emulsión convencionales, con un pH ácido de 5,0 o menos, utilizando iniciadores productores de radicales libres, normalmente en una cantidad del 0,01 por ciento al 3 por ciento, con respecto al peso de los monómeros. La polimerización a un pH ácido de 5,0 o inferior permite preparar directamente una dispersión coloidal acuosa con un contenido en sólidos relativamente alto sin el problema de una viscosidad excesiva.

- 35 Los iniciadores productores de radicales libres consisten típicamente en compuestos peroxígeno. Los compuestos peroxígeno útiles incluyen compuestos persulfato inorgánicos tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio; peróxidos tales como peróxido de hidrógeno; hidroperóxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de benzoílo, peróxido de acetilo, peróxido de lauroílo, ácido peracético y ácido perbenzoico (a veces activado por un agente reductor soluble en agua tal como un compuesto ferroso o bisulfito de sodio); y otros materiales o técnicas productores de radicales libres, tal como 2,2'-azobisisobutironitrilo y fuentes de radiación de alta energía.

- Opcionalmente se puede utilizar un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena representativos son tetracloruro de carbono, bromoformo; bromotriclorometano; y alquilmcaptanos de cadena larga y tioésteres, tal como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, octilmercaptano, tetradecilmercaptano, hexadecilmercaptano, tioglicolato de butilo, tioglicolato de isoctilo y tioglicolato de dodecilo. Los agentes de transferencia de cadena se pueden utilizar en cantidades de hasta 10 partes por cada 100 partes de los monómeros polimerizables.
- La composición tiene uno o más emulsionantes. Los emulsionantes útiles incluyen agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos anfóteros y agentes tensioactivos zwitteriónicos. Los agentes tensioactivos preferentes son agentes tensioactivos aniónicos. Ejemplos de emulsionantes aniónicos son alquilarilsulfonatos de metales alcalinos, alquilsulfatos de metales alcalinos y alquil ésteres sulfonados. Ejemplos específicos de estos emulsionantes conocidos son: dodecilbencenosulfonato de sodio, di-sec-butilnaftalenosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, disulfonato de disodio dodecildifenil éter, n-octadecilsulfosuccinamato disódico y dioctilsulfosuccinato de sodio. Los emulsionantes no iónicos útiles incluyen, por ejemplo, estructuras comunes basadas en óxido de polietileno o cabezas hidrófilas de oligosacáridos.
- Opcionalmente se pueden incluir otros ingredientes conocidos en la técnica de polimerización en emulsión, como agentes quelantes, agentes tampón, sales inorgánicas y agentes de ajuste del pH.
- Normalmente, la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 60°C y 90°C, pero también se pueden utilizar temperaturas superiores o inferiores. La polimerización se puede llevar a cabo por lotes, en etapas o de forma continua, con adición por lotes y/o continua de los monómeros de forma convencional.
- Los monómeros se pueden copolimerizar en las proporciones necesarias, pudiendo mezclarse físicamente los polímeros en emulsión resultantes para obtener productos con el equilibrio de propiedades deseado para aplicaciones específicas. Por ejemplo, si se desea un producto más viscoso, se puede aumentar el contenido en monómero ácido y tensioactivo. Se puede lograr una mayor flexibilidad y coalescencia con cantidades mayores de acrilato de etilo. La adición de estireno como segundo monómero vinílico no iónico aumentará a un pH más alto el ajuste necesario para disolver la emulsión en una composición de revestimiento acuosa. Cantidades menores de monómero polifuncional, tal como ácido itacónico o fumárico o isopreno para introducir un mayor contenido de ácido carboxílico o una reticulación limitada, proporcionan un control adicional de la solubilidad del polímero en emulsión después del ajuste del pH.
- Por consiguiente, variando los monómeros y sus proporciones se pueden diseñar polímeros en emulsión con propiedades óptimas para aplicaciones particulares. Mediante la copolimerización de un 40 a un 50 por ciento en peso de ácido metacrílico, de un 35 a un 50 por ciento en peso de acrilato de etilo y de un 0,05 a un 20 por ciento en peso del éster de acuerdo con las estructuras III y IV se obtienen espesantes poliméricos en emulsión líquida particularmente eficaces.
- Los productos copoliméricos de acuerdo con la presente invención preparados mediante polimerización en emulsión a pH ácido están en forma de dispersiones coloidales acuosas estables que contienen el copolímero dispersado como partículas discretas, con diámetros de partícula medios de 500 a 3.000 Å y preferentemente de 1.000 a 1.750 Å, medidos mediante dispersión de la luz. Las dispersiones que contienen partículas poliméricas inferiores a 500 Å son difíciles de estabilizar, mientras que las partículas superiores a 3.000 Å reducen la facilidad de dispersión en los productos acuosos a espesar.
- Estos copolímeros en emulsión de acuerdo con la presente invención tendrán normalmente pesos moleculares promedio en número de al menos 30.000 dalton, determinados mediante cromatografía de filtración en gel. En una realización, el polímero sensible al pH de la presente invención presenta un peso molecular promedio en número de 30.000 a 5.000.000 dalton, más típicamente de 100.000 a 2.000.000 dalton, de forma todavía más típica de 1.000.000 a aproximadamente 1.000.000 dalton. Para un espesamiento más eficaz con copolímeros que son solubles en agua cuando se neutralizan, son preferentes pesos moleculares entre 200.000 y 5.000.000 dalton. En términos de viscosidad Brookfield estándar medida en solución acuosa al 1 por ciento en forma de sal amónica a pH

9 y 25°C, para muchas aplicaciones es particularmente deseable un polímero con una viscosidad de 100 a 1.000.000 cps y preferentemente de 100 a 300.000 cps. Las dispersiones acuosas de los copolímeros contienen el 10-50 por ciento en peso de sólidos de polímero y tienen una viscosidad relativamente baja. Se pueden dosificar y mezclar fácilmente con sistemas de productos acuosos.

5 Los polímeros y las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención son sensibles al pH. A los niveles de pH bajos en los que se produce la polimerización en emulsión, es decir pH de 5 o inferior, la composición es relativamente poco espesa o no viscosa. Cuando el pH de la dispersión polimérica se neutraliza o ajusta por adición de una base a un pH de 5,5 o superior, preferentemente de 6,5 a 11, la composición se espesa considerablemente. Según aumenta la viscosidad, la composición se vuelve de semiopaca u opaca a translúcida o  
10 transparente. La viscosidad aumenta a medida que el polímero se va disolviendo parcial o completamente en la fase acuosa de la composición. La neutralización se puede producir *in situ* cuando el polímero en emulsión se mezcla con la base y se añade a la fase acuosa; o, si se desea para una aplicación dada, la neutralización se puede llevar a cabo en el momento de la mezcla con un producto acuoso. Las bases útiles incluyen, de forma no limitativa, amoníaco, aminas, hidróxido de sodio o carbonato de potasio.

15 Además de la polimerización en emulsión, también se pueden preparar polímeros de acuerdo con la invención utilizando técnicas conocidas de polimerización en solución. Los monómeros se pueden disolver en un disolvente apropiado, tal como tolueno, xileno, tetrahidrofurano o mezclas de éstos. La polimerización se puede realizar en el tiempo y a la temperatura necesaria, por ejemplo de 60 a 80°C y durante 2 a 24 horas. El producto se puede obtener mediante las técnicas habituales, incluyendo la separación del disolvente.

20 Los polímeros y las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención son útiles como espesantes solubles en agua para una gran variedad de aplicaciones, desde cosméticos hasta fluidos de perforación para yacimientos petrolíferos, pero son particularmente útiles para pinturas y revestimientos acuosos. Los polímeros polimerizados en solución se pueden utilizar en sistemas de disolventes o se pueden emulsionar mediante técnicas conocidas para su uso en sistemas acuosos. Otros usos incluyen látex y detergentes. Las composiciones  
25 cosméticas útiles incluirán típicamente un vehículo acuoso, un pigmento y/o cosmético activo, un polímero en emulsión HASE y adyuvantes opcionales. Los detergentes y productos de limpieza útiles incluirán típicamente un vehículo acuoso, un polímero en emulsión HASE y adyuvantes opcionales. Los fluidos de perforación de yacimientos petrolíferos incluirán típicamente un vehículo acuoso, un polímero en emulsión HASE como espesante/modificador de viscosidad y adyuvantes opcionales. Los fluidos de perforación de yacimientos petrolíferos se inyectan en la  
30 formación del yacimiento petrolífero. Los revestimientos de látex útiles incluirán típicamente un vehículo acuoso, un polímero en emulsión HASE y adyuvantes opcionales.

Los polímeros en emulsión HASE de acuerdo con la presente invención tal como se describen aquí son particularmente útiles como espesantes para una gran variedad de composiciones acuosas. Estas composiciones incluyen salmueras, suspensiones espesas y dispersiones coloidales de materiales orgánicos o inorgánicos  
35 insolubles en agua, como caucho natural, látex sintético o artificial. Los polímeros en emulsión de la invención son especialmente útiles en áreas que requieren un espesamiento a valores de pH neutros, como en el caso de los cosméticos.

En una realización, la composición acuosa que comprende el polímero sensible al pH de la presente invención presenta propiedades viscoelásticas a valores pH de neutros a alcalinos, típicamente a valores pH mayores o  
40 iguales a 5, más típicamente mayores o iguales a 5,5, de forma todavía más típica de 6 a 9.

Los látex sintéticos adoptan la forma de dispersiones/suspensiones acuosas de partículas de polímeros de látex. Los látex sintéticos incluyen dispersiones coloidales acuosas de polímeros insolubles en agua preparados mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos típicos de estos látex sintéticos son copolímeros en emulsión de compuestos monoetilénicamente insaturados, como estireno, metacrilato  
45 de metilo, acrilonitrilo, con una diolefina conjugada, como butadieno o isopreno; copolímeros de estireno, ésteres acrílicos y metacrílicos, copolímeros de haluro de vinilo, haluro de vinilideno, acetato de vinilo y similares. Muchos otros monómeros etilénicamente insaturados o combinaciones de los mismos se pueden polimerizar en emulsión

para formar látex sintéticos. Estos látex se emplean normalmente en pinturas (pinturas de látex) y revestimientos. La composición de la presente invención se puede añadir al látex para modificar/aumentar la viscosidad.

