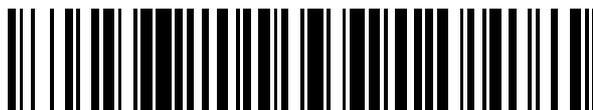


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 951**

51 Int. Cl.:

<b>C09K 8/62</b>	(2006.01)
<b>C09K 8/66</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/00</b>	(2006.01)
<b>C09K 8/035</b>	(2006.01)
<b>C09K 8/60</b>	(2006.01)
<b>C09K 8/68</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12766533 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2756053**

54 Título: **Micro-geles polimerizados en dispersión con respuesta frente a tensioactivos**

30 Prioridad:

**13.09.2011 US 201161533884 P**  
**13.09.2011 US 201161533887 P**  
**21.12.2011 US 201161578259 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.12.2015**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**  
**(100.0%)**  
**9911 Brecksville Road**  
**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**YANG, WEI-YEIH;**  
**CHARI, KRISHNAN;**  
**HSU, SHUI-JEN RAYMOND y**  
**BHARGAVA, PRACHUR**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 554 951 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Micro-geles polimerizados en dispersión con respuesta frente a tensioactivos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a modificadores de reología y más específicamente a un fluido de límite elástico que comprende un micro-gel con respuesta frente a tensioactivo. Adicionalmente, la presente invención se refiere a la formación de composiciones de micro-gel reológicas y con estabilidad de fase con respuesta frente a tensioactivos, que se pueden usar en un amplio intervalo de pH para suspender materiales insolubles y en forma de partículas.

**Antecedentes de la invención**

En nuestra vida diaria estamos rodeados de fluidos de límite elástico. Dicho de forma simple, los fluidos de límite elástico permanecen en estado estacionario hasta que se aplica sobre el fluido una tensión suficiente, momento en el cual el fluido comienza a fluir. Se puede interpretar como la resistencia inicial al flujo bajo tensión y también se denomina límite de elasticidad. El límite elástico es una cantidad medible similar a, pero que no depende de, la viscosidad. Aunque un determinado modificador de la reología puede espesar o mejorar la viscosidad de una composición en la cual se incluye, no necesariamente tiene propiedades deseables de límite elástico.

Una propiedad deseable de límite elástico resulta crítica para lograr determinadas características físicas y estéticas en un medio líquido, tal como la suspensión indefinida de partículas, gotas de líquido insoluble, o la estabilización de burbujas de gas dentro de un medio líquido. Las partículas dispersadas en un medio líquido permanecen suspendidas si el límite elástico (límite de elasticidad) del medio es suficiente para contrarrestar el efecto de la gravedad o la flotabilidad de esas partículas. Se puede evitar que las gotas de líquido insoluble asciendan y experimenten coalescencia y se pueden suspender las burbujas de gas y distribuir de manera uniforme en un medio líquido, usando el límite de elasticidad como herramienta de formulación. Un ejemplo de fluido de límite elástico es un modificador de la reología de micro-gel que se usa generalmente para ajustar o modificar las propiedades de reología de las composiciones acuosas. Dichas propiedades incluyen, sin limitación, viscosidad, caudal, estabilidad frente al cambio de viscosidad con el tiempo, y capacidad para suspender las partículas durante períodos de tiempo indefinidos. Son útiles en un número de aplicaciones de consumo e industriales. Una aplicación de consumo importante incluye su uso en la formación de productos para higiene personal tales como jabones corporales, lociones cutáneas, pastas de dientes, champús, geles para el cabello y otros productos cosméticos. En aplicaciones industriales, son útiles como fluidos de tratamiento subterráneo en la industria de petróleo y gas como componente en fluidos de perforación y fracturación. Normalmente, comprenden polímeros químicamente reticulados que tienen funcionalidad de respuesta frente a pH que es sensible bien a bases o bien a ácidos. Se pueden mezclar los polímeros con otros ingredientes en una formulación y posteriormente se pueden neutralizar por medio de la adición de un agente de neutralización tal como un ácido o una base. Los espesantes sensibles a ácido se activan tras el contacto con un agente ácido, mientras que los espesantes sensibles a bases se activan tras el contacto con un agente alcalino. Tras la neutralización, los polímeros se hinchan significativamente para formar una red compacta empaquetada de forma aleatoriamente cerrada (RCP) de partículas de micro-gel reticuladas e hinchadas que imparten un perfil reológico deseado, es decir, límite elástico, módulo elástico y viscosidad, así como transparencia óptica a la formulación.

Estos tipos de modificadores de reología se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 2.798.053; 2.858.281; 3.032.538 y 4.758.641 describen polímeros de monómeros de ácido carboxílico reticulados basados en ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o metacrílico. La patente de Estados Unidos n.º 6.635.702 describe copolímeros de acrilato reticulados susceptibles de hinchamiento con álcali que comprenden uno o más monómeros de ácido carboxílico y uno o más monómeros vinílicos no ácidos. La patente de Estados Unidos n.º 7.378.479 divulga un polímero reticulado susceptible de hinchamiento con ácido que contiene al menos un sustituyente amino básico que es catiónico a bajo pH, al menos un sustituyente de polioxilquileno hidrofóticamente modificado procedente de un monómero vinílico asociativo y al menos un sustituyente de polioxilquileno procedente de un monómero de tensioactivo vinílico semi-hidrofóbico. Una característica clave de estos micro-geles con respuesta frente a pH es el aumento muy grande de diámetro (o tamaño) de las partículas poliméricas reticuladas individuales tras la neutralización. La elevada eficacia de hinchamiento permite a los formuladores lograr la viscosidad y el límite elástico deseados usando cantidades relativamente pequeñas de polímero, lo cual tiene como resultado un bajo coste de uso. Dalmont, Pinprayoon y Saunders (Langmuir vol. 24, página 2834, 2008) muestran que las partículas individuales de una dispersión de micro-gel de un copolímero de acrilato de etilo y ácido metacrílico reticulado con diacrilato de butanodiol aumentan el diámetro en al menos un factor de 3 tras activación con pH o neutralización. El nivel de hinchamiento provoca un aumento de la fracción en volumen de al menos 27 (3<sup>3</sup>). Se logra una red compactada tras neutralización (o activación) con una concentración relativamente baja de polímero (menos de un 3 % en peso).

Aunque los micro-geles con respuesta frente a pH proporcionan fluidos de límite elástico con la elevada eficacia que se desea por parte del formulador, presentan una desventaja principal. Las propiedades reológicas no son uniformes a lo largo de un intervalo amplio de pH y muestra cambios agudos en función del pH. Para solucionar estas

dificultades se han propuesto diversos espesantes no iónicos. La patente de Estados Unidos n.º 4.722.962 describe espesantes asociativos no iónicos que comprenden un monómero monoetilénicamente insaturado soluble en agua y un monómero de uretano no iónico. Estos polímeros proporcionan aumentos de viscosidad o espesado de las formulaciones acuosas que son relativamente independientes de pH, pero los polímeros no son reticulados y las interacciones puramente asociativas no generan un límite elástico.

Además de los micro-geles con respuesta frente a pH, se conocen micro-geles con respuesta frente a temperatura en la técnica. Senff y Richtering (Journal of Chemical Physics, vol. 11, página 1705, 1999) describe un cambio de tamaño de partículas de micro-gel de poli(N-isopropilacrilamida) químicamente reticuladas y no iónicas (PNIPAM) como función de la temperatura. Las partículas se hinchan en casi un factor de 2,5 de diámetro (15 veces en términos de fracción en volumen) cuando se reduce la temperatura de 35 °C a 10 °C. Aunque esto representa un grado significativo de hinchamiento, el uso de temperatura para activar micro-geles no resulta deseable. Se requiere un método de activación que permita el paso de una suspensión que fluye libremente a un fluido de límite elástico compactado en condiciones ambientales.

Wu y Zhou (Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics, vol. 34, página 1597, 1996) describen el efecto de tensioactivo en el hinchamiento de partículas de micro-gel homopoliméricas de PNIPAM químicamente reticuladas en agua. El uso de tensioactivos para activar micro-geles resulta atractivo debido a que muchas formulaciones contienen tensioactivos como co-ingredientes. No obstante, la eficacia de hinchamiento presentada por Wu y Zhou es extremadamente baja. El dodecil (lauril) sulfato de sodio tensioactivo aniónico aumenta el tamaño de las partículas de PNIPAM reticulado únicamente en un factor de 1,4 a temperatura ambiente. Además, Wu y Zhou no muestran el modo de crear un fluido de límite elástico de dilución por cizalla con elevada transparencia óptica.

Otro inconveniente inherente con los micro-geles de PNIPAM es el bajo rendimiento de los sólidos poliméricos logrados a la conclusión de la síntesis. Thorne, Vine y Snowden (Colloid Polymer Science, vol. 289, página 642, 2011) presentan que PNIPAM preparado por medio de polimerización por emulsión libre de tensioactivo (SFEP) tiene como resultado una concentración de sólidos de un 0,5 % (peso/volumen). Los látex normales de micro-gel disponibles comercialmente por polimerización por emulsión contiene al menos aproximadamente un 28 % (peso/volumen) y niveles de sólidos más elevados.

Hidi, Napper y Sangster (Macromolecules, vol. 28, página 6042, 1995) describen el efecto de un tensioactivo sobre el hinchamiento de micro-geles homopoliméricos de poli(acetato de vinilo) en agua. Para los micro-geles que no son reticulados, presentan un aumento de diámetro en un factor de 3 a 4, que corresponde a un cambio de 30 a 60 veces en el volumen de las partículas originales en presencia de dodecil (lauril) sulfato de sodio. No obstante, el hinchamiento se reduce drásticamente para las partículas reticuladas. En este caso, observan un aumento de diámetro únicamente en un factor de 1,4. De nuevo, una vez más, Hidi, Napper y Sangster no muestran el modo de crear un fluido de límite elástico de dilución por cizalla con elevada transparencia óptica.

Aparte de proporcionar los perfiles de reología necesario, la suspensión de sólidos y/o materiales insolubles en un sistema estable de fases es igualmente importante para un modificador de la reología. En la perforación para petróleo y gas, los fluidos de tratamiento subterráneos (por ejemplo, fluidos de perforación y de fractura) se modifican de forma típica con agentes de formación de gel para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Los agentes de formación de gel incluyen cualquier sustancia que sea capaz de aumentar la viscosidad de un fluido, por ejemplo, por medio de la formación de micro-gel. Estos agentes no solo poseen las propiedades reológicas deseadas en términos de flujo de fluido y aptitud de bombeo, sino también deben tener la capacidad de suspender sólidos en condiciones dinámicas y estáticas. Durante las operaciones de perforación, el fluido de perforación debe poseer la estructura suficiente para llevar a cabo la formación de cortes hasta la superficie y también debe tener las propiedades de dilución por cizalla necesarias para resultar apto para bombeo. Durante los períodos que no son de perforación, el fluido de perforación puede permanecer en estado estacionario en el pozo de sondeo durante horas o incluso días. Durante este período, la sedimentación de los sólidos incorporados puede ser problemática si el fluido no tiene la estructura suficiente para soportar la materia particulada tanto grande como pequeña.

Se usa la fracturación para incrementar la producción de hidrocarburos tales como petróleo o gas natural a partir de formaciones subterráneas. En este proceso, se inyecta un fluido de fracturación que contiene un agente de formación de gel a través del sondeo y se fuerza contra los estratos de la formación por medio de presión elevada suficiente para provocar la fisuración y fractura de los estratos, liberando de este modo los hidrocarburos atrapados en la formación. El fluido de fracturación también transporta un agente de sostén hasta el sitio de fractura. Normalmente, el material de sostén está seleccionado entre arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, perlas de poliestireno, y similares. Mientras que las propiedades reológicas suficientes resultan importantes en los fluidos de tratamiento usados en la fracturación, una capacidad de suspensión satisfactoria resulta necesaria para el transporte de los materiales de sostén hasta el sitio de fractura dentro de la formación.

Las condiciones son agrestes dentro de la formación subterránea y el agente de formación de gel debe ser estable a las variaciones de temperatura, entornos salobres, intervalos amplios de pH, y cambios en las fuerzas de cizalla.

Se han encontrado diversos problemas con los fluidos de tratamiento subterráneo en las aplicaciones de campo

petrolífero, incluyendo la ausencia de estabilidad térmica del gel tras la exposición a temperaturas variables y pH, así como también condiciones de elevada cizalla. Esto puede tener como resultado cambios en las propiedades reológicas del gel que, finalmente, afectan a la capacidad del fluido para suspender los cortes del pozo de sondeo y/o los materiales de sostén. Si se pierden los materiales en forma de partículas de forma prematura a partir del fluido de tratamiento, puede existir un efecto negativo sobre la perforación y el desarrollo de la formación. Además, la inestabilidad del gel puede tener como resultado una pérdida más elevada de fluido en el interior de la formación, disminuyendo de este modo la eficacia de la operación.

Las composiciones de higiene personal que pueden tener partículas suspendidas y/o otros materiales insolubles en agua resultan muy deseables. Estos materiales imparten o contribuyen a una variedad de beneficios para el usuario que incluyen, pero no se limitan a exfoliación, cuestiones estéticas visuales y/o el encapsulado y liberación de agentes beneficiosos tras el uso. La suspensión de partículas y materiales insolubles como agentes activos y estéticos en las composiciones de higiene personal se está volviendo cada vez más popular para los formuladores. Normalmente, se suspenden las partículas en las composiciones de higiene personal usando sistemas de estructuración tales como polímeros de acrilato, gomas de estructuración (por ejemplo, goma xantán), almidón, agar, hidroxil alquil celulosa, etc. No obstante, la adición de perlas o partículas a las composiciones de higiene personal tienden a ser problemáticas. Por ejemplo, un problema es que las partículas o los materiales insolubles, de manera muy frecuente, tienden a ser de una densidad diferente a la de la fase continua de la composición a la cual se añaden. Este desajuste en la densidad puede conducir a la separación de las partículas de la fase continua y a la ausencia de estabilidad total del producto. En un aspecto, cuando las partículas añadidas son menos densas que la fase continua de la composición, las partículas tienden a elevarse hasta la parte superior de dicha fase ("formación de crema"). En otro aspecto, cuando las partículas añadidas tienen una densidad más elevada que la de la fase continua, las partículas tienden a gravitar hasta la parte inferior de dicha fase ("sedimentación"). Cuando se desean partículas grandes en suspensión (por ejemplo, partículas de polietileno, perlas de guar, etc.), normalmente la cantidad de polímero usada aumenta para proporcionar una mayor estructura a las perlas suspendidas. Una consecuencia del espesado de un líquido para proporcionar estructura a las perlas suspendidas provoca un aumento significativo de la viscosidad del líquido y una disminución correspondiente de la aptitud de colado, una propiedad que no siempre resulta deseable. Normalmente, los productos de elevada viscosidad resultan difíciles de aplicar y aclarar, especialmente si el perfil de dilución por cizalla del agente que confiere viscosidad es deficiente. Las viscosidades elevadas también pueden afectar de forma negativa a las propiedades sensoriales y de envasado, suministro, disolución y formación de espuma del producto. Además, con frecuencia, los líquidos convencionalmente estructurados son opacos o turbios, oscureciendo de este modo las perlas suspendidas desde el punto de vista del consumidor, lo cual afecta negativamente al requisito estético del producto.

Muchos espesantes comunes tales como goma xantán, carboximetilcelulosa (CMC), carragenina y homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico son aniónicos y por tanto, pueden reaccionar con los tensioactivos catiónicos y provocan la precipitación de la sustancia catiónica y del espesante o reducen la eficacia del tensioactivo catiónico. Los espesantes no iónicos tales como hidroxietilcelulosa (HEC) e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) pueden proporcionar viscosidad en los sistemas catiónicos, sin embargo, se confieren muy pocas propiedades de suspensión al fluido. Los espesantes catiónicos tales como Polyquaternium-10 (HEC catiónicamente modificado) y guar catiónico proporcionan espesado en sistemas catiónicos pero no suspensión. Algunos polímeros acrílicos son eficaces como sistemas catiónicos de espesado pero pueden estar limitados por el pH, requieren concentraciones elevadas, tiene elevado coste durante el uso y, con frecuencia, presentan límites estrechos de compatibilidad con los materiales catiónicos.

Con frecuencia, los tensioactivos aniónicos se usan como agentes detergentes en limpiadores y productos de limpieza debido a sus excelentes propiedades limpiadoras y de formación de espuma. Los tensioactivos aniónicos a modo de ejemplo utilizados tradicionalmente en estas formulaciones incluyen, por ejemplo, sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquilo benceno. Mientras los tensioactivos aniónicos y, en particular, los sulfatos aniónicos y sulfonatos son agentes detergentes eficaces, son irritantes oculares severos y son capaces de provocar irritación cutánea de suave a moderada en algunas personas sensibles. Por consiguiente, cada vez es más importante para los consumidores que las composiciones limpiadoras acuosas sean suaves y que no irriten los ojos y la piel durante el uso. Los fabricantes se esfuerzan en proporcionar productos limpiadores suaves que también incorporen agentes estéticos y/o beneficiosos insolubles que requieran suspensión estable. Se sabe que la irritación provocada por los sulfatos y sulfonatos aniónicos puede reducirse por medio de la utilización de sus formas etoxiladas. Aunque los tensioactivos etoxilados pueden mitigar la irritación cutánea y ocular en las composiciones en las cuales se incluyen, un problema principal del uso de estos tensioactivos es que resulta difícil obtener propiedades deseadas de límite elástico en una sistema etoxilado.

La patente de Estados Unidos n.º 5.139.770 describe el uso de homopolímeros reticulados de vinil pirrolidona en las formulaciones que contienen tensioactivos tales como champú acondicionador para obtener viscosidades relativamente elevadas. No obstante, la patente no muestra el modo de crear un fluido de límite elástico con elevada transparencia óptica que sea también de dilución por cizalla.

La patente de Estados Unidos n.º 5.663.258 describe la preparación de copolímeros reticulados de vinil

pirrolidona/acetato de vinilo. Se obtienen viscosidades elevadas cuando se combina el polímero con agua pero no se muestra el uso del polímero para crear un fluido de límite elástico que se active por medio de un tensioactivo.

5 La patente de Estados Unidos n.º 6.645.476 describe un polímero soluble en agua preparado a partir de la polimerización por radicales libres de un macrómero etoxilado hidrofólicamente modificado en combinación con un segundo monómero copolimerizable seleccionado entre ácidos insaturados y sus sales y/o un miríada de otros monómeros que incluyen N-vinil lactamas y acetato de vinilo. Los polímeros preferidos son reticulados y se polimerizan a partir de macrómeros etoxilados e hidrofólicamente modificados en combinación con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico neutralizado. Las viscosidades de las soluciones acuosas al 1 % del polímero  
10 preferentemente varían desde 20.000 mPa·s hasta 100.000 mPa·s. No se muestra un polímero activado con tensioactivo desprovisto de unidades de repetición de macrómero etoxilado e hidrofólicamente modificado que proporcionen un fluido de límite elástico que exhiba buenas propiedades de suspensión sin un aumento sustancial de la viscosidad.

15 La patente de Estados Unidos n.º 6.635.702 divulga composiciones de tensioactivo acuoso que comprenden al menos un tensioactivo y un modificador de la reología copolimérico de acrilato reticulado, que procede de ácido (met)acrílico, acrilato de (m)etilo y poli(éteres de alqueno) de polialcoholes de sacarosa. Otros componentes de la composición son materiales insolubles, tales como los compuestos de silicón o mica revestida. El modificador de la reología comprende ácidos carboxílicos monoinsaturados, monómeros vinílicos no ácidos, tales como acrilamida o  
20 acrilatos y compuestos poliinsaturados para generar reticulación tal como poli(éteres de alqueno) de polialcoholes de sacarosa. Estos compuestos tienen carácter anfífilo. Además, las composiciones comprenden tensioactivos de material perlescente tal como mica.

25 Otras composiciones poliméricas reticuladas se conocen a partir de los documentos US2006/0084586, US2010/0184631 y US 4 282 928.