5 Los espesantes poliméricos de esta invención resultan ventajosos para su uso con las composiciones acuosas tal como se describen más arriba y con composiciones que contienen dichos materiales, en especial composiciones de revestimiento de variados tipos. Si así se desea, se pueden utilizar mezclas o combinaciones de dos o más espesantes. Evidentemente, los polímeros de látex utilizados en composiciones de revestimiento preferentemente son filmógenos a temperaturas de 25°C o inferiores, de forma inherente o mediante el uso de plastificantes. Estas composiciones de revestimiento incluyen pinturas acuosas de consumo o industriales; aprestos, adhesivos y otros revestimientos para papel, cartón, textiles.

10 Las pinturas y revestimientos de látex pueden contener diversos adyuvantes, como pigmentos, materiales de carga y extendedores. Los pigmentos útiles incluyen, de forma no limitativa, dióxido de titanio, mica y óxidos de hierro. Los materiales de carga y extendedores útiles incluyen, de forma no limitativa, sulfato de bario, carbonato de calcio, arcillas, talco y sílice. Las composiciones de la presente invención aquí descritas son compatibles con la mayoría de los sistemas de pintura de látex y proporcionan un espesamiento altamente efectivo y eficiente.

15 Las composiciones poliméricas de la presente invención se pueden añadir a sistemas de productos acuosos en un amplia rango de cantidad, dependiendo de las propiedades deseadas para el sistema y de las aplicaciones de uso final. En las pinturas de látex, la composición se añade de modo que el polímero en emulsión (HASE) de acuerdo con la invención está presente en una cantidad del 0,05 al 5,0 por ciento en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0 por ciento en peso, con respecto al peso total de la pintura de látex incluyendo todos sus componentes, como agua,  
20 polímero HASE, polímero de látex, pigmento y adyuvantes eventuales.

En la formulación de látex y pinturas/revestimientos de látex, las propiedades físicas que se pueden tener en cuenta incluyen, de forma no limitativa, la viscosidad frente a la velocidad de cizalladura, la facilidad de aplicación sobre una superficie, la capacidad de extensión y el comportamiento pseudoplástico.

25 El polímero sensible al pH de la presente invención es adecuado para la preparación de productos de cuidado personal (cosméticos, artículos de tocador, productos de salud y belleza, cosmeceúticos) y productos sanitarios tópicos, incluyendo, sin limitación, productos para el cuidado del cabello, como champús (incluyendo champús de combinación, como los champús suavizantes "dos en uno"); para el aclarado después del champú; fijadores y gominas, incluyendo materiales auxiliares de fijación, como geles y espumas, agentes auxiliares de cepillado, como cremas, acondicionadores, permanentes, productos de alisado, productos suavizantes para el cabello; productos  
30 para el cuidado de la piel (facial, cuerpo, manos, cuero cabelludo y pies), como cremas, lociones, suavizantes y productos de limpieza; productos antiacné; productos antienvjecimiento (exfoliante, queratolítico, anticelulítico, antiarrugas); protectores para la piel como protectores solares, bloqueadores solares, cremas barrera, aceites, siliconas; productos de coloración de la piel (blanqueadores, aclaradores, acelerantes del bronceado sin sol); colorantes para el cabello (tintes, enjuagues de color, iluminadores, blanqueadores); colorantes para la piel  
35 pigmentados (maquillajes faciales y corporales, cremas base, rímel, colorete, productos labiales); productos para el baño y la ducha (productos de limpieza corporales, jabones corporales, gel de ducha, jabón líquido, barras de jabón, barras de detergente sintético, aceite de baño líquido suavizante, espuma de baño, polvos de baño); productos para el cuidado de las uñas (esmaltes, quitaesmaltes, fortalecedores, alargadores, endurecedores, quitacutículas, ablandadores); y cualquier composición acuosa ácida o básica en la que se pueda incorporar una cantidad efectiva  
40 del polímero asociativo para lograr un efecto físico o químico, beneficioso o deseable, durante el almacenamiento y/o la utilización.

En una realización, la presente invención se refiere a una composición para el cuidado personal que incluye agua, uno o más agentes tensioactivos y un polímero sensible al pH de acuerdo con la presente invención.

45 En una realización, la composición para el cuidado personal comprende, con respecto a 100 partes en peso ("pep") de la composición para el cuidado personal, de 10 a 80 pep, más típicamente de 20 a 70 pep, de agua; de 1 a

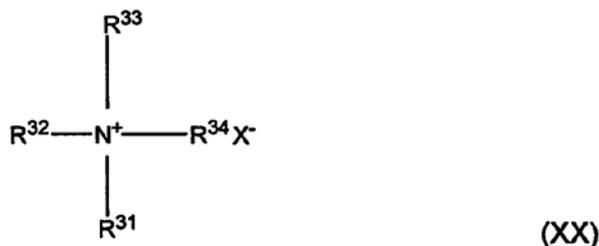
aproximadamente 50 pep de uno o más agentes tensioactivos; y de 0,05 a 20 pep del polímero sensible al pH de la presente invención.

Los agentes tensioactivos adecuados incluyen agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos catiónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos zwitteriónicos y mezclas de los mismos.

- 5 Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados son compuestos conocidos e incluyen, por ejemplo, sulfonatos de alquilbenceno lineales, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de alquil éster, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilalcoxilo, sulfonatos de alquilo, carboxilatos de alquilalcoxilo, sulfatos de alquilo alcoxilados, monoalquilfosfatos, dialquilfosfatos, sarcosinatos, isetionatos y tauratos, y también mezclas de los mismos, por ejemplo lauril-sulfato de amonio, laureth-sulfato de amonio, laureth-sulfato de trietanolamina, lauril-sulfato de monoetanolamina, laureth-sulfato de monoetanolamina, lauril-sulfato de dietanolamina, laureth-sulfato de dietanolamina, monogliceril-lauril-sulfato de sodio, lauril-sulfato de sodio, laureth-sulfato de sodio, lauril-sulfato de potasio, laureth-sulfato de potasio, trideceth-sulfato de sodio, tridecil-sulfato de sodio, trideceth-sulfato de amonio, tridecil-sulfato de amonio, cocoíl-isetionato de sodio, laureth-sulfosuccinato de disodio, metiloleoil-aurato de sodio, laureth-carboxilato de sodio, trideceth-carboxilato de sodio, monoalquil-fosfato de sodio, dialquil-fosfato de sodio, lauril-sarcosinato de sodio, lauroíl-sarcosina, sarcosinato de cocoílo, cocilsulfato de amonio, cocilsulfato de sodio, cocilsulfato de potasio, cocilsulfato de monoetanolamina, tridecilbenceno-sulfonato de sodio, dodecilbenceno-sulfonato de sodio y mezclas de los mismos.

El contraión catiónico del agente tensioactivo aniónico consiste típicamente en un catión sodio, pero alternativamente puede ser un catión potasio, litio, calcio, magnesio, amonio o un catión alquilamonio de hasta 6 átomos de carbono alifático, como un catión anisopropilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio o trietanolamonio. En general, las sales de amonio y etanolamonio son más solubles que las sales sódicas. También se pueden utilizar mezclas de los cationes arriba mencionados.

Los agentes tensioactivos catiónicos adecuados son compuestos conocidos e incluyen, por ejemplo, agentes tensioactivos monocatiónicos de acuerdo con la siguiente estructura (XX):



- 25 donde  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  y  $R^{34}$  son, independientemente, hidrógeno o un grupo orgánico, con la condición de que al menos uno de  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  y  $R^{34}$  no sea hidrógeno; y  $X^-$  es un anión;

y también mezclas de estos compuestos.

- 30 Cuando uno a tres de los grupos  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  y  $R^{34}$  son hidrógeno en cada caso, el compuesto se puede considerar como una sal de amina. Algunos ejemplos de sales amínicas catiónicas incluyen oleil/estearil-amina polietoxilada (2), amina de sebo etoxilada, cocoalquilamina, oleilamina y alquilamina de sebo.

- 35 Para los compuestos amónicos cuaternarios (denominados en general quats),  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  y  $R^{34}$  pueden ser grupos orgánicos iguales o diferentes, pero no pueden ser hidrógeno. En una realización,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  y  $R^{34}$  son en cada caso grupos hidrocarburo ( $C_8$ - $C_{24}$ ) ramificados o lineales, que pueden comprender funcionalidades adicionales, por ejemplo ácidos grasos o derivados de los mismos, incluyendo ésteres de ácidos grasos y ácidos grasos con grupos alcoxilados; grupos alquilamido; anillos aromáticos; anillos heterocíclicos; grupos fosfato; grupos epoxi; y grupos hidroxilo. El átomo de nitrógeno también puede formar parte de un sistema de anillo heterocíclico o aromático, por ejemplo etosulfato de cetetilmorfolinio o cloruro de esteapirio.

Ejemplos de compuestos amónicos cuaternarios de tipo derivado de monoalquilamina incluyen: bromuro de cetiltrimetil-amonio (también conocido como CETAB o bromuro de cetrimonio), cloruro de cetiltrimetil-amonio (también conocido como cloruro de cetrimonio), bromuro de miristiltrimetil-amonio (también conocido como bromuro de mirtimonio o Quaternium-13), cloruro de estearil-dimetilbencil-amonio (también conocido como cloruro de estearalconio), cloruro de oleil-dimetilbencil-amonio (también conocido como cloruro de olealconio), metosulfato de lauril/miristil-trimetil-amonio (también conocido como metosulfato de cocotrimonio), dihidrogenofosfato de cetildimetil-2-hidroxiethyl-amonio (también conocido como fosfato de hidroxietilcetildimonio), cloruro de babsuamidopropilalconio, cloruro de cocotrimonio, cloruro de diestearildimonio, cloruro de amidopropalalconio de germen de trigo, metosulfato de estearil-octildimonio, cloruro de isoestearaminopropalalconio, cloruro de dihidroxipropil-PEG-5 linoleaminio, cloruro de PEG-2 estearimonio, Quaternium 18, Quaternium 80, Quaternium 82, Quaternium 84, cloruro de behentrimonio, cloruro de dicetil-dimonio, metosulfato de behentrimonio, cloruro de sebotrimonio y etosulfato de behenamidopropil-etil-dimonio.