30 Todavía existe el reto no solo de demostrar la capacidad de suspender partículas eficazmente en las composiciones que contienen micro-geles estables, sino también de exhibir la suavidad deseable, perfiles de reología deseables, transparencia y características estéticas a través de un amplio intervalo de condiciones de temperatura y pH a bajos niveles de utilización de polímero. Por consiguiente, es necesario un fluido de límite elástico basado en partículas de micro-gel poliméricas donde la concentración de polímero no sea mayor de un 5 % en peso, basado en el peso de la composición en la cual se incluye y que tenga un valor de límite elástico de al menos 0,1 Pa, donde el límite elástico, el módulo elástico y la transparencia óptica sea sustancialmente independientes de pH. También es necesario  
35 proporcionar fluidos de límite elástico formulados con tensioactivos suaves tales como, por ejemplo, tensioactivos que contengan restos de óxido de etileno.

### Sumario de la invención

40 La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

45 1. Una composición de fluido de límite elástico que comprende agua, al menos un polímero anfífilo, reticulado y no iónico y al menos un tensioactivo, donde la concentración de dicho polímero varía de un 0,5 a un 5 % en peso y la concentración de dicho tensioactivo varía de un 1 a un 30 % en peso (base de peso activo), basado en el peso total de la composición.

50 2. Una composición de la realización 1, donde la concentración de dicho polímero varía de un 0,5 a un 3 % en peso.

55 3. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polímero se prepara a partir de una mezcla monomérica que comprende al menos un monómero hidrófobo y al menos un monómero hidrófilo.

60 4. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho polímero se prepara a partir de una mezcla monomérica que comprende al menos un 30 % en peso de dichos monómeros hidrófilos y al menos un 5 % en peso de dichos monómeros hidrófobos.

65 5. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicha mezcla monomérica comprende al menos un monómero de reticulación que está presente en una cantidad suficiente para incorporarse a dicho polímero de un 0,01 a un 1 % en peso, basado en el peso total del polímero.

70 6. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho monómero de reticulación contiene una media de 3 restos insaturados aptos para reticulación.

75 7. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la mezcla monomérica comprende un monómero de reticulación que está presente en una cantidad suficiente para incorporarse a dicho polímero de un 0,01 a un 0,3 % en peso, basado en el peso total del polímero seco.

8. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores donde el al menos un monómero hidrófilo está

seleccionado entre al menos una vinil lactama.

9. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un monómero hidrófobo está seleccionado entre al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>.

5 10. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicha mezcla monomérica además comprende un monómero asociativo y/o un monómero semi-hidrófobo.

10 11. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha vinil lactama es N-vinil pirrolidona, y dicho éster vinílico está seleccionado entre formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo y sus mezclas; dicho (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> está seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas; y dicho (met)acrilato alcoxilado hidrofóticamente modificado está seleccionado entre metacrilato de cetilo polietoxilado, metacrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, metacrilato de behenilo polietoxilado (BEM), (met)acrilato de cerotilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado, (met)acrilato de melisilo polietoxilado y sus mezclas; y sus mezclas.

20 12. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre poli(éteres de alilo) de trimetilolpropano, poli(éteres de alilo) de pentaeritritol, poli(éteres de alilo) de sacarosa y sus mezclas.

25 13. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiletano, tri(met)acrilato de tetrametilmetano y sus mezclas.

30 14. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol; y sus mezclas.

35 15. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polímero está en forma de partículas que exhiben un hinchamiento plano de al menos un factor de 2,5 en dimensión lineal en presencia de lauril sulfato de sodio y un 0,1 % en peso de cloruro sódico.

16. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo está seleccionado entre un tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico y sus mezclas.

40 17. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo está seleccionado entre un tensioactivo aniónico.

18. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo está seleccionado entre un tensioactivo aniónico y un tensioactivo anfótero.

45 19. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo aniónico es etoxilado.

50 20. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo aniónico consiste en una media de 1 a 3 moles de etoxilación.

21. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un tensioactivo aniónico contiene una media de 1 a 2 moles de etoxilación.

55 22. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo aniónico está seleccionado entre dodecil sulfato de sodio, lauril sulfato de sodio, lauret sulfato de sodio y sus mezclas.

23. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo anfótero es cocoamidopropil betaína.

60 24. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores donde al menos un polímero y al menos un tensioactivo están sustancialmente libres de restos de óxido de etileno.

25. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de tensioactivo es menor de un 25 % en peso, basado en el peso de la composición total.

65 26. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la concentración de tensioactivo varía de un 6 a un 20 % en peso (material activo), basado en el peso de la composición total.

## ES 2 554 951 T3

27. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la proporción de tensioactivo aniónico con respecto a tensioactivo anfótero (material activo) es de 10:1 a 2:1 en un aspecto, y de 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4,5:1, 4:1 o 3:1 en otro aspecto.
- 5 28. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la cantidad de sólidos poliméricos varía de un 1 a un 3 % en peso, basado en el peso de la composición total.
29. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho límite elástico es al menos de 0,1 Pa.
- 10 30. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho límite elástico es al menos de 0,5 Pa.
31. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho límite elástico es al menos de 1 Pa.
- 15 32. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicha composición es capaz de suspender perlas de un tamaño entre 0,5 y 1,5 mm durante al menos un mes a 23 °C, donde la diferencia de peso específico entre las perlas y el agua está entre +/- 0,2 y 0,5.
- 20 33. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicha composición es capaz de suspender microcápsulas de un tamaño entre 0,5 y 300  $\mu\text{m}$  durante al menos un mes a 23 °C, donde la diferencia de peso específico entre las perlas de microcápsulas y agua está entre +/- 0,01 y 0,5.
- 25 34. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicha composición es capaz de suspender perlas de un tamaño entre 0,5 y 1,5 mm durante al menos un mes a 23 °C, donde la diferencia de peso específico entre el material de las perlas y agua está entre 0,2 y 0,5.
- 30 35. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho límite elástico es sustancialmente independiente de pH dentro del intervalo de pH de 2 a 14.
36. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dicho límite elástico es sustancialmente independiente de pH dentro del intervalo de pH de 3 a 10.
- 35 37. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores que además comprende partículas de mica.
38. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores que es de aspecto perlescente.
39. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el porcentaje de transmisión óptica es al menos de un 10 %.
- 40 40. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el porcentaje de transmisión óptica es al menos de un 20 %.
- 45 41. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde la viscosidad es menor de 2 Pa·s a una tasa de cizalla de 3 segundos recíprocos.
42. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, que tiene un índice de dilución por cizalla menor de 0,5 a tasas de cizalla entre 0,1 y 1 segundo recíproco.
- 50 43. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso a una tensión oscilatoria por debajo de una tensión crítica a una frecuencia fija.
44. Una composición de las realizaciones 1 a 43, donde dicho polímero es un polímero en dispersión.
- 55 45. Una composición de la realización 44, donde dicho polímero se prepara de un 95 a un 99,5 % en peso, de una combinación de al menos una vinil lactama y al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ , donde al menos un 30 % en peso de dicha combinación monomérica está seleccionado entre una vinil lactama, de un 0,05 a un 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ , opcionalmente hasta un 5 % en peso de un monómero semi-hidrófobo y/o asociativo (dicho porcentaje en peso está basado en el peso de los monómeros totales) y de un 0,01 a un 1% en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso del polímero seco).
- 60 46. Una composición de la realización 45, donde dicha vinil lactama es N-vinil pirrolidona, y dicho éster vinílico está seleccionado entre formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo,
- 65

palmitato de vinilo, estearato de vinilo y sus mezclas: dicho (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> está seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas; y sus mezclas.

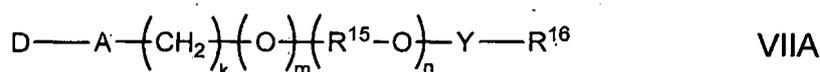
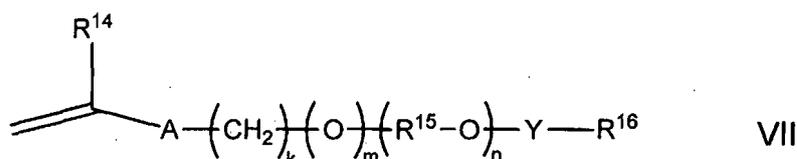
47. Una composición de la realización 46, donde dicho polímero en dispersión se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende de un 30 a un 90 % en peso de N-vinil pirrolidona, de un 10 a un 35 % en peso de al menos un éster vinílico seleccionado entre acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo y estearato de vinilo, de un 0 a un 35 % en peso de dimetilacrilamida, de un 0,5 a un 5 % en peso de (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas.

48. Una composición de la realización 47, donde dicho polímero en dispersión se prepara a partir de una mezcla monomérica que comprende N-vinil pirrolidona, acetato de vinilo y un (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas; y sus mezclas.

49. Una composición de cualquiera de las realizaciones 44 a 48, donde dicho polímero en dispersión se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende de un 60 a un 90 % en peso de N-vinil pirrolidona.

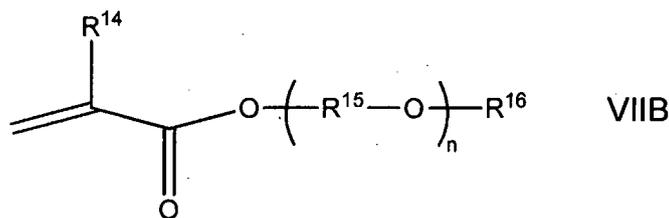
50. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 49, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una parte de sección media de polioxialquileno, y (iii) una parte de grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.

51. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 50, donde dicho monómero asociativo está representado por medio de las fórmulas VII y VIIA:



donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo; A es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinílico o alílico; (R<sup>15</sup>-O)<sub>n</sub> es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>15</sup> es un resto alquileno divalente seleccionado entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> y sus combinaciones; y n es un número entero dentro del intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es -R<sup>15</sup>O-, -R<sup>15</sup>NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R<sup>15</sup>NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R<sup>16</sup> es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> con sustitución de arilo; donde el grupo alquilo R<sup>16</sup>, grupo arilo, grupo fenilo opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, grupo alcóxilo, grupo bencilo, grupo estirilo y un grupo halógeno.

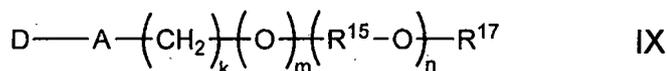
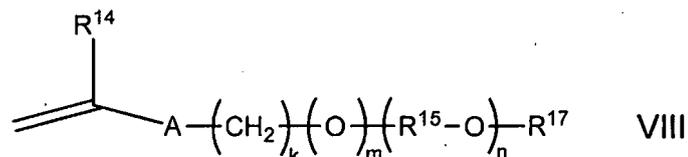
52. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 51, donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIA:



donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo;  $\text{R}^{15}$  es un resto alquileo divalente seleccionado independientemente entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_4\text{H}_8$ , y  $n$  representa un número entero que varía de 10 a 60,  $(\text{R}^{15}\text{-O})$  se puede disponer con una configuración aleatoria o de bloques;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , un fenilo con sustitución de alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , un fenilo con sustitución de aralquilo y un alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  con sustitución de arilo, donde el grupo alquilo  $\text{R}^{16}$ , grupo arilo, grupo fenilo opcionalmente comprenden uno o más sustituyentes seleccionado entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, grupo estirilo y un grupo halógeno.

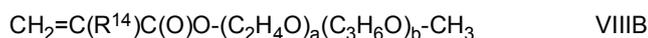
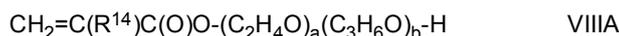
53. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 52, donde dicho monómero semi-hidrófobo comprende (i) una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una parte de sección media de polioxialquileo, y (iii) una parte de grupo terminal seleccionada entre hidrógeno o un grupo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

54. Una composición de cualquiera de 45 a 53 donde dicho monómero semi-hidrófobo está seleccionado entre al menos un monómero representado por medio de las fórmulas VIII y IX:



donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(\text{R}^{15}\text{-O})_n$  es un resto de polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ,  $\text{R}^{15}$  es un resto alquileo divalente seleccionado entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , o  $\text{C}_4\text{H}_8$  y sus combinaciones; y n es un número entero dentro del intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional;  $\text{R}^{17}$  está seleccionado entre hidrógeno y un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  lineal o ramificado (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo y terc-butilo); y D representa un resto vinílico o alílico.

55. Una composición de las realizaciones 45 a 54, donde dicho monómero semi-hidrófobo está seleccionado entre al menos un monómero representado por medio de las fórmulas VIIIA y VIIIB:



donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, con la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

56. Una composición de la realización 55, donde b es 0.

57. Una composición de las realizaciones 45 a 56, donde dicho monómero asociativo está seleccionado entre

- metacrilato de laurilo polietoxilado, (met)acrilato de cetilo polietoxilado, metacrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, metacrilato de behenilo polietoxilado, (met)acrilato de cerotilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado, (met)acrilato de melisilo polietoxilado, donde la parte polietoxilada del monómero contiene de 2 a 50 unidades de óxido de etileno, y dicho monómero semi-hidrófobo está seleccionado entre (met)acrilato de metoxi polietilenglicol o (met)acrilato de polietilenglicol, donde la parte polietoxilada del monómero contiene de 2 a 50 unidades de óxido de etileno.
58. Una composición de las realizaciones 45 a 57, donde dicho monómero de reticulación está seleccionado entre un monómero que tiene una media de 3 grupos funcionales insaturados aptos para reticulación.
59. Una composición de las realizaciones 45 a 58, donde dicho agente de reticulación es éter trialílico de pentaeritritol.
60. Una composición de las realizaciones 44 a 59, donde dicho polímero en dispersión se prepara en presencia de un polímero de estabilización.
61. Una composición de la realización 60, donde dicho estabilizador estérico está seleccionado entre un copolímero de N-vinil pirrolodiona/metacrilato de estearilo/acrilato de butilo, el éster del producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con alquilo C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> y un poliol seleccionado entre glicerina y/o un poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina, y sus mezclas.
62. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores que contiene una mezcla de tensioactivos donde al menos un 75 % en peso de dicha mezcla de tensioactivos está formada por tensioactivos que contienen restos de óxido de etileno.
63. Un fluido de límite elástico de cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende, al menos un polímero anfífilo sustancialmente no iónico y reticulado y al menos un tensioactivo y agua, donde dicho polímero contiene no más de un 5 % en peso de un monómero iónico.
64. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, que además comprende un electrolito.
65. Una composición de la reivindicación 64, donde dicho electrolito está seleccionado entre pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio, citrato de sodio o potasio, cloruro cálcico y bromuro cálcico, haluros de cinc, cloruro de bario, nitrato de calcio, cloruro de potasio, cloruro sódico, yoduro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de amonio, nitratos de amonio y de metal alcalino y sus mezclas.
66. Una composición de la realización 65, donde la cantidad de electrolito varía de un 0,1 a un 4 % en peso, basado en el peso de la composición total.
67. Una composición de cualquiera de las realizaciones 44 a 66, que además comprende un material insoluble, un material en forma de partículas o sus combinaciones.
68. Una composición de la realización 67, donde dicho material en forma de partículas está seleccionado entre mica, mica revestida, pigmentos, exfoliantes, agentes anti-caspa, arcilla, arcilla apta para hinchamiento, laponita, microesponjas, perlas cosméticas, microcápsulas cosméticas, escamas y sus mezclas.
69. Una composición de la realización 67, donde dicho material en forma de partículas está seleccionado entre arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, perlas de poliestireno y sus mezclas.
70. Una composición de la realización 67, donde dicho material insoluble está seleccionado entre burbujas de gas, liposomas, siliconas y sus mezclas.
71. Un fluido de perforación en perforación de formaciones subterráneas que comprende un fluido de límite elástico de cualquiera de las realizaciones 1 a 66.
72. Un fluido de fracturación hidráulico para su uso en la fracturación de formaciones subterráneas que comprende un fluido de límite elástico de cualquiera realización 1 a 66.
73. Un fluido de fracturación hidráulico de la realización 72, que además comprende un agente de sostén.
74. El uso de una composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las realizaciones 1 a 70 como modificador de la reología.
75. El uso de una composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las realizaciones 1 a 70, formada en un fluido de perforación para la perforación de formaciones subterráneas o formado por un fluido de fracturación

hidráulico para la fracturación de formaciones subterráneas.

A menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes, partes y proporciones expresados en la presente memoria están basados en el peso total de los componentes presentes en las composiciones de la presente invención.

Por "no iónico" se entiende que el monómero, composición monomérica o polímero preparado a partir de la composición monomérica está desprovisto de un restos iónicos o ionizables ("no ionizables").

Un resto ionizable es un cualquier grupo que pueda ionizarse por medio de neutralización con un ácido o una base.

Un resto iónico o ionizado es cualquier resto que se haya neutralizado por medio de un ácido o una base.

Por "sustancialmente no iónico" se entiende que el monómero, composiciones monomérica o el polímero preparado a partir de la composición monomérica contiene menos de un 5 % en peso en un aspecto, menos de un 3 % en peso en otro aspecto, menos de un 1 % en peso en un aspecto adicional, menos de un 0,5 % en peso en otro aspecto adicional, menos de un 0,1 % en peso en un aspecto adicional, y menos de un 0,05 % en peso en otro aspecto, de una resto ionizable y/o ionizado.

Para los fines de la memoria descriptiva, el prefijo "(met)acrilo" significa "acrilo" así como "metacrilo". Por ejemplo, el término "(met)acrilamida" incluye tanto acrilamida como metacrilamida.

#### Descripción de las realizaciones ejemplares

Al tiempo que se han expresado intervalos de peso solapantes para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar presentes en las composiciones de la invención para realizaciones especificadas y aspectos de la invención, debería resultar fácilmente evidente que se selecciona la cantidad específica de cada componente en las composiciones divulgadas a partir de su intervalo divulgado, de modo que se ajusta la cantidad de cada componente de manera que la suma de todos los componentes en la composición sea de un 100 por ciento total en peso. Las cantidades empleadas varían con la finalidad y carácter del producto deseado y se pueden determinar de forma sencilla por parte del experto en la técnica.

Se ha descubierto que, inesperadamente, se obtienen fluidos de límite elástico elevado con excelente dilución por cizalla y transparencia óptico a lo largo de un intervalo de pH amplio, si se mezclan determinados polímeros anfífilos, no iónicos y químicamente reticulados con tensioactivos en agua.

#### Polímero Anfífilo

Los polímeros anfífilos, no iónicos, reticulados útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de los componentes monoméricos que contienen insaturación polimerizable por radicales libres.

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, reticulados útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición monomérica que comprende al menos un monómero insaturado, hidrófilo y no iónico, al menos un monómero hidrófobo insaturado, y al menos un monómero de reticulación poliinsaturado. En un aspecto, el copolímero se puede polimerizar a partir de una composición monomérica que comprende cualquier proporción en peso de monómero insaturado hidrófilo y no iónico con respecto a monómero hidrófobo insaturado.

En una realización, los copolímeros se pueden polimerizar a partir de una composición monomérica que normalmente tiene una proporción de monómero hidrófilo con respecto a monómero hidrófobo de 5:95 % en peso a 95:5 % en peso, de 15:85 % en peso a 85:15 % en peso en otro aspecto, y de 30:70 % en peso a 70:30 % en peso en un aspecto adicional, basado en el peso total de los monómeros hidrófilos e hidrófobos presentes. El componente de monómero hidrófilo se puede seleccionar entre un monómero hidrófilo individual o una mezcla de monómeros hidrófilos, y el componente monomérico hidrófobo pueden seleccionarse entre un monómero hidrófobo individual o una mezcla de monómeros hidrófobos.

#### Monómero Hidrófilo

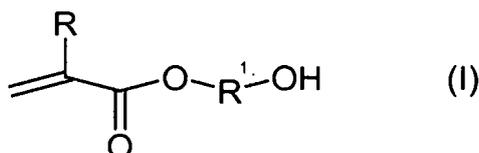
Los monómeros hidrófilos representativos incluyen, pero sin limitarse a, N-vinilamidas cíclicas y de cadena abierta (N-vinil lactamas que contienen de 4 a 9 átomos en el resto de anillo de lactama, donde los átomos de carbono se pueden sustituir opcionalmente por uno o más grupos alquilo inferior tal como metilo, etilo o propilo); (met)acrilatos de hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>); monómeros vinílicos que contienen un grupo amino seleccionados entre (met)acrilamida, N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamidas, N,N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamidas, N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamidas y N,N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamidas, donde los restos alquilo sobre los grupos amino disustituidos pueden ser iguales o diferentes, y donde los restos alquilo sobre los grupos amino monosustituidos y disustituidos pueden estar opcionalmente sustituidos por un grupo hidroxilo; otros monómeros incluyen alcohol vinílico; vinil imidazol; y (met)acrilonitrilo. También se pueden utilizar las mezclas de los monómeros

anteriores.