Ejemplos de compuestos amónicos cuaternarios de tipo derivado de dialquilamina incluyen, por ejemplo, cloruro de diestearildimonio, cloruro de dicetil-dimonio, metosulfato de estearil-octildimonio, metosulfato de palmoiletil-hidroxiethylmonio dihidrogenado, metosulfato de dipalmitoiletil-hidroxiethylmonio, metosulfato de dioleiletil-hidroxiethylmonio, cloruro de hidroxipropil-bis-estearil-dimonio y mezclas de los mismos.

Los compuestos amónicos cuaternarios de tipo derivado imidazolina incluyen, por ejemplo, cloruro de isoestearil-bencilimidonio, cloruro de cocoil-bencil-hidroxiethyl-imidazolinio, PG cloruro-fosfato de cocoil-hidroxiethylimidazolinio, Quaternium 32 y cloruro de estearil-hidroxiethylimidonio, así como mezclas de los mismos.

Los agentes tensioactivos catiónicos típicos comprenden derivados dialquilo tales como cloruro de dicetil-dimonio y cloruro de diestearildimonio; agentes tensioactivos catiónicos ramificados y/o insaturados, como cloruro de isoestearilaminopropalalconio o cloruro de olealconio; agentes tensioactivos catiónicos de cadena larga, como cloruro de estearalconio y cloruro de behentrimonio; y mezclas de los mismos.

Los contraiones aniónicos adecuados para el agente tensioactivo catiónico incluyen, por ejemplo, aniones cloruro, bromuro, metosulfato, etosulfato, lactato, sacarinato, acetato y fosfato.

Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados son compuestos conocidos e incluyen óxidos amínicos, alcoholes grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y alcanolamidas. Los óxidos amínicos adecuados comprenden óxidos de alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)dimetilo saturados o insaturados, de cadena ramificada o lineal, u óxidos de alquil-amidopropil-amina, por ejemplo óxido de lauramina, óxido de cocamina, óxido de esteramina, óxido de esteramidopropilamina, óxido de palmitamidopropilamina, óxido de decilamina y mezclas de los mismos. Los alcoholes grasos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>) saturados o insaturados, de cadena ramificada o lineal, más típicamente alcoholes(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) saturados o insaturados, de cadena ramificada o lineal, por ejemplo alcohol decílico, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleico, alcohol linoleico y alcohol linolénico y mezclas de los mismos. Los alcoholes alcoxilados adecuados incluyen derivados alcoxilados, típicamente etoxilados, de alcoholes(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>) saturados o insaturados, de cadena ramificada o lineal, más típicamente alcoholes(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) saturados o insaturados, de cadena ramificada o lineal, que pueden incluir, de promedio, de 1 a 22 unidades alcoxilo por molécula de alcohol alcoxilado, por ejemplo alcohol láurico etoxilado con un promedio de 5 unidades de óxido de etileno por molécula. También se pueden utilizar mezclas de estos alcoholes alcoxilados. Los ácidos grasos adecuados incluyen ácidos carboxílicos(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>) saturados o insaturados, más típicamente ácidos carboxílicos(C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>) saturados o insaturados, por ejemplo los ácidos láurico, oleico, esteárico, mirístico, ceteárico, isoesteárico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eláidico, araquidónico, miristoleico y palmitoleico, y también versiones neutralizadas de los mismos. Los ésteres de ácido graso adecuados incluyen ésteres de ácidos carboxílicos(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>) saturados o insaturados, más típicamente ácidos carboxílicos (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>) saturados o insaturados, por ejemplo isoestearato de propilenglicol, oleato de propilenglicol, isoestearato de glicerilo y oleato de glicerilo y mezclas de los mismos. Las alcanolamidas adecuadas incluyen alcanolamidas ácidas alifáticas, como cocamida MEA (coco monoetanolamida) y cocamida MIPA (coco monoisopropanolamida), así como alcanolamidas alcoxiladas y mezclas de los mismos.

Los agentes tensioactivos anfóteros adecuados son compuestos conocidos e incluyen, por ejemplo, derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas donde el grupo alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contiene entre aproximadamente 8 y aproximadamente 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, así como mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de agentes tensioactivos anfóteros adecuados incluyen sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, amonio o amonio sustituido de anfocarboxiglicinatos de alquilo y anfocarboxipropionatos de alquilo, anfodipropionatos de alquilo, anfodiacetatos de alquilo, anfoglicinatos de alquilo y anfopropionatos de alquilo, y también iminopropionatos de alquilo, iminodipropionatos de alquilo y anfopropilsulfonatos de alquilo, por ejemplo cocoanfoacetato, cocoanfopropionato, cocoanfodiacetato, lauroanfoacetato, lauroanfodiacetato, lauroanfodipropionato, lauroanfodiacetato, cocoanfopropilsulfonato caproanfodiacetato, caproanfoacetato, caproanfodipropionato y estearoanfoacetato.

En una realización, el agente tensioactivo comprende lauroanfoacetato de sodio, lauroanfopropionato de sodio, lauroanfodiacetato de disodio, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfodiacetato de disodio o una mezcla de los mismos.

Agentes tensioactivos zwitteriónicos adecuados son compuestos conocidos. Cualquier agente tensioactivo zwitteriónico que sea aceptable para la aplicación de uso final prevista y que sea químicamente estable al pH requerido de la formulación es adecuado como componente tensioactivo zwitteriónico opcional de la composición de la presente invención, incluyendo, por ejemplo, aquellos que se pueden describir en líneas generales como derivados de compuestos cuaternarios alifáticos de amonio, fosfonio y sulfonio donde los grupos alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contiene entre aproximadamente 8 y aproximadamente 24 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico tal como carboxilo, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Ejemplos específicos de agentes tensioactivos zwitteriónicos adecuados incluyen alquilbetaínas tales como cocodimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-alfa-carboxietil-betaína, cetil-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-bis(2-hidroxietyl)carboximetil-betaína, estearil-bis(2-hidroxiethyl)carboximetil-betaína, oleil-dimetil-gamma-carboxipropil-betaína y lauril-bis(2-hidroxiethyl)-alfa-carboxietil-betaína, amidopropilbetaínas y alquilsultaínas tales como cocodimetil-sulfopropil-betaína, estearildimetil-sulfopropil-betaína, lauril-dimetil-sulfoetil-betaína, lauril-bis(2-hidroxiethyl)sulfopropil-betaína y alquilamidopropilhidroxi-sultaínas.

En una realización, la composición de cuidado personal comprende además un electrolito, típicamente en una cantidad de hasta aproximadamente 20 pep por 100 pep de la composición de cuidado personal. Los electrolitos adecuados son compuestos conocidos e incluyen sales de aniones polivalentes, como pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio y citrato de sodio o potasio; sales de cationes polivalentes, incluyendo sales de metales alcalinotérreos, como cloruro de calcio y bromuro de calcio, y también haluros de zinc, cloruro de bario y nitrato de calcio, sales de cationes monovalentes con aniones monovalentes, incluyendo haluros de metales alcalinos o de amonio, como cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de amonio, nitratos de metales alcalinos o de amonio, y polielectrolitos, como poliacrilatos, polimaleato o policarboxilatos no coronados, sulfonatos de lignina o copolímeros de naftalenosulfonato-formaldehído.

En una realización, la composición de cuidado personal incluye agua, un agente tensioactivo aniónico, un agente de estructuración para el agente tensioactivo aniónico y un polímero sensible al pH de acuerdo con la presente invención, y presenta una o más fases de agente tensioactivo laminares. Las "fases de agente tensioactivo laminares" son fases que comprenden una o más capas dobles de agente tensioactivo, típicamente múltiples capas dobles de agente tensioactivo separadas por medios líquido. Las fases laminares incluyen fases de esferulita y la forma típica de la fase G de cristal líquido, así como mezclas de las mismas. Las "fases G", que a veces se denominan "fases  $L_{\alpha}$ " en la literatura, son típicamente productos colables, no newtonianos, anisotrópicos que tienen un aspecto turbio y presentan un aspecto "nuboso" característico al fluir. Las fases laminares se pueden producir en varias formas diferentes, incluyendo dominios de láminas paralelas, que constituyen la mayor parte de las fases G típicas arriba descritas, y esferulitas formadas por una serie de cáscaras esféricas concéntricas, cada una de ellas consistente en una capa doble de agente tensioactivo. En esta especificación, el concepto "fase G" se reservará para las composiciones que son, al menos en parte, del primer tipo. Las esferulitas tienen típicamente un diámetro

entre 0,1 y 50 micras y, por tanto, se diferencian fundamentalmente de las micelas. La morfología de fases de agente tensioactivo de la composición de agente tensioactivo estructurado se observa, por ejemplo, utilizando un microscopio óptico bajo luz de polarización cruzada con un aumento de aproximadamente 40X.

5 En una realización, la composición de cuidado personal de la presente invención presenta propiedades de agente tensioactivo estructurado, es decir, viscosidad con comportamiento pseudoplástico y capacidad para suspender componentes insolubles o parcialmente solubles en agua.

10 Tal como se utiliza aquí en relación con la viscosidad, la expresión "comportamiento pseudoplástico" significa que la viscosidad disminuye cuando aumenta la velocidad de cizalladura. El comportamiento pseudoplástico se puede caracterizar como un comportamiento "no newtoniano", ya que se diferencia del comportamiento de un fluido newtoniano clásico, por ejemplo del agua, donde la viscosidad no depende de la velocidad de cizalladura.

15 Tal como se utiliza aquí en relación con un componente de una composición acuosa, la expresión "componentes insolubles o parcialmente solubles en agua" significa que el componente está presente en la composición acuosa en una concentración mayor que el límite de solubilidad del componente, de modo que, en caso de un componente insoluble en agua, el componente se mantiene esencialmente no disuelto en la composición acuosa y, en caso de un componente parcialmente soluble en agua, al menos una parte de dicho componente se mantiene no disuelta en la composición acuosa.

20 Tal como se utiliza aquí, la caracterización de una composición acuosa como "capaz de suspender" o "que puede suspender" componentes insolubles o parcialmente insolubles en agua significa que la composición resiste esencialmente la flotación de dichos componentes en la composición o el hundimiento de dichos componentes en la composición, de tal modo que los componentes parecen flotar de forma neutra en dicha composición y se mantienen al menos esencialmente suspendidos en la composición bajo las condiciones previstas de procesamiento, almacenamiento y uso de la composición acuosa.