Las N-vinilamidas de cadena abierta representativas incluyen N-vinilformamida, N-metil-N-vinilformamida, N-(hidroximetil)-N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilmetilacetamida, N-(hidroximetil)-N-vinilacetamida y sus mezclas. Adicionalmente, también se pueden emplear los monómeros que contienen un resto de N-vinil lactama colgante, por ejemplo, (met)acrilato de N-vinil-2-etil-2-pirrolidona.

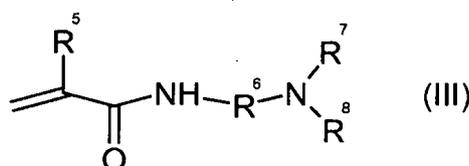
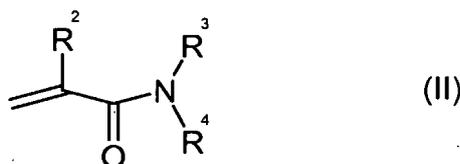
Las N-vinilamidas cíclicas representativas (también conocidas como N-vinil lactamas) incluyen N-vinil-2-pirrolidona, N-(1-metil vinil)pirrolidinona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil pirrolidinona, N-vinil-3,3-dimetil pirrolidinona, N-vinil-5-etil pirrolidinona y N-vinil-6-metil-piperidona y sus mezclas.

Los (met)acrilatos de hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) se pueden representar estructuralmente por medio de la fórmula siguiente:



donde R es hidrógeno o metilo y R<sup>1</sup> es un resto alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, donde el resto alquileo puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos metilo. Los monómeros representativos incluyen 2-hidroxietyl(met)acrilato, 3-hidroxi-propil(met)acrilato, 4-hidroxi-butyl(met)acrilato y sus mezclas.

Los monómeros vinílicos que contienen grupo amino incluyen (met)acrilamida, diacetona acrilamida y monómeros que vienen estructuralmente representados por medio de las fórmulas siguientes:



La Fórmula (II) representa N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamida o N,N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamida donde R<sup>2</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>3</sup> está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> e hidroxialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y R<sup>4</sup> está seleccionado de forma independiente entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

La Fórmula (III) representa N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminoalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)acrilamida o N,N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)(met)acrilamida donde R<sup>5</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>6</sup> es alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, R<sup>7</sup> está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y R<sup>8</sup> está seleccionado de forma independiente entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

Las N-alquil(met)acrilamidas representativas incluyen, pero sin limitarse a, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-terc-butyl(met)acrilamida, N-(2-hidroxietyl)(met)acrilamida, N-(3-hidroxi-propil)(met)acrilamida y sus mezclas.

Las N,N-dialquil(met)acrilamidas representativas incluyen, pero sin limitarse a, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietyl(met)acrilamida, N,N-di(di-2-hidroxietyl)(met)acrilamida, N,N-di(di-3-hidroxi-propil)(met)acrilamida, N-metil,N-etil(met)acrilamida y sus mezclas.

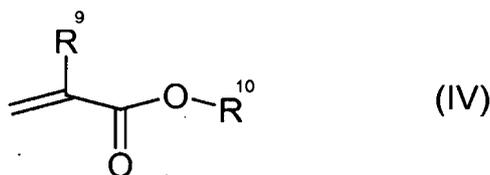
Las N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas representativas incluyen, pero sin limitarse a, N,N-dimetilaminoetyl(met)acrilamida, N,N-dietylaminoetyl(met)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida y sus mezclas.

## Monómero Hidrófobo

Los monómeros hidrófobos apropiados para la preparación de composiciones poliméricas anfífilas, no iónicas y reticuladas de la invención se explican a continuación. En un aspecto, los monómeros hidrófobos apropiados están seleccionados entre, pero sin limitarse a, uno o más ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; uno o más de éster de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono; uno o más de ésteres vinílicos de alcoholes que contiene de 1 a 22 átomos de carbono; una o más sustancias aromáticas vinílicas que contienen de 8 a 20 átomos de carbono; uno o más haluros de vinilo; uno o más haluros de vinilideno; una o más alfa-olefinas lineales o ramificadas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono; un monómero asociativo que tiene un grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono; y sus mezclas.

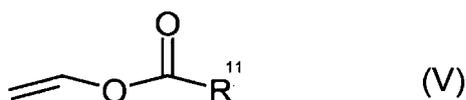
## Monómero Semi-Hidrófobo

- 15 Opcionalmente, se puede usar al menos un monómero semi-hidrófobo en la preparación de los polímeros anfífilos de la invención. Un monómero semi-hidrófobo es similar en cuanto a estructura a un monómero asociativo, pero tiene un grupo terminal sustancialmente no hidrófobo seleccionado entre hidroxilo o un resto que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 20 En un aspecto de la invención, los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono pueden venir representados por medio de la fórmula siguiente:



25 donde R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>10</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Los monómeros representativos bajo la fórmula (IV) incluye, pero sin limitarse a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo y sus mezclas.

30 Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono pueden venir representados por medio de la fórmula siguiente:



35 donde R<sup>11</sup> es un grupo alifático C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> que puede ser un alquilo o alquenilo. Los monómeros representativos bajo la fórmula (V) incluyen, pero sin limitarse a, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo y sus mezclas.

40 En un aspecto, los ésteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono pueden venir representados por medio de la fórmula siguiente:



45 donde R<sup>13</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Los monómeros representativos de la fórmula (VI) incluyen éter metil vinílico, éter etil vinílico, éter butil vinílico, éter isobutil vinílico, éter 2-etilhexil vinílico, éter decil vinílico, éter lauril vinílico, éter estearil vinílico, éter behenil vinílico y sus mezclas.

50 Los monómeros aromáticos vinílicos representativos incluyen, pero sin limitarse a, estireno, alfa-metilestireno, 3-metil estireno, 4-metil-estireno, 4-propil estireno, 4-terc-butil estireno, 4-n-butil estireno, 4-n-decil estireno, vinil

naftaleno y sus mezclas.

Los haluros de vinilo y vinilideno representativos incluyen, pero sin limitarse a, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y sus mezclas.

5 Las alfa-olefinas representativas incluyen, pero sin limitarse a, etileno, propileno, 1-buteno, iso-butileno, 1-hexeno y sus mezclas.

10 El monómero asociativo de la invención tiene una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización por adición con los otros monómeros de la invención; una parte de sección media de polioxialquileno (ii) para conferir propiedades hidrófilas y/o hidrófobas selectivas al polímero de producto, y una parte de grupo terminal hidrófobo (iii) para proporcionar propiedades hidrófobas selectivas al polímero.

15 La parte (i) que proporciona el grupo terminal etilénicamente insaturado puede ser un residuo procedente de un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. Alternativamente, la parte (i) del monómero asociativo puede ser un residuo procedente de un éter alílico o un éter vinílico; un monómero de uretano con sustitución de vinilo no iónico, tal como el divulgado en la patente de Estados Unidos re-expedida n.º 33.156 o la patente de Estados Unidos n.º 5.294.692; o un producto de reacción de urea con sustitución de vinilo, tal como el que se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.011.978.

20 La parte de sección media (ii) es un segmento de polioxialquileno de 2 a 150 en un aspecto, de 1 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional, unidades de óxido de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de repetición. La parte de sección media (ii) incluye segmentos de polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno, y sus combinaciones que comprenden de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto y de 10 a 60 en un aspecto adicional, de unidades de óxido de etileno, propileno y/o butileno, dispuestas en secuencias aleatorias o de bloques de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

30 La parte terminal de grupo hidrófobo (iii) del monómero asociativo es un resto de hidrocarburo que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburos: un alquilo lineal C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de aralquilo y grupos alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> con sustitución de arilo.

35 Los ejemplos no limitantes de partes de grupo terminal hidrófobo apropiados (iii) de los monómeros asociativos son grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, tales como caprilo (C<sub>8</sub>), iso-octilo (C<sub>8</sub> ramificado), decilo (C<sub>10</sub>), laurilo (C<sub>12</sub>), miristilo (C<sub>14</sub>), cetilo (C<sub>16</sub>), cetearilo (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>), estearilo (C<sub>18</sub>), isostearilo (C<sub>18</sub> ramificado), araquidilo (C<sub>20</sub>), behenilo (C<sub>22</sub>), lignocerilo (C<sub>24</sub>), cerotilo (C<sub>26</sub>), montanilo (C<sub>28</sub>), melisilo (C<sub>30</sub>) y similares.

40 Los ejemplos de grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono que proceden de una fuente natural incluyen, sin limitarse, grupos alquilo procedentes de aceite de cacahuate hidrogenado, aceite de soja y aceite de colza (todos predominantemente C<sub>18</sub>), aceite de sebo hidrogenado (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) y similares; y terpenoles C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> hidrogenados, tales como geraniol hidrogenado (C<sub>10</sub> ramificado), farnesol hidrogenado (C<sub>15</sub> hidrogenado), fitol hidrogenado (C<sub>20</sub> hidrogenado) y similares.

45 Los ejemplos no limitantes de grupos fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> incluyen octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isoocilfenilo, sec-butilfenilo y similares.

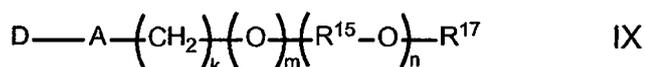
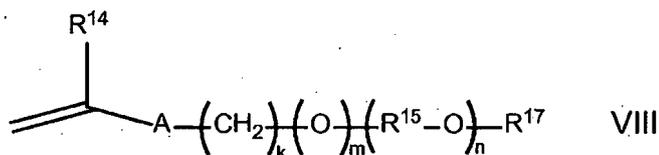
50 Los grupos alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> con sustitución de arilo a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, estirilo (por ejemplo, 2-feniletilo), distirilo (por ejemplo, 2,4-difenilbutilo), tristirilo (por ejemplo, 2,4,6-trifenilhexilo), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, tristirilfenolilo y similares.

55 Los grupos alquílicos carbocíclicos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> apropiados incluyen, sin limitarse a, grupos procedentes de esteroides procedentes de fuentes animales, tales como colesterol, lanosterol, 7-deshidrocolesterol, y similares; procedentes de fuentes vegetales, tales como fitosterol, estigmasterol, campesterol y similares; y procedentes de fuentes de levaduras, tales como ergosterol, micosterol y similares. Otros grupos terminales hidrófobos de alquilo carbocíclicos útiles en la presente invención incluyen, sin limitarse a, ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, decahidronaftilo, y grupos procedentes de materiales carbocíclicos naturales, tales como pineno, retinol hidrogenado, alcanfor, alcohol isobornílico y similares.

60 Los monómeros asociativos útiles se pueden preparar por medio de cualquier método conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 4.421.902 de Chang et al; n.º 4.384.096 de Sonnabend; n.º 4.514.552 de Shay et al; n.º 4.600.761 de Ruffner et al; n.º 4.616.074 de Ruffner; n.º 5.294.692 de Barron et al.; n.º 5.292.843 de Jenkins et al.; n.º 5.770.760 de Robinson; y n.º 5.412.142 de Wilkerson, III et al.

65 En un aspecto, los monómeros asociativos a modo de ejemplo incluyen los representados por medio de las fórmulas (VII) y (VIIA):

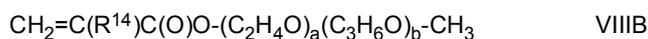
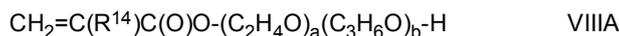




donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo; A

- 5 es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-,  
-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno);  
E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando  
10 k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1; (R<sup>15</sup>-O)<sub>n</sub> es un resto de polioxialquileo, que  
puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileo C<sub>2</sub>-  
C<sub>4</sub>, R<sup>15</sup> es un resto alquileo divalente seleccionado entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> y sus combinaciones; y n es un  
número entero dentro del intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un  
aspecto adicional; R<sup>17</sup> está seleccionado entre hidrógeno y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado (por ejemplo,  
metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo y terc-butilo); y D representa un resto vinílico o alílico.

- 15 En un aspecto, el monómero semi-hidrófobo de fórmula VIII puede venir representado por medio de las fórmulas  
siguientes:



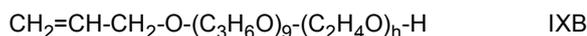
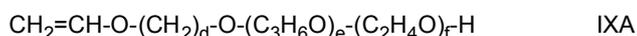
- 20 donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en  
otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un  
aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, con la condición de que "a" y "b" no  
pueden ser 0 al mismo tiempo.

- 25 Los ejemplos de monómeros semi-hidrófobos de fórmula VIII A incluyen poli(metacrilato de etilenglicol) disponible  
con los nombres de producto Blemmer® PE-90 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 2, b = 0), PE-200 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 4,5, b = 0) y  
PE-350 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 8, b = 0); poli(metacrilato de propilen glicol) disponible con los nombres de producto  
Blemmer® PP-1000 (R<sup>14</sup> = metilo, b = 4-6, a = 0), PP-500 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 0, b = 9), PP-800 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 0, b =  
13); poli(metacrilato de etilenglicol y propilenglicol) disponible con los nombres de producto Blemmer® 50PEP-300  
30 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 3,5, b = 2,5), 70PEP-350B (R<sup>14</sup> = metilo, a = 5, b = 2); poli(acrilato de etilenglicol) disponible con los  
nombres de producto Blemmer® AE-90 (R<sup>14</sup> = hidrógeno, a = 2, b = 0), AE-200 (R<sup>14</sup> = hidrógeno, a = 2, b = 4,5), AE-  
400 (R<sup>14</sup> = hidrógeno, a = 10, b = 0); poli(acrilato de propilenglicol) disponible con los nombres de producto  
Blemmer® AP-150 (R<sup>14</sup> = hidrógeno, a = 0, b = 3), AP-400 (R<sup>14</sup> = hidrógeno, a = 0, b = 6), AP-550 (R<sup>14</sup> = hidrógeno,  
a = 0, b = 9). Blemmer® es una marca comercial de NOF Corporation, Tokio, Japón.

- 35 Los ejemplos de monómeros semi-hidrófobos de fórmula VIII B incluyen poli(metacrilato de metoxietilenglicol)  
disponible con los nombres comerciales de Visiomer® MPEG 750 MA W (R<sup>14</sup> = metilo, a = 17, b = 0), MPEG 1005  
MA W (R<sup>14</sup> = metilo, a = 22, b = 0), MPEG 2005 MA W (R<sup>14</sup> = metilo, a = 45, b = 0) y MPEG 5005 MA W (R<sup>14</sup> =  
metilo, a = 113, b = 0) de Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Alemania); Bisomer® MPEG 350 MA (R<sup>14</sup> = metilo, a = 8,  
b = 0) y MPEG 550 MA (R<sup>14</sup> = metilo, a = 12, b = 0) de GEO Specialty Chemicals, Ambler, PA; Blemmer® PME-100  
40 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 2, b = 0), PME-200 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 4, b = 0), PME400 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 9, b = 0), PME-1000 (R<sup>14</sup>  
= metilo, a = 23, b = 0), PME-4000 (R<sup>14</sup> = metilo, a = 90, b = 0).

En un aspecto, el monómero semi-hidrófobo explicado en la fórmula IX puede venir representado por medio de las  
fórmulas:

45



donde d es un número entero de 2, 3 o 4; e es un número entero dentro del intervalo de 1 a 10 en un aspecto, de 2 a 8 en otro aspecto, y de 3 a 7 en un aspecto adicional; f es un número entero dentro del intervalo de 5 a 50 en un aspecto, de 8 a 40 en otro aspecto, y de 10 a 30 en un aspecto adicional; g es un número entero dentro del intervalo de 1 a 10 en un aspecto, de 2 a 8 en otro aspecto, y de 3 a 7 en un aspecto adicional; y h es un número entero dentro del intervalo de 5 a 50 en un aspecto y de 8 a 40 en otro aspecto; e, f, g y h pueden ser 0 con la condición de que e y f no pueden ser 0 al mismo tiempo, y g y h no pueden ser 0 al mismo tiempo.

Los monómeros de fórmulas IXA y IXB están comercialmente disponibles con los nombres comerciales Emulsogen® R109, R208, R307, RAL109, RAL208 y RAL307 comercializados por Clariant Corporation; BX-AA-E5P5 comercializado por Bimax, Inc.; y sus combinaciones. EMULSOGEN7 R109 es un éter vinílico de 1,4-butanodiol aleatoriamente propoxilado/etoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CH-O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_{10}\text{H}$ ; Emulsogen® R208 es un éter vinílico de 1,4-butanodiol aleatoriamente propoxilado/etoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CH-O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ ; Emulsogen® 307 es un éter vinílico de 1,4-butanodiol aleatoriamente propoxilado/etoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CH-O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ ; Emulsogen® RAL109 es un éter alílico aleatoriamente propoxilado/etoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ ; Emulsogen® RAL208 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{H}$ ; Emulsogen® RAL307 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ ; y BX-AA-E5P5 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ .

En los monómeros semi-hidrófobos y asociativos de la invención, la parte de sección media de polioxialquileo presente en estos monómeros se puede utilizar para adaptar la naturaleza hidrófila y/o hidrófoba de los polímeros en los cuales se incluyen. Por ejemplo, las partes de secciones medias ricas en restos de óxido de etileno son más hidrófilas mientras que las partes de secciones medias ricas en restos de óxido de propileno son más hidrófobas. Por medio del ajuste de las cantidades relativas de restos de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno en estos monómeros, se pueden adaptar las propiedades hidrófilas e hidrófobas de los polímeros en los cuales se incluyen estos monómeros, según se desee.

La cantidad de monómero semi-hidrófobo y/o asociativo utilizado en la preparación de los polímeros de la presente invención puede variar ampliamente y depende, entre otras cosas, de las propiedades estéticas y reológicas finales deseadas en el polímero. Cuando se utiliza, la mezcla de reacción monomérica contiene uno o más monómeros seleccionados entre monómeros semi-hidrófobos y/o asociativos divulgados anteriormente en cantidades que varían de un 0,01 a un 15 % en peso en un aspecto, de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso en otro aspecto, de un 0,5 a un 8 % en peso en otro aspecto y de un 1, 2 o 3 a 5 % en peso en un aspecto adicional, basado en el peso de los monómeros totales.

#### Monómero Ionizable

En un aspecto de la invención, las composiciones poliméricas anfífilas, no iónicas y reticuladas de la invención se pueden polimerizar a partir de una composición monomérica que comprende de un 0 a un 5 % en peso de un monómero ionizable y/o ionizado, basado en el peso de los monómeros totales, con tal de que el valor de límite elástico de los fluidos de límite elástico deseados en los cuales se incluyen los polímeros de la invención no se vean afectados de manera negativa (es decir, el valor de límite elástico del fluido no cae por debajo de 0,1 Pa).

En otro aspecto, las composiciones poliméricas anfífilas de la invención se pueden polimerizar a partir de una composición monomérica que comprende menos de un 3 % en peso en un aspecto, menos de un 1 % en peso en otro aspecto, menos de un 0,5 % en peso en otro aspecto, menos de un 0,1 % en peso en un aspecto adicional, y menos de un 0,05 % en peso en otro aspecto, de un resto ionizable y/o ionizado, basado en el peso de los monómeros totales.

Los monómeros ionizables incluyen monómeros que tienen un resto neutralizable con base y monómeros que tienen un resto neutralizable con ácido. Los monómeros neutralizables con base incluyen ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos olefinicamente insaturado y sus sales que contienen de 3 a 5 átomos de carbono y sus anhídridos. Los ejemplos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y sus combinaciones. Otros monómeros ácidos incluyen ácido estirensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (monómero AMPS® disponible en Lubrizol Advanced Materials, Inc.), ácido vinil-sulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido ailsulfónico, ácido metalilsulfónico; y sus sales.

Los monómeros neutralizables con ácido incluyen monómeros olefinicamente insaturados que contienen un átomo de nitrógeno básico capaz de formar una sal o un resto cuaternizado tras la adición de un ácido. Por ejemplo, estos monómeros incluyen vinilpiridina, vinilpiperidina, vinilimidazol, vinilmetilimidazol, (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminopentilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo y (met)acrilato de dietilaminoetilo.