25 En una realización, la composición de cuidado personal de la presente invención comprende, con respecto a 100 pep de la composición, de 5 a 40 pep, más típicamente de 10 a 30 pep y de forma todavía más típica de 15 a 25 pep, del agente tensioactivo aniónico, y de 0,1 a 25 pep, más típicamente de 0,5 a 10 pep, de un agente de estructuración.

En una realización, el pH de la composición de cuidado personal que contiene fases laminares oscila entre 5,0 y 7,0, más típicamente entre 5,5 y 6,5.

30 Los agentes tensioactivos aniónicos adecuados incluyen los arriba descritos. En una realización de la composición de cuidado personal que contiene fases laminares, el agente tensioactivo aniónico comprende uno o más agentes tensioactivos aniónicos ramificados y/o insaturados. Los agentes tensioactivos aniónicos ramificados adecuados incluyen, por ejemplo, trideceth-sulfato de sodio, tridecilsulfato de sodio, trideceth-sulfato de amonio y tridecilsulfato de amonio.

35 Los agentes de estructuración adecuados incluyen agentes tensioactivos catiónicos, agentes tensioactivos anfóteros, alcoholes grasos, alcoholes alcoxilados, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcanolamidas, óxidos amínicos y electrolitos, así como mezclas de los mismos. Una cantidad eficaz de dicho agente de estructuración es una cantidad que promueva y/o no interfiera en la formación de una fase de agente tensioactivo laminar. Más arriba se describen agentes tensioactivos catiónicos adecuados, agentes tensioactivos anfóteros, alcoholes grasos, alcoholes grasos alcoxilados, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcanolamidas, óxidos amínicos y electrolitos.

40 Típicamente, cuanto mayor es la cantidad de agente tensioactivo presente en relación con su solubilidad, menor es la cantidad de electrolito que puede ser necesaria para formar una estructura capaz de soportar materiales sólidos y/o provocar la floculación del agente tensioactivo estructurado. En una realización, la composición contiene una cantidad suficiente de un electrolito para promover la formación de fases de agente tensioactivo laminares.

5 En una realización, la composición de cuidado personal de la presente invención comprende además, típicamente en una cantidad de más de 0 pep a 50 pep, más típicamente de 1 a 30 pep, por 100 pep de la composición de cuidado personal, uno o más "agentes beneficiosos", es decir, materiales que proporcionan un beneficio para el cuidado personal, como hidratación o efecto suavizante, al usuario de la composición, por ejemplo emolientes, hidratantes, suavizantes, polímeros, vitaminas, abrasivos, absorbentes UV, agentes antimicrobianos, agentes anticaspa, fragancias, y/o aditivos de modificación del aspecto, por ejemplo partículas de color o reflectantes, que se pueden encontrar en forma de sólido, líquido o gas y pueden ser insolubles o sólo parcialmente solubles en la composición de cuidado personal. También se pueden utilizar mezclas de tales agentes beneficiosos.

10 En una realización, la composición de cuidado personal es una composición para dar estilo al cabello. Las composiciones para dar estilo al cabello adecuadas se pueden presentar en forma de gel, espuma o pulverizador y se puede aplicar sobre el cabello y/o la piel, por ejemplo con la mano o por pulverización, según sea apropiado en función de la forma de la composición.

15 En una realización, la composición de cuidado personal es un gel de estilo para el cabello que comprende un polímero que otorga estilo al cabello, un polímero sensible al pH de la presente invención y un vehículo como agua, un alcohol(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o una mezcla de los mismos.

20 Los polímeros de dar estilo al cabello adecuados comprenden típicamente múltiples sitios catiónicos por molécula e incluyen, por ejemplo, polyquaternium-11, polyquaternium-4, polyquaternium-7, polyquaternium-16, polyquaternium-28, polyquaternium-44, polyquaternium-46, polyquaternium-55, polyquaternium-68 y polyquaternium-88. Estos polímeros de dar estilo al cabello adecuados también incluyen, de forma no limitativa, copolímeros de polivinilpirrolidona, acetato de vinilo, policaprolactama, ácido metiléter maleico, acrilamidas, octilacrilamida, butilaminoetilo, ácido crotonico, metacrilato de dimetilaminopropilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, y mezclas de los mismos.

25 Tal como se utiliza aquí, el término "espuma" significa una composición que está en forma espuma en el momento de la aplicación. En una realización, la composición de cuidado personal consiste en una espuma de modelado del cabello envasada en un recipiente a presión y comprende un polímero de modelado del cabello, un polímero sensible al pH de la presente invención, un vehículo, como agua, un alcohol(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), y un propelente adecuado para espumar la composición cuando ésta se extrae del recipiente. Los propelentes adecuados son gases licuables, por ejemplo propano, butano, isobutano, nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nitroso, 1,2-difluoroetano.

30 En una realización, la composición de cuidado personal consiste en una composición en laca para el cabello adecuada para la aplicación en *spray* desde un recipiente equipado con un pulverizador mecánico, que comprende un polímero de moldeado del cabello, un polímero sensible al pH de la presente invención y un vehículo, como agua, un alcohol(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o una mezcla de los mismos.

35 En una realización, la composición de cuidado personal consiste en una composición de laca en aerosol para el cabello adecuada para la aplicación por pulverización desde un recipiente a presión, que comprende un polímero de moldeado del cabello, un vehículo, típicamente un alcohol(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o una isoparafina(C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>), un polímero sensible al pH de la presente invención y un propelente adecuado para suministrar al cabello la composición de laca para el cabello en aerosol. Los propelentes adecuados son los arriba descritos en relación con la realización de la composición de cuidado personal de la presente invención en forma de una espuma de moldeado del cabello.

40 El gel, espuma o laca de moldeado del cabello pueden comprender adicionalmente en cada caso, de forma opcional, uno o más emolientes, agentes suavizantes, intensificadores de brillo, fracciones sensibles a la humedad y el calor, o mezclas de los mismos. Los emolientes adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de ricino PEG-40, glicerol, propilenglicol, butilenglicol. Los agentes suavizantes y de brillo adecuados incluyen, por ejemplo, proteínas cuaternizadas y/o hidrolizadas de miel, soja, trigo, guar o maíz, alcohol cetílico, alcohol estearílico, cetareth-20, palmitato de isopropilo, ciclopentasiloxano, ciclometicona, trimetilsililaminodimeticona, feniltrimeticona, dimeticona etoxilada/propilada, dimeticonol, pantenol, acetato de tocoferol, tocoferol, cloruro de cetrimonio, queratina capilar y aminoácidos de seda, y ceras etoxiladas/propoxiladas de origen frutal y vegetal.

45

La composición de cuidado personal de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente, de forma opcional, uno o más adyuvantes, por ejemplo conservantes tales como alcohol bencílico, metilparabeno, propilparabeno e imidazolidinilurea; agentes de ajuste del pH como ácido cítrico, ácido succínico, ácido fosfórico, hidróxido de sodio, carbonato de sodio; pigmentos y agentes secuestrantes como etilenodiamina-tetraacetato-disodio.

5

En general, las composiciones de cuidado personal pueden comprender opcionalmente, con respecto a 100 pep de la composición de cuidado personal e independientemente para cada uno de estos adyuvantes, de 0 a 10 pep, típicamente de 0,5 pep a 5,0 pep, de dichos adyuvantes opcionales, dependiendo de las propiedades deseadas para la composición de cuidado personal.

10 El polímero sensible al pH de la presente solicitud es útil como componente en composiciones fluidas acuosas utilizadas en aplicaciones de yacimientos petrolíferos.

En una realización, una composición fluida acuosa de la presente invención comprende agua y un polímero sensible al pH de la presente invención, típicamente de 0,05 a 40 pep, más típicamente de 0,1 pep a 20 pep, de forma todavía más típica de 1 a 10 pep, del polímero sensible al pH por 100 pep de la composición, siendo el pH de la composición mayor o igual a 6, más típicamente de 6 a 10.

15

En una realización, la composición fluida acuosa comprende además una o más sales. La sal se puede añadir intencionadamente como componente a la composición o puede estar presente en una formación geológica y disolverse en la composición cuando ésta entra en contacto con dicha formación.

20 En una realización, la composición fluida acuosa de la presente invención se utiliza en un método para manipular partículas de detritos, típicamente partículas minerales, generadas durante la excavación, por ejemplo durante la excavación, taladrado, perforación, voladura, dragado o tunelización, de una formación geológica en el curso de la construcción de una estructura, por ejemplo de una carretera, puente, edificio, mina o túnel, o durante la perforación de un pozo de petróleo y/o gas. En general, las partículas tienen un tamaño que oscila desde un polvo fino hasta grava gruesa, por ejemplo polvo, arena y grava. Las partículas de detritos se mezclan con la composición fluida acuosa para formar una dispersión acuosa de partículas y la dispersión acuosa de partículas se transporta del modo necesario, por ejemplo bombeando la dispersión a través de un conducto. Estas dispersiones de partículas contienen típicamente, con respecto a 100 pep del componente líquido de la dispersión, de 90 pep a 99,9 pep de agua, de 0,1 pep a 10 pep de polímero sensible al pH y de 5 pep a 150 pep de partículas minerales. El método de manipulación de partículas es útil en aplicaciones conocidas de manipulación de partículas, por ejemplo para transportar y disponer residuos de procesamiento mineral en cuevas subterráneas, para rellenar pozos abiertos o canteras, para disponer arcilla u otros revestimientos en reserva o almacenamiento, para extinguir y/o contener incendios en minas de carbón mediante el despliegue subterráneo de cantidades de sólidos para aislar el fuego de las fuentes de oxígeno, y para rellenar con sólidos cavidades previamente excavadas con el fin de evitar el hundimiento de la superficie.