#### Monómero de Reticulación

En un aspecto, los polímeros anfífilos, no iónicos y reticulados útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición monomérica que comprende un primer monómero que comprende al menos un monómero insaturado, hidrófilo y no iónico, al menos un monómero hidrófobo, insaturado y no iónico y sus mezclas, y un tercer monómero que comprende al menos un monómero de reticulación poliinsaturado. Los monómeros de componente de la composición monomérica polimerizable pueden estar presentes en cualquier proporción en peso.

Se utiliza(n) monómero(s) de reticulación para polimerizar las reticulaciones covalentes en la cadena principal polimérica. En un aspecto, el monómero de reticulación es un compuesto poliinsaturado que contiene al menos 2 restos insaturados. En otro aspecto, el monómero de reticulación contiene al menos 3 restos insaturados. Los compuestos poliinsaturados a modo de ejemplo incluyen compuestos de di(met)acrilato tales como di(met)acrilato de etilen glicol, poli(di(met)acrilato de etilenglicol), di(met)acrilato de trietilen glicol, di(met)acrilato de 1,3-butilen glicol, di(met)acrilato de 1,6-butilen glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, 2,2'-bis(4-acriloxi-propiloxifenil)propano y 2,2'-bis(4-(acriloxidietoxi-fenil))propano; compuestos de tri(met)acrilato tales como, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano y tri(met)acrilato de tetrametilolmetano; compuestos de tetra(met)acrilato tales como tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de tetrametilolmetano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; compuestos de hexa(met)acrilato tales como hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; compuestos alílicos tales como (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo y maleato de dialilo; poli(éteres de alilo) de sacarosa que tienen de 2 a 8 grupos alilo por molécula, poli(éteres de alilo) de pentaeritritol tales como éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol y éter tetraalílico de pentaeritritol, y sus combinaciones; poli(éteres alílicos) de trimetilolpropano tales como éter dialílico de trimetilolpropano, éter trialílico de trimetilolpropano y sus combinaciones. Otros compuestos poliinsaturados apropiados incluyen divinil glicol, divinil benceno y metilbisacrilamida.

En otro aspecto, se pueden sintetizar los monómeros poliinsaturados apropiados por medio de una reacción de esterificación de un poliol preparado a partir de óxido de etileno u óxido de propileno o sus combinaciones, con un anhídrido insaturado tal como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, o una reacción de adición con isocianato insaturado tal como isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilbenceno.

También se pueden utilizar las mezclas de dos o más de los compuestos poliinsaturados anteriores para reticular los polímeros anfífilos y no iónicos de la invención. En un aspecto, la mezcla de monómero de reticulación insaturado contiene una media de 2 restos insaturados. En otro aspecto, la mezcla de monómeros de reticulación contiene una media de 2,5 restos insaturados. En otro aspecto, la mezcla de monómeros de reticulación contiene una media de 3 restos insaturados. En otro aspecto, la mezcla de monómeros de reticulación contiene una media de 3,5 restos insaturados.

En una realización de la invención, el componente monomérico de reticulación se puede usar en una cantidad que varía de un 0,01 a un 1 % en peso en un aspecto, de un 0,05 a un 0,75 % en peso en otro aspecto y de un 0,1 a un 0,5 % en peso en otro aspecto, basado en el peso seco del polímero anfífilo y no iónico de la invención.

En otra realización de la invención, el componente monomérico de reticulación contiene una media de 3 restos insaturados y se puede usar en una cantidad que varía de un 0,01 a un 0,3 % en peso en un aspecto, de un 0,02 a un 0,25 % en peso en otro aspecto, de un 0,05 a un 0,2 % en peso en otro aspecto, y de un 0,075 a un 0,175 % en peso en otro aspecto, y de un 0,1 a un 0,15 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total del polímero anfífilo y no iónico de la invención.

En un aspecto, el monómero de reticulación está seleccionado entre (met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano, éter trialílico de pentaeritritol y poli(éteres alílicos) de sacarosa que tienen 3 grupos alílicos por molécula.

#### Síntesis de Polímero Anfífilo

El polímero anfífilo, no iónico y reticulado de la presente invención se puede preparar usando técnicas convencionales de polimerización por radicales libres. Se llevan a cabo los procesos de polimerización en ausencia de oxígeno bajo atmósfera inerte tal como nitrógeno. En un aspecto, se emplean técnicas de polimerización por dispersión para obtener los polímeros de la invención. La polimerización se puede llevar a cabo en cualquiera sistema de disolvente apropiado tal como un disolvente de hidrocarburos, un disolvente orgánico así como también sus mezclas. Las reacciones de polimerización se inician mediante cualquier medio que tenga como resultado la generación de un radical libre apropiado. Se pueden utilizar los radicales de procedencia térmica, en los cuales se genera la especie radical a partir de disociación térmica y homolítica de peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, peroxiésteres, agua oxigenada y compuestos azo. Los iniciadores pueden ser solubles en agua o insolubles en agua dependiendo del sistema de disolvente empleado para la reacción de polimerización. Los compuestos de iniciador se pueden utilizar en una cantidad de hasta un 30 % en peso en un aspecto, de un 0,01 a un 10 % en peso en otro aspecto, y de un 0,2 a un 3 % en peso en otro aspecto, basado en el peso seco del polímero.

Los iniciadores solubles en agua de radicales libres a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, compuestos de persulfato inorgánicos, tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio; peróxidos tales como agua oxigenada, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo y peróxido de laurilo; hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; perácidos orgánicos, tales como ácido peracético y compuestos azo solubles en agua, tales como compuestos 2,2'-azobis(ter-alquilo) que tienen un sustituyente de disolución en agua sobre el grupo alquilo. Los compuestos solubles en aceite de radicales libres a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, 2,2'-azobisisobutironitrilo y similares. Los peróxidos y perácidos se pueden activar opcionalmente con agentes reductores, tales como disulfuro de sodio, formaldehído de sodio o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina y similares.

En un aspecto, los catalizadores de polimerización azo incluyen los iniciadores de polimerización por radicales libres Vazo®, disponibles en DuPont como Vazo® 44 (2,2'-azobis(2-(4,5-dihidroimidazol)propano), Vazo® 56 (dihidrocloreuro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)), Vazo® 67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)) y Vazo® 68 (ácido 4,4'-cianoaléxico).

Opcionalmente, se puede emplear el uso de sistemas de iniciador redox conocidos como iniciadores de polimerización. Dichos sistemas de iniciador redox incluyen un antioxidante(iniciador) y un reductor. Los oxidantes apropiados incluyen, por ejemplo, agua oxigenada, peróxido de sodio, peróxido de potasio, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de cumeno, perborato de sodio, ácido perfosfórico y sus sales, permanganato de potasio y se usan sales de amonio o metales alcalinos de ácido peroxidisulfúrico, normalmente en una cantidad de un 0,01 % a un 3,0 % en peso, basado en el peso seco de polímero. Los reductores apropiados incluyen, por ejemplo, sales de amonio y metales alcalinos de ácidos que contienen azufre, tales como sulfuro de sodio, bisulfito, tiosulfato, hidrosulfito, sulfuro, hidrosulfuro o ditionita, ácido formadinsulfínico, ácido hidroximetanosulfónico, bisulfito de acetona, aminas tales como etanolamina, ácido glicólico, ácido glioxílico hidratado, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, ácido tartárico y se usan sales de los ácidos anteriores normalmente en una cantidad de un 0,01 % a un 3,0 % en peso, basado en el peso seco de polímero. En un aspecto, se pueden usar combinaciones de peroxidisulfatos con bisulfitos de amonio o metales alcalinos, por ejemplo, peroxidisulfato de amonio y bisulfito de amonio. En otro aspecto, se pueden utilizar combinaciones de compuestos que contienen agua oxigenada (hidroperóxido de t-butilo) como oxidante con ácido ascórbico o eritórbito como reductor. La proporción de compuesto que contiene peróxido con respecto a reductor redox está dentro del intervalo de 30:1 a 0,05:1.

Los ejemplos de disolventes o diluyentes de hidrocarburos apropiados que se pueden utilizar en el medio de polimerización son disolventes aromáticos tales como tolueno, o-xileno, p-xileno, cumeno, clorobenceno y etilbenceno, hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y similares, hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, metil ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano y similares, y sus mezclas. Los disolventes orgánicos apropiados incluyen acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicol, polialquilen glicoles y sus derivados, éter dietílico, éter ter-butil metílico, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, propionato de butilo y sus mezclas. También resultan útiles las mezclas de disolventes de hidrocarburos y disolventes orgánicos.

En el proceso de polimerización por dispersión, puede resultar ventajoso estabilizar las gotas de monómero/polímero de partículas por medio de sustancias auxiliares tensioactivas. Normalmente, estos son emulsionantes, coloides protectores o polímeros de estabilización de dispersión. Las sustancias auxiliares tensioactivas usadas pueden ser aniónicas, no iónicas, catiónicas o anfóteras. Los ejemplos de emulsionantes aniónicos son ácidos alquilbencensulfónicos, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de alquilfenol y sulfatos de éter de alcohol graso. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos que se pueden usar son etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol primario, etoxilatos de ácido graso, etoxilatos de alcanolamida, etoxilatos de amina grasa, copolímeros de bloques de EO/PO y alquilpoliglucósidos. Los ejemplos de emulsionantes catiónicos y anfóteros usados son alcoxilatos de aminas cuaternizadas, alquilbetainas, alquilamidobetainas y sulfobetainas.

Los ejemplos de coloides protectores normales son derivados de celulosa, polietilen glicol, polipropilen glicol, copolímeros de etilen glicol y propilen glicol, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, poli(éter vinílico), almidón y derivados de almidón, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxadiazol-2-ona, polivinil-2-metilimidazolina y copolímeros de anhídrido o ácido maleico. Los emulsionantes o coloides protectores se usan habitualmente en concentraciones de un 0,05 a un 20 % en peso, basado en el peso total de los monómeros totales.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas que varían de 20 a 200 °C en un aspecto, de 50 a 150 °C en otro aspecto, y de 60 a 100 °C en un aspecto adicional.