25

30

35 En una realización, la composición fluida acuosa de la presente invención se utiliza como fluido de fractura en un método para fracturar hidráulicamente una formación geológica para estimular la producción de fluidos, como petróleo y/o gas natural, en la formación. El fluido de fractura se inyecta a través de un pozo y contra una superficie de la formación a una presión y un caudal al menos suficiente para iniciar y/o aumentar una o más fracturas en la formación. Típicamente, el fluido de fractura comprende además un agente de sostén dispersado en el mismo. Los agentes de sostén adecuados son partículas inorgánicas, como arena, partículas de bauxita o perlas de vidrio, y típicamente oscilan entre 20 y 40 *mesh*. Estas composiciones de fluido de fractura contienen típicamente, con respecto a 100 pep del componente líquido de la composición, de 90 pep a 100 pep de agua, de 0,1 pep a 10 pep de polímero sensible al pH y de 10 pep a 150 pep de agente de sostén. Las partículas de agente de sostén son transportadas hasta las fracturas de la formación geológica por la corriente de fluido de fractura a presión e impiden que las fracturas se vuelvan a cerrar cuando se interrumpe la corriente de fluido de fractura. Las fracturas rellenas de agente de sostén proporcionan canales permeables a través de los cuales pueden fluir los fluidos de la formación

40

45

hasta el pozo para después ser extraídos de éste. Los fluidos de fractura hidráulica están sometidos a altas temperaturas y velocidades de cizalladura.

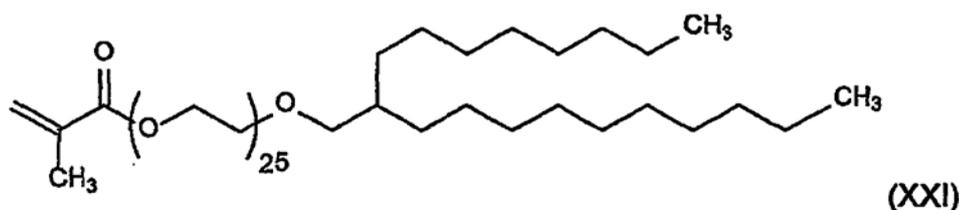
Otro aspecto nuevo de la presente invención son los compuestos, es decir, monómeros, correspondientes a las estructuras III y V. Cuando los polímeros HASE de acuerdo con la presente invención tal como se describe más arriba tienen los compuestos, los compuestos también se pueden polimerizar o copolimerizar con otros monómeros, incluyendo los arriba descritos, para formar otros polímeros y copolímeros diferentes. Los diferentes polímeros y copolímeros se pueden obtener mediante polimerización o copolimerización del modo arriba descrito en relación con los polímeros HASE.

Esta (co)polimerización también se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos o en diferentes disolventes. Los especialistas en la técnica conocen bien el alcance de los métodos y disolventes.

Posteriormente se explica un ejemplo de la presente invención. A no ser que se indique de otra manera, todas las partes, porcentajes y proporciones son en peso.

### Ejemplo 1 - Síntesis de monómeros

El monómero del Ejemplo Comparativo 1A, de acuerdo con la estructura (XXI), que se denomina "ODD":



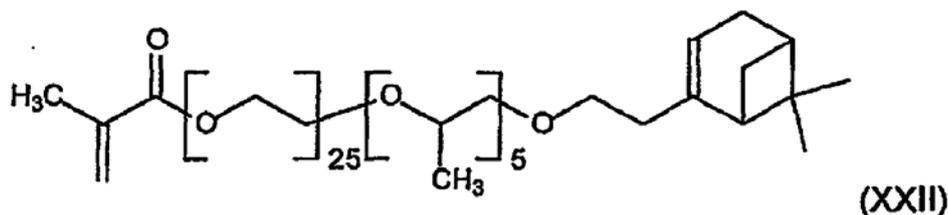
15

se prepara de la siguiente manera:

En un matraz de vidrio de 500 ml de 5 bocas y fondo redondo, equipado con agitador de palas PTFE, sensor de temperatura, línea de purga de aire comprimido seco y condensador refrigerado por agua, se introduce etoxilato de 2-octil-1-dodecanol (25 mol de óxido de etileno por mol, 214 g = 0,15 mol). El etoxilato líquido se calienta a 69°C, se agita y después se añade MEHQ (0,35 g = 0,0027 mol). A través del líquido se pasa una purga de aire seco a aproximadamente 20 ml·min<sup>-1</sup> y cinco minutos después se añade anhídrido metacrílico (46,7 g = 0,303 mol). La temperatura se estabiliza y se mantiene entre 70 y 73°C durante cinco horas, después el líquido se enfría a 40°C. Se añade ácido metacrílico (35,0 g = 0,407 mol) y agua (67,0 g = 3,72 mol) y se descarga el producto líquido.

20

El monómero del Ejemplo 1B, de acuerdo con la estructura (XXII), que se denomina "NOPOL":



25

se prepara de la siguiente manera:

En un matraz de vidrio de 500 ml de 5 bocas y fondo redondo, equipado con agitador de palas PTFE, sensor de temperatura, línea de purga de aire comprimido seco y condensador refrigerado por agua, se introduce alcoxilato de Nopol (compuesto de Nopol de acuerdo con la estructura (XVI) arriba mostrada, alcoxilado con 5 moles de óxido de propileno y 25 mol de óxido de etileno por mol, 201,5 g = 0,129 mol). El etoxilato líquido se calienta a 66°C, se agita y después se añade MEHQ (0,37 g = 0,0030 mol). A través del líquido se pasa una purga de aire seco a aproximadamente 20 ml·min<sup>-1</sup> y doce minutos después se añade anhídrido metacrílico (40,3 g = 0,262 mol). La

30

temperatura se estabiliza y se mantiene entre 70 y 74°C durante cinco horas y media, después el líquido se enfría a 41°C. Se añade ácido metacrílico (38,0 g = 0,442 mol) y agua (65,0 g = 3,61 mol) y se descarga el producto líquido.

**Ejemplo 2 - Preparación de sistemas HASE**

5 Los polímeros HASE del Ejemplo Comparativo 2A y el Ejemplo 2B y el polímero HASE del Ejemplo Comparativo C2 se preparan en cada caso de acuerdo con el procedimiento explicado más abajo.

10 La carga de la caldera se calienta a aproximadamente 80°C mientras se purga con N<sub>2</sub>. La protección de N<sub>2</sub> se mantiene durante todo el proceso. A aproximadamente 80°C, se añade un 25% de una solución de iniciador y un 2% de la emulsión monomérica. Dicha temperatura se mantiene durante aproximadamente 15 minutos. El resto de la emulsión de monómero y la solución de iniciador se añade a lo largo de 3 horas. La mezcla se mantiene durante 30 minutos y se añade la solución de seguimiento. Finalmente, la mezcla se calienta a aproximadamente 80°C y se mantiene durante 30 minutos. Después se deja enfriar. La siguiente Tabla I muestra los ingredientes utilizados.

**Tabla I**

<b>Materiales</b>	<b>Peso del ingrediente (g)</b>	<b>% BPTM*</b>
<u>Carga de la Caldera</u>		
Agua desionizada	120,00	
Rhodapex AB20 al 29,0%	0,41	0,12
Persulfato de amonio	0,18	0,18
<u>Emulsión monomérica</u>		
Agua desionizada	67,83	
Rhodapex AB20 al 29,0%	6,90	2
Ácido metil acrílico (AMA)	40,00	40
Acrilato de etilo (AE)	56,00	56
Componente C 60,1%	6,66	4
<u>Solución de iniciador</u>		
Agua desionizada	40,00	
Persulfato de amonio	0,25	0,25
<u>Solución de seguimiento</u>		
Persulfato de amonio	0,18	0,18
Agua desionizada	3,00	
Total	341,41	
* % BPTM es el porcentaje con respecto al peso total de monómeros.		

Se emplean los siguientes monómeros hidrófobos (componente C):

15 el Componente C de la mezcla de reacción utilizado para preparar el polímero del Ejemplo Comparativo 2A consistía en un monómero ODD de acuerdo con la estructura (XXI),

el Componente C de la mezcla de reacción utilizado para preparar el polímero del Ejemplo 2B consistía en un monómero NOPOL de acuerdo con la estructura (XXII), y

20 el Componente C de la mezcla de reacción utilizado para preparar el polímero del Ejemplo Comparativo 2C consistía en un monómero SIPOMER™ BEM (metacrilato de behenilo, Rhodia Inc.).

**Ejemplo 3 - Revestimientos de látex**

Los polímeros HASE del Ejemplo Comparativo 3A, el Ejemplo 3B y el Ejemplo Comparativo C3-1 (cada uno análogo a un polímero respectivo de los arriba descritos más arriba en el Ejemplo Comparativo 2A, el Ejemplo 2B y el Ejemplo Comparativo C2) se mezclaron en cada caso con una pintura de látex (VALSPAR 153-16 de Valspar Corp.) en las cantidades necesarias para obtener una viscosidad Stormer de 95 KU (unidades Krebbs). Las mezclas se ensayaron en cuanto a la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura.

La siguiente Tabla II muestra la viscosidad (en unidades de Pascal-segundo ("Pa-s") con una velocidad de cizalladura muy baja (formación de película).

**Tabla II**

Ej. nº	Análogo al polímero del Ejemplo:	Componente C del polímero HASE	Viscosidad (Pa-s)
C3-1	C2	SIPOMER™ BEM *	469
3B	2B	NOPOL (monómero de estructura (XXII))	173
3A	2A	ODD (monómero de estructura (XXI))	96
* el polímero y la mezcla de pintura de látex formados no corresponden a la presente invención			

Las mezclas de la invención presentaban perfiles de viscosidad útiles con velocidades de cizalladura bajas ( $0,1-7 \text{ s}^{-1}$ ), medias ( $7-1000 \text{ s}^{-1}$ ) y altas ( $1000-10000 \text{ s}^{-1}$ ) en comparación con la mezcla comparativa. Estos intervalos de velocidad de cizalladura corresponden a los que se producen normalmente durante la formación de película, aspecto/mezcla de la formulación y la aplicación (pulverización, a brocha). La Figura 1 muestra los perfiles de viscosidad.

Los polímeros HASE basados en Nopol presentan una excelente consistencia de viscosidad con respecto a la adición de agentes tensioactivos. Esta propiedad es particularmente interesante cuando a un sistema de pintura de base espesado se añaden con posterioridad ingredientes tensioactivos. Las Figuras 2, 3 y 4 muestran la viscosidad a diferentes velocidades de cizalladura ( $0,1$ ;  $100$ ; y  $7197 \text{ s}^{-1}$ ) en función del agente tensioactivo añadido (Rhodapex AB20) para un látex acrílico (Valspar 15316) espesado con Nopol, BEM (C22 hidrófobo) y polímeros HASE basados en laurilo (C12 hidrófobo) (viscosidad Stormer entre 95 y 110 unidades de Krebbs ("KU")).

El sistema espesado con Nopol presenta una excelente consistencia de viscosidad con respecto al agente tensioactivo añadido en caso de una velocidad de cizalladura baja (intervalo de corrimiento). Su viscosidad se mantiene prácticamente constante, mientras que la viscosidad de BEM cae de aproximadamente 500 Pa-s a aproximadamente 150 Pa-s con un 4% de agente tensioactivo añadido. La buena consistencia de viscosidad sigue siendo visible a  $100 \text{ s}^{-1}$  (textura, rango de aspecto), mientras que en el intervalo de alta velocidad de cizalladura ( $7197 \text{ s}^{-1}$  datos, intervalo de procesamiento), los sistemas espesados con HASE basado en laurilo presentan la mayor sensibilidad.

La composición del Ejemplo 3C se preparó espesando una pintura de látex (30% de sólidos) a una viscosidad Stormer de 95 KU utilizando un polímero HASE análogo al descrito más arriba en el Ejemplo 2B. La composición del Ejemplo Comparativo C3-2 se prepara espesando una pintura de látex análoga (30% de sólidos) a una viscosidad Stormer de 95 KU utilizando un polímero HASE comercial. Después se añadió agente tensioactivo (dodecil-sulfato de sodio (SDS)) a las composiciones de los Ejemplos 3C y C3-2 y se midió la viscosidad Stormer (en unidades Krebbs). Los resultados se muestran más abajo en las Tablas III A y B.

35

Tabla III A: Viscosidad del Ejemplo 3C

SDS (% en peso)	Viscosidad Stormer (KU)
0,00	94,4
0,17	92,2
0,35	89,3
0,53	87,6
0,70	85,9
1,97	79,9

Tabla III B: Viscosidad del Ejemplo Comparativo C3-2

SDS (% en peso)	Viscosidad Stormer (KU)
0,00	95,3
0,18	76,6
0,34	68,1
0,52	63,3
0,69	60,6
1,97	53,06

5 La viscosidad de la composición del Ejemplo 3C era menos sensible a la adición del agente tensioactivo que la de la composición del Ejemplo Comparativo C3-2.

#### Ejemplos 4 a 14 y Ejemplos Comparativos C4 a C14

##### Composiciones de cuidado personal

10 Cada uno de los Ejemplos 4 a 14 incluye un polímero de acuerdo con la presente invención (análogo al del Ejemplo 2B descrito más arriba) derivado de una mezcla de un 40% en peso de ácido metacrílico, un 56% en peso de acrilato de etilo y un 4% en peso de un monómero de NOPOL de acuerdo con la estructura (XXII) que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400.000 dalton.

15 Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos Comparativos C4 a C7 se prepararon mezclando entre sí las cantidades relativas (como % en peso) de los materiales indicados más abajo en la Tabla IV. Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos 4 a 7 se prepararon añadiendo el polímero de acuerdo con la presente invención a una composición respectiva de los Ejemplos Comparativos C4 a C7.

20 Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos 4 a 7 y los Ejemplos Comparativos C4 a C7 se evaluaron mediante inspección visual para determinar si la composición contenía burbujas de aire en suspensión. Los resultados de la evaluación se muestran en la siguiente Tabla IV.

Tabla IV

	Ej. C4	Ej. C5	Ej. C6	Ej. C7
Laureth-sulfato de amonio	14,5	14,5	14,5	14,5
Cocomonoetanolamina	2,1	2,1	2,1	2,1
Xileno-sulfonato de amonio	0,8	0,8	0,8	0,8
Hidroxipropilguar (Jaguar HP-60, Rhodia Inc.)	-	0,3	-	-
Goma xantano (Rhodicare T, Rhodia Inc.)	-	-	0,3	-
Polímero reticulado acrilatos/acrilato de alquilo(C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> ) (Carbopol ETD-2020)	-	-	-	0,3
Agua	82,2	81,9	81,9	81,9

Conservante (Glydant)	0,4	0,4	0,4	0,4
¿Burbujas de aire en suspensión?	No	No	En parte	No
	<b>Ej. 4</b>	<b>Ej. 5</b>	<b>Ej. 6</b>	<b>Ej. 7</b>
Ej. C1	90,1			
Ej. C2		90,1		
Ej. C3			90,1	
Ej. C4				90,1
Polímero de acuerdo con la presente invención	9,9	9,9	9,9	9,9
¿Burbujas de aire en suspensión?	Sí	Sí	Sí	Sí

5 Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos Comparativos C8 y C9 se prepararon mezclando las cantidades relativas (como % en peso) de los materiales indicados en la Tabla V. Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos 8 y 9 se prepararon añadiendo el polímero de acuerdo con la presente invención a una composición respectiva de los Ejemplos Comparativos C8 y C9.

Las composiciones de cuidado personal de los Ejemplos 8 y 9 y los Ejemplos Comparativos C8 y C9 se evaluaron mediante inspección visual para determinar si la composición se separaba en capas. Los resultados de la evaluación se muestran en la siguiente Tabla V.

**Tabla V**

	<b>Ej. C8</b>	<b>Ej. C9</b>
Laureth-sulfato de amonio	13,2	13,2
Cocomonoetanolamina	1,9	1,9
Xileno-sulfonato de amonio	0,7	0,7
Hidroxipropilguar (Jaguar HP-60, Rhodia Inc.)	0,3	
Polímero reticulado acrilatos/acrilato de alquilo(C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> ) (Carbopol ETD-2020)		0,3
Agua	74,4	74,4
Conservante (Glydant)	0,4	0,4
Aceite de girasol	9,1	9,1
Estabilidad	separado	separado
	<b>Ej. 8</b>	<b>Ej. 9</b>
Ej. C5	91	
Ej. C6		91
Polímero de acuerdo con la presente invención	9	9
Estabilidad	no separado	no separado

10 Se preparó un jabón corporal suavizante transparente con gotas de aceite en suspensión (Ejemplo 10) mezclando entre sí los siguientes materiales en las cantidades relativas indicadas más abajo (como porcentajes en peso (“% en peso”)):

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Polímero de acuerdo con la presente invención	2
Laureth-sulfato de amonio	8,4
Xileno-sulfonato de amonio	0,5
Cocomonoetanolamina	2
Aceite mineral	1

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Cloruro de hidroxipropiltrimonio hidroxipropilguar	0,2
Trietanolamina, fragancia, conservante	c.s.
Agua	c.s.

5 La composición del Ejemplo 10 presentaba una viscosidad de 920 cP. Las gotas de aceite visibles en la composición del Ejemplo 10 se mantenían estables y en suspensión después de 1 mes a 45°C. Una composición análoga (Ejemplo Comparativo C10), que carecía del polímero de acuerdo con la presente invención pero incluía un 1% en peso de hidroxipropilguar, presentaba una viscosidad de 4.200 cP, pero mostraba una separación del aceite después de 1 mes a 45°C.

Se preparó un jabón corporal suavizante transparente con perlas exfoliantes en suspensión (Ejemplo 11) mezclando entre sí los siguientes materiales en las cantidades relativas indicadas más abajo (como porcentajes en peso (“% en peso”)):

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Polímero de acuerdo con la presente invención	2
Laureth-sulfato de amonio	8,4
Xileno-sulfonato de amonio	0,5
Cocomonoetanolamina	1,2
Laureth-sulfosuccinato de disodio	2,5
Uniesferas Induchem	1
Cloruro de hidroxipropiltrimonio hidroxipropilguar	0,2
Trietanolamina, fragancia, conservante	c.s.
Agua	c.s.

10 La composición del Ejemplo 11 presentaba una viscosidad de 790 cP. Unas perlas grandes densas se mantenían estables y en suspensión en la composición del Ejemplo 11 después de 1 mes a 45°C. Una composición análoga (Ejemplo Comparativo C11), que carecía del polímero de acuerdo con la presente invención pero incluía un 1% en peso de hidroxipropilguar, presentaba una viscosidad de 3940 cP. Las perlas se sedimentaron en la composición del

15 Ejemplo Comparativo C11 después de 1 mes a 45°C.

Se preparó un champú transparente con gotas de aceite en suspensión (Ejemplo 12) mezclando entre sí los siguientes materiales en las cantidades relativas indicadas más abajo (como porcentajes en peso (“% en peso”)):

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Polímero de acuerdo con la presente invención	2
Laureth-sulfato de sodio	4,2
Cocomonoetanolamina	0,8
Cloruro de hidroxipropiltrimonio hidroxipropilguar	0,2
Aceite de cártamo	1,0
Trietanolamina, fragancia, conservante	c.s.
Agua	c.s.

20 La composición del Ejemplo 12 presentaba una viscosidad de 860 cP. Las gotas de aceite visibles en la composición del Ejemplo 12 se mantenían estables y en suspensión después de 1 mes a 45°C. Una composición análoga (Ejemplo Comparativo C12), que carecía del polímero de acuerdo con la presente invención pero incluía un 1% en

peso de hidroxipropilguar, presentaba una viscosidad de 5820 cP. El aceite se separó de la composición del Ejemplo Comparativo C12 después de 1 mes a 45°C.

Se preparó un gel en laca suavizante transparente para el cabello con gotas de aceite en suspensión (Ejemplo 13) mezclando entre sí los siguientes materiales en las cantidades relativas indicadas más abajo (como porcentajes en peso (“% en peso”)):

5

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Polímero de acuerdo con la presente invención	2
Laureth-sulfato de sodio	0,6
Xileno-sulfonato de amonio	0,5
Cloruro de hidroxipropiltrimonio hidroxipropilguar	0,1
Amodimeticona	0,2
Laureth-13 carboxilato de sodio	0,2
Aceite mineral	1
Polivinilpirrolidona	5
Trietanolamina, fragancia, conservante	c.s.
Agua	c.s.

La composición del Ejemplo 13 presentaba una viscosidad de 830 cPs. Las gotas de aceite visibles en la composición del Ejemplo 13 se mantenían estables y en suspensión después de 1 mes a 45°C. Una composición análoga (Ejemplo Comparativo C13), que carecía del polímero de acuerdo con la presente invención pero incluía un 1% en peso de hidroxipropilguar, presentaba una viscosidad de 3950 cP. El aceite se separó de la composición del Ejemplo Comparativo C13 después de 1 mes a 45°C.

10

Se preparó un gel suavizante transparente para el cabello con gotas de aceite en suspensión (Ejemplo 14) mezclando entre sí los siguientes materiales en las cantidades relativas indicadas más abajo (como porcentajes en peso (“% en peso”)):

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad (% en peso)</b>
Polímero de acuerdo con la presente invención	2
Laureth-sulfato de sodio	0,3
Xileno-sulfonato de amonio	0,5
Cloruro de hidroxipropiltrimonio hidroxipropilguar	0,1
PEG-PPG 10/2 dimeticona	0,4
Aceite de cártamo	1
Polivinilpirrolidona	5
Trietanolamina, fragancia, conservante	c.s.
Agua	c.s.

15

La composición del Ejemplo 14 presentaba una viscosidad de 790 cP. Las gotas de aceite visibles en la composición del Ejemplo 14 se mantenían estables y en suspensión después de 1 mes a 45°C. Una composición análoga (Ejemplo Comparativo C14), que carecía del polímero de acuerdo con la presente invención pero incluía un 1% en peso de guar hidroxipropilo, presentaba una viscosidad de 3290 cP. El aceite se separó de la composición del Ejemplo Comparativo C14 después de 1 mes a 45°C.

20

#### **Ejemplo 15 - Yacimiento petrolífero**

La composición del Ejemplo 15, derivada de una mezcla de un 40% en peso de ácido metacrílico, un 56% en peso de acrilato de etilo y un 4% en peso de un monómero de NOPOL de acuerdo con la estructura (XXII) y con un peso

molecular promedio en número de aproximadamente 400.000 dalton, se preparó para evaluar el uso posible de un polímero de acuerdo con la presente invención como componente en una composición acuosa para aplicaciones en yacimientos petrolíferos a alta temperatura y altas velocidades de cizalladura.

5 Se mezcló agua desionizada con bicarbonato de sodio para preparar un agua con una dureza de 300 ppm de bicarbonato de sodio. En una mezcladora de laboratorio se introdujeron 88 ml de la mezcla de agua desionizada/bicarbonato de sodio y después se añadieron a la mezcla 12 ml de un látex del polímero de acuerdo con la presente invención (análogo al látex polimérico del Ejemplo 2B mostrado más arriba y con un contenido en sólidos de aproximadamente el 30%) mezclando al mismo tiempo, para obtener una composición polimérica acuosa que presentaba una baja viscosidad y un aspecto blanco lechoso.

10 El pH de la composición se ajustó después a 6,8 por adición de aproximadamente 0,6 ml de hidróxido de sodio al 50%. Después de ajustar el pH, la composición se hizo más viscosa y cambió de aspecto de blanco lechoso a transparente e incoloro. Luego se centrifugó la composición para eliminar las eventuales burbujas.

15 Una muestra de aproximadamente 30 ml de la composición polimérica acuosa se dispuso en el vaso de muestra de un viscosímetro Brookfield PVS a alta presión y alta temperatura y se midió la viscosidad de la muestra en función de la velocidad de cizalladura a diversas temperaturas desde 24°C (75°F) hasta 163°C (325°F), con incrementos de 4°C (25°F). La presión se mantuvo en 27,58 bar (400 libras por pulgada cuadrada "psi"). La muestra presentaba un buen comportamiento pseudoplástico hasta 149°C (300°F). Los resultados se muestran en la siguiente Tabla VI, como viscosidad (" $\eta$ ", en centiPoise ("cP"), y velocidad de cizalladura (" $\sigma$ ", en inverso de segundo (" $s^{-1}$ "), a varias temperaturas diferentes ("T"), en grados centígrados C ("F").

20 **Tabla VI: Viscosidad  $\eta$  de la composición del Ejemplo 15 a la velocidad de cizalladura  $\sigma$  y diferentes temperaturas**

$\sigma$ ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (cP) @ T					
	24°C (75°F)	38°C (100°F)	51,6°C (125°F)	65,5°C (150°F)	79,5°C (175°F)	93°C (200°F)
0,04	172256	157243	180158	150132	135909	108253
0,07	139788	119172	141296	101070	90510	63147
0,10	101188	80365	84594	67675	61494	48743
0,21	50757	42297	44575	37254	32729	25541
0,40	29751	24555	24136	19946	18353	14582
0,70	17315	15151	14766	12169	11351	9057
1,01	12995	11196	10425	9030	8030	6631
2,00	7498	6338	5902	5111	4522	3816
4,00	4524	3746	3391	2917	2950	2216
7,01	2948	2495	2172	1895	1663	1429
10,00	2260	1887	1666	1432	1257	1099
20,00	1434	1177	1021	885	774	665
40,00	929	776	649	559	481	419
69,99	695	564	470	400	343	295
99,95	497	468	386	328	282	241
199,99	429	338	273	229	193	165
399,99	323	253	201	166	140	118

Tabla VI (continuación)

$\sigma$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cP) @ T				
	107°C (225°F)	121°C (250°F)	135°C (275°F)	149°C (300°F)	163°C (325°F)
0,04	82177	51361	30817	1580	
0,07	44531	32181	18102	5531	
0,10	35139	23751	11388	1728	
0,21	20325	11713	6546	2499	
0,40	10979	8680	4751	1697	
0,70	6782	4954	2886	1683	337
1,01	4831	3822	1877	1038	436
2,00	2858	2186	1244	403	235
4,00	1771	1301	737	427	293
7,01	1117	863	585	278	120
10,00	873	702	450	212	111
20,00	546	432	297	161	60
40,00	343	273	196	111	62
69,99	242	197	145	83	44
99,95	196	161	123	70	40
199,99	137	112	88	55	32
399,99	97	81	65	42	27

REIVINDICACIONES

1. Compuesto monomérico que comprende:

al menos un grupo funcional polimerizable por molécula, y al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



donde

$R^{11}$  es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,

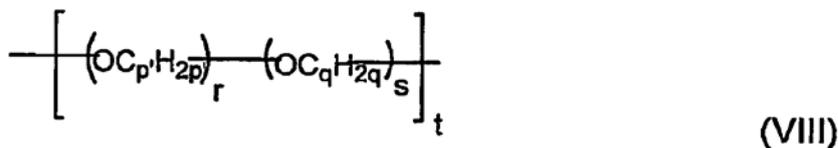
pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo ( $C_1-C_6$ ) por átomo de carbono del anillo,

10  $R^{12}$  no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y

$R^{13}$  es un grupo poliéter bivalente.

2. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo funcional polimerizable se selecciona de entre grupos acrílico, metacrílico, acrilamido, metacrilamido, dialilamino, alil éter, vinil éter,  $\alpha$ -alquénico, maleimido, estirenilo y  $\alpha$ -alquilestirenilo.

15 3. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R^{13}$  es un grupo polioxialquilenico bivalente de acuerdo con la estructura (VIII):



donde

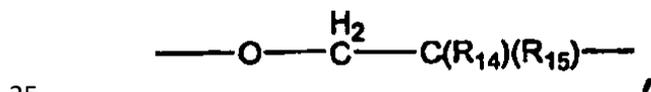
$p'$  y  $q$  son, independientemente, números enteros de 2 a 5,

20 cada  $r$  es, independientemente, un número entero de 0 a 80,

cada  $s$  es, independientemente, un número entero de 1 a 80, y

$t$  es un número entero de 1 a 50, con la condición de que el producto de  $t$  multiplicado por la suma  $r+s$  sea inferior o igual a 100.

4. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R^{12}$  es



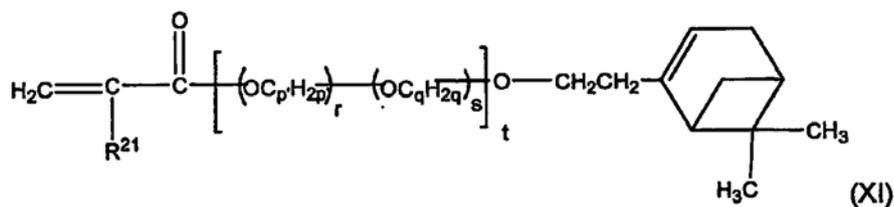
o  $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^{16})-\text{C}(\text{R}^{17})-\text{O}-$ , siendo  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$  y  $\text{R}^{17}$  en cada caso, independientemente, iguales a H, alquilo ( $C_1-C_6$ ) o alquénico ( $C_1-C_6$ ).

5. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque corresponde a la estructura (IX):



30 donde  $\text{R}^{18}$  es acrílico, metacrílico, acrilamido, metacrilamido, dialilamino, alil éter, vinil éter,  $\alpha$ -alquénico, maleimido, estirenilo o  $\alpha$ -alquilestirenilo.

6. Monómero según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende un compuesto de acuerdo con la estructura (XI):



donde

- 5 R<sup>21</sup> es H o metilo,  
 p' y q son, independientemente, números enteros de 2 a 5,  
 cada r es, independientemente, un número entero de 0 a 80,  
 cada s es, independientemente, un número entero de 1 a 80, y  
 t es un número entero de 1 a 50, con la condición de que el producto de t multiplicado por la suma r+s sea inferior o igual a 100.

7. Polímero que comprende una o más unidades monoméricas, que incluyen en cada caso:

al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



- 15 donde  
 R<sup>11</sup> es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,  
 pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) por átomo de carbono del anillo,  
 R<sup>12</sup> no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y  
 20 R<sup>13</sup> es un grupo poliéter bivalente.

8. Polímero sensible al pH que comprende, con respecto al peso total de los monómeros,

a) del 25 al 70 por ciento en peso de unidades monoméricas de ácido, incluyendo cada una de ellas independientemente un grupo sustituyente con funcionalidad ácido carboxílico,

- 25 b) del 30 al 70 por ciento en peso de unidades monoméricas no iónicas, incluyendo cada una de ellas independientemente un grupo sustituyente no iónico, y

c) del 0,05 al 20 por ciento en peso de unidades monoméricas hidrófobas, incluyendo cada una de ellas independientemente al menos un grupo bicicloheptenil poliéter por molécula de acuerdo con la estructura (I):



donde

- 30 R<sup>11</sup> es un bicicloheptenilo derivado de Nopol,

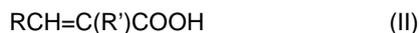
pudiendo el grupo bicicloheptenil poliéter estar opcionalmente sustituido en uno o más de los átomos de carbono del anillo con uno o dos grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) por átomo de carbono del anillo,

R<sup>12</sup> no está presente o es un grupo de enlace bivalente, y

R<sup>13</sup> es un grupo poliéter bivalente.

- 5 9. Composición sensible al pH, que comprende A) un vehículo acuoso, B) un emulsionante y C) un polímero que tiene:

(a) del 25 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero de ácido carboxílico (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (II):



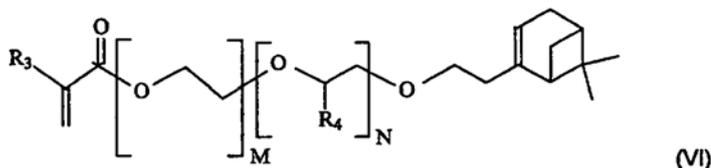
- 10 donde R es H, CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>COOX; y donde, cuando R es H, R' es H, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o -CH<sub>2</sub>COOX; cuando R es -C(O)OX, R' es H o -CH<sub>2</sub>C(O)OX; o cuando R es CH<sub>3</sub>, R' es H y X es H o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

(b) del 30 al 70 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero copolimerizable no iónico (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>) alfa,beta-etilénicamente insaturado de estructura (III):



- 15 donde Y es H, CH<sub>3</sub> o Cl; Z es CN, Cl, -COOR', -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R', -COOR" o -HC=CH<sub>2</sub>; y donde R es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) o hidroxialquilo(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>); y donde R' es H, Cl, Br o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y R" es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>); y

(c) del 0,05 al 20 por ciento en peso, con respecto al total de monómeros, de al menos un monómero etilénicamente insaturado representado por la estructura (VI):



- 20 donde R<sub>3</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> es una cadena alquilo de 1 a 4 carbonos; M es un número entero de 1 a 50; y N es 0 o un número entero inferior o igual a M.

10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque el monómero de ácido carboxílico (a) está presente en una cantidad del 25 por ciento en peso al 60 por ciento en peso, con respecto al peso total de los monómeros.

- 25 11. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque el monómero de ácido carboxílico a) se selecciona de entre un grupo consistente en ácido metacrílico, ácido acrílico y una combinación de éstos.

12. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque b) es acrilato de etilo.

- 30 13. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque tiene un tamaño de partícula medio de 500 a 3.000 Å y una viscosidad Brookfield de 100 a 300.000 cps, como una solución acuosa al 1 por ciento en sal de amonio con pH 9,0 y 25°C.

14. Emulsión que comprende:

- a) un polímero de látex,  
 b) un polímero sensible al pH según la reivindicación 8, y  
 c) un emulsionante, y

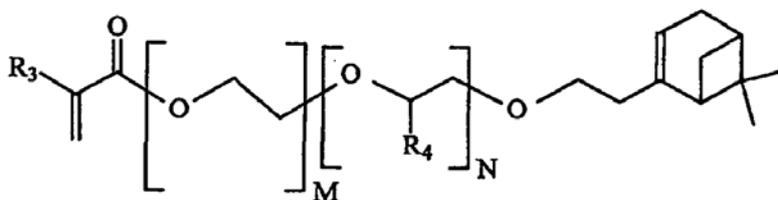
d) agua.

15. Emulsión según la reivindicación 14, caracterizada porque la emulsión se selecciona de entre el grupo consistente en pintura de látex, revestimiento de látex, cosmético, detergente/producto de limpieza y un fluido de perforación para yacimientos petrolíferos.

5 16. Emulsión según la reivindicación 14, caracterizada porque consiste en una pintura de látex.

17. Método para espesar una solución acuosa que comprende: mezclar la emulsión acuosa el polímero sensible al pH según la reivindicación 8 en una cantidad eficaz para ajustar el pH de la mezcla a un valor entre 6,5 y 11 con el fin de espesar la emulsión acuosa.

18. Éster que tiene la siguiente estructura:



10 donde R<sub>3</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> es una cadena alquilo de 1 a 4 carbonos; M es un número entero de 1 a 50; y N es 0 o un número entero inferior o igual a M.

19. Composición acuosa que comprende agua y el polímero sensible al pH según la reivindicación 8.

15 20. Composición según la reivindicación 19, que comprende, con respecto a 100 partes en peso de la composición, de 0,05 partes en peso a 20 partes en peso del polímero sensible al pH.

21. Composición acuosa según la reivindicación 19, caracterizada porque es una composición de revestimiento acuosa y adicionalmente comprende un látex polimérico filmógeno.

22. Composición según la reivindicación 20, caracterizada porque adicionalmente comprende uno o más de los siguientes componentes: un pigmento, un material de carga o un extendedor.

20 23. Composición acuosa según la reivindicación 20, caracterizada porque es una composición de cuidado personal y adicionalmente comprende uno o más agentes tensioactivos.

24. Composición según la reivindicación 23, caracterizada porque el agente tensioactivo o los agentes tensioactivos comprenden al menos un agente tensioactivo aniónico y la composición comprende adicionalmente un agente de estructuración para el agente tensioactivo aniónico.

25 25. Composición según la reivindicación 23, caracterizada porque adicionalmente comprende un agente beneficioso.

26. Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque consiste en una dispersión de partículas y adicionalmente comprende partículas dispersadas en la composición.

30 27. Método para manipular partículas que consiste en dispersar las partículas en una composición de acuerdo con la reivindicación 19 para formar una dispersión acuosa de partículas.

28. Método según la reivindicación 27, que adicionalmente incluye el transporte de la dispersión acuosa de partículas mediante el bombeo de ésta a través de un conducto.

29. Método según la reivindicación 27, caracterizado porque las partículas consisten en partículas de detritos generados durante la excavación de una formación geológica.

30. Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque consiste en una composición de fractura hidráulica y adicionalmente comprende un agente de sostén.
31. Método para fracturar una formación geológica que comprende dirigir una corriente de la composición de la reivindicación 19 a la superficie de la formación con una presión y un caudal suficiente al menos para iniciar, aumentar, o iniciar y aumentar una o más fracturas en la formación.

5

FIGURA 1

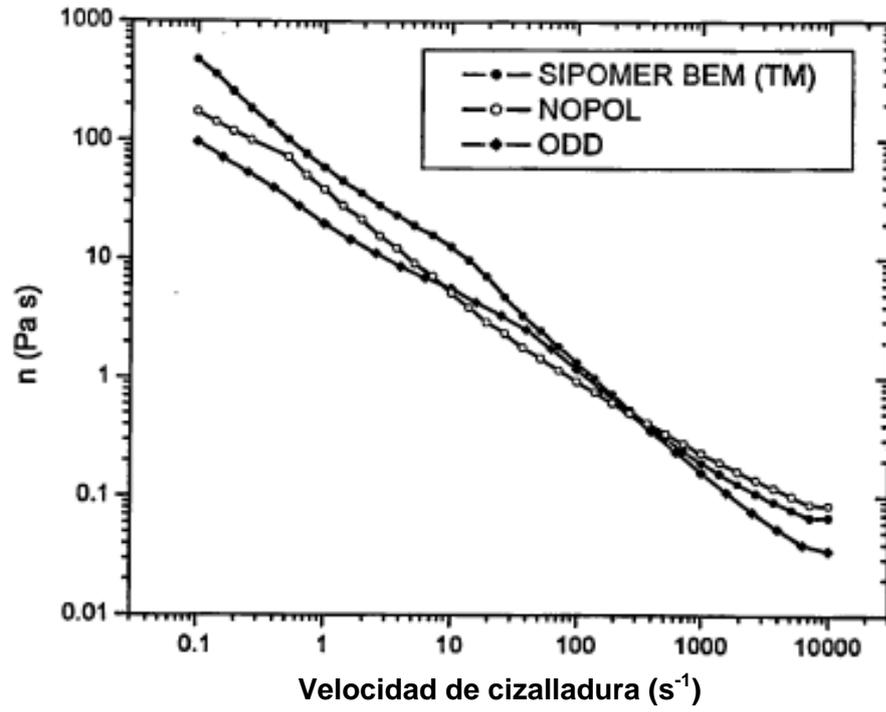


FIGURA 2

Viscosidad en función del agente tensioactivo añadido a  $0,1 \text{ s}^{-1}$

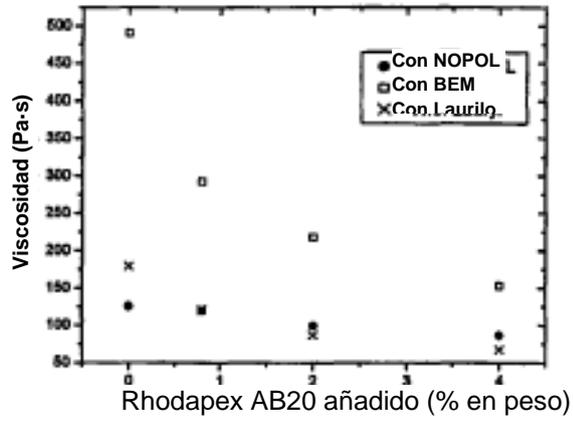


FIGURA 3

Viscosidad en función del agente tensioactivo añadido a  $100 \text{ s}^{-1}$

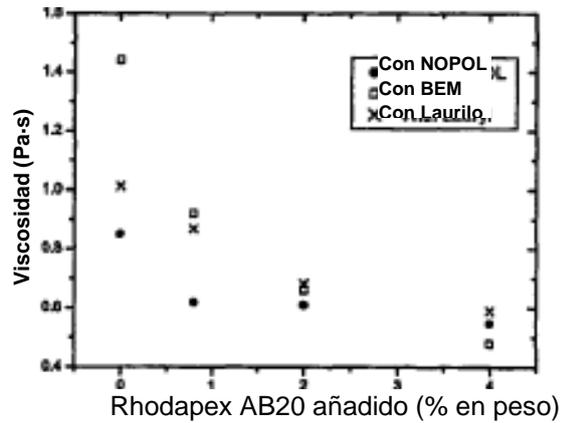


FIGURA 4

Viscosidad en función del agente tensioactivo añadido a  $7197 \text{ s}^{-1}$