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena apropiados incluyen, pero sin limitarse a, compuestos que contienen tio- y disulfuro, tales como alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> mercaptanos, tales como terbutil mercaptano, n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-

dodecil mercaptano, hexadecil mercaptano, octadecil mercaptano; mercaptoalcoholes, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol; ácidos mercaptocarboxílicos, tales como ácido mercaptoacético y ácido 3-mercaptoacético; ésteres de ácido mercaptocarboxílico, tales como tioglicolato de butilo, tioglicolato de isoocilo, tioglicolato de dodecilo, 3-mercaptopropionato de isoocilo y 3-mercaptopropionato de butilo; tioésteres; disulfuros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; sulfuros de arilo; tioles polifuncionales tales como trimetilolpropano-tris-(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetra-(tioglicolato), pentaeritritol-tetra-(tiolactato), dipentaeritritol-hexa-(tioglicolato) y similares; fosfitos e hipofosfitos; aldehídos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído; compuestos de haloalquilo, tales como tetracloruro de carbono, bromotriclorometano y similares; sales de hidroxilamonio tales como sulfato de hidroxilamonio; ácido fórmico; bisulfito de sodio; isopropanol; agentes catalíticos de transferencia de cadena tales como, por ejemplo, complejos de cobalto (por ejemplo, quelatos de cobalto (II)).

Generalmente, los agentes de transferencia de cadena se usan en cantidades que varían de un 0,1 a un 10 % en peso, basado en el peso total de los monómeros presentes en el medio de polimerización.

#### Proceso de Dispersión

En otro aspecto de la invención, se obtiene el polímero anfífilo, no iónico y reticulado por medio de polimerización por dispersión con mediación de radicales libres en un medio no acuoso que es un disolvente para los monómeros pero un no disolvente para los polímeros resultantes. La polimerización por dispersión no acuosa se comenta con detalle en el libro *Dispersion Polymerization in Organic Media*, editado por K.E.G. Barret y publicado por John Wiley & Sons, Nueva York, 1975. En un procedimiento normal para la preparación de un polímero en dispersión, se introducen un disolvente orgánico que contiene los monómeros polimerizables, cualesquiera aditivos de polimerización tal como coadyuvantes de procesado, quelantes, tamponadores de pH y un polímero estabilizador en un reactor con temperatura controlada, purgado con oxígeno equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de reflujo. Se mezcla el medio de reacción de forma vigorosa, se calienta hasta la temperatura deseada, y posteriormente se añade un iniciador de radicales libres. Normalmente, la polimerización se lleva a cabo a temperatura de reflujo para evitar que el oxígeno inhiba la reacción. Normalmente, la temperatura de reflujo se encuentra dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C en un aspecto, y de 60 °C a 140 °C en otro aspecto, dependiendo del punto de ebullición de los disolventes que comprenden el medio no acuoso donde se prepara el polímero. El medio de reacción se purga de forma continua con nitrógeno, al tiempo que se mantiene la temperatura y la mezcla durante varias horas. Transcurrido este tiempo, se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente y se introducen cualesquiera aditivos de pos-polimerización en el reactor. Preferentemente, se usa hidrocarburos como disolvente de dispersión. El tiempo de reacción requerido en dicha polimerización varía con la temperatura de reacción empleada, el sistema de iniciador, y la cantidad de iniciador. Generalmente, este tiempo de reacción varía de 20 minutos a 30 horas. Comúnmente, se prefiere utilizar un tiempo de reacción de 1 hasta 6 horas.

Normalmente, la polimerización de los monómeros usados para preparar los polímeros se inicia por medio de iniciadores de radicales libres que son solubles en el medio no acuoso. Los ejemplos incluyen iniciadores de compuestos azo tales como 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentano nitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutanitrilo) y 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo). Los iniciadores se pueden usar en cantidades habituales, por ejemplo de un 0,05 a un 7 % en peso, basado en la cantidad de monómeros objeto de polimerización.

En un aspecto, el disolvente es un hidrocarburo seleccionado entre disolventes alifáticos y cicloalifáticos, así como también sus mezclas. Los disolventes de hidrocarburos a modo de ejemplo incluyen pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, metil ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, ciclodecano y sus mezclas.

En otro aspecto, el disolventes es un disolvente orgánico seleccionado entre acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicol, polialquilen glicoles y sus derivados, éter dietílico, éter terc-butil metílico, acetato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, propionato de butilo, etanol, isopropanol, agua y sus mezclas.

Normalmente, la cantidad de disolvente utilizado está en exceso de los monómeros objeto de polimerización y la proporción puede variar de al menos un 1 % en peso de los componentes monoméricos y un 99 % en peso de disolvente, hasta un 65 % en peso de componentes monoméricos polimerizables y un 35 % en peso de disolvente. En otro aspecto, se puede emplear una concentración de un 10 a un 60 % en peso de componentes monoméricos polimerizables, en los cuales el porcentaje en peso se basa en la cantidad total de monómero y disolvente introducida en el recipiente de reacción.

Cuando se utilizan las mezclas de disolventes orgánicos y disolventes de hidrocarburos, se pueden pre-mezclar los disolventes orgánicos y los disolventes de hidrocarburos o se pueden añadir por separado a la mezcla de reacción y se puede llevar a cabo la reacción de polimerización con posterioridad. La proporción de peso relativa de al menos un disolvente orgánico con respecto a al menos un disolvente de hidrocarburo puede estar dentro del intervalo de 95/5 a 1/99 en un aspecto, de 80/20 a 5/95 en otro aspecto, y de 2:1 a 1:2 en otro aspecto.

El estabilizador, normalmente un copolímero de bloques o de injerto, evita la sedimentación del producto polimérico sólido deseado producido durante la reacción. El estabilizador de dispersión copolimérica de bloques pueden estar seleccionado entre una diversidad de polímeros que contienen al menos dos bloques, en los cuales al menos uno de dichos bloques (bloque "A") es soluble en el medio de dispersión y al menos el otro de dichos bloques (bloque "B") es insoluble en el medio de dispersión, y el estabilizador actúa para dispersar los productos poliméricos que se forman en presencia del estabilizador. El bloque "B" insoluble proporciona un segmento de anclaje para la unión al producto polimérico obtenido, reduciendo de este modo la solubilidad del producto polimerizado en el medio de dispersión. El bloque "A" soluble del estabilizador de dispersión proporciona una cubierta alrededor del polímero insoluble y mantiene el producto polimérico en forma numerosas partículas discretas pequeñas en lugar de un masa aglomerada o que ha experimentado coalescencia elevada. Los detalles del mecanismo de dicha estabilización estérica se describen en Napper, D.H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press, Nueva York, N.Y., 1983. Los estabilizadores representativos útiles en el proceso de polimerización por dispersión de la invención se divulgan en las patentes de Estados Unidos n.º 4.375.533; 4.419.502; 4.526.937; 4.692.502; 5.288.814; 5.349.030; 5.373.044; 5.468.797 y 6.538.067.

En un aspecto de la invención, el estabilizador estérico está seleccionado entre poli(ácido 12-hidroxiesteárico) tal como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.288.814. En otro aspecto de la invención, el estabilizador estérico comprende el éster del producto de reacción de un ácido succínico con sustitución de hidrocarbilo C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub> o su anhídrido con un poliol, tal y como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 7.044.988. En otro aspecto, el estabilizador estérico comprende el éster del producto de reacción de un anhídrido succínico con sustitución de alquilo C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> y un poliol seleccionado entre glicerina y/o poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina.

En otro aspecto, el estabilizador estérico es un copolímero de N-vinil pirrolidona/metacrilato de estearilo/acrilato de butilo. En un aspecto los comonomeros se incorporan en el polímero estabilizador en una proporción en peso de 50/30/20, respectivamente. También se contemplan las mezclas de esta estabilizador estérico con ésteres y semi-ésteres del producto de reacción del anhídrido succínico sustituido con alqueno C<sub>12</sub> a C<sub>30</sub> y un poliol seleccionado entre glicoles C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>.

La cantidad de estabilizador estérico usada en el proceso de polimerización de la presente invención provoca variaciones en el tamaño y el área superficial específica del polímero disperso. En general, la cantidad de estabilizador utilizado puede variar de un 0,1 % a un 10 % en peso de los monómeros presentes en el proceso de polimerización principal. Por supuesto, las partículas más pequeñas de polímero disperso requieren más estabilizador que las partículas grandes de polímero disperso.

En un aspecto, los polímeros anfífilos, no iónicos y reticulados de la invención están seleccionados entre un polímero en dispersión polimerizado a partir de una mezcla monomérica que contiene de un 95 a un 99,5 % en peso de una combinación de al menos una vinil lactama y al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, donde al menos un 60 % en peso de dicha combinación monomérica está seleccionada entre una vinil lactama, de un 0,05 a un 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, opcionalmente hasta un 5 % en peso de monómero semi-hidrófobo y/o alcoxlado asociativo hidrofóbicamente modificado (dicho porcentaje en peso está basado en el peso de los monómeros totales) y de un 0,01 a un 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso del polímero seco). Cuando está presente el monómero semi-hidrófobo y/o asociativo opcional, el porcentaje en peso combinado de (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y monómero semi-hidrófobo y/o asociativo no puede exceder un 5 % en peso del peso de la composición monomérica total.

En otra realización, se polimeriza el polímero en dispersión anfífilo, no iónico y reticulado a partir de una mezcla monomérica que comprende de un 60 a un 90 % en peso de N-vinil pirrolidona, de un 10 a un 35 % en peso de al menos un éster vinílico seleccionado entre acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo y estearato de vinilo, de un 0,5 a un 5 % en peso de un (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> seleccionado entre (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de behenilo, de un 0 a un 4,5 % en peso de al menos un monómero asociativo y/o monómero semi-hidrófobo (dicho porcentaje en peso está basado en el peso de los monómeros totales) y de un 0,01 a un 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso de polímero seco). Cuando el (met)acrilato etoxilado hidrofóbicamente modificado está presente, el porcentaje en peso combinado del (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y el monómero asociativo y/o monómero semi-hidrófobo no puede exceder un 5 % en peso del peso de la composición monomérica total.

#### Fluidos de Límite Elástico

En un aspecto a modo de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico de la invención comprende: i) al menos un polímero(s) anfífilo(s) no iónico(s) y reticulado(s) descrito(s) previamente; ii) al menos un tensioactivo seleccionado entre al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo catiónico, al menos un tensioactivo anfótero, al menos un tensioactivo no iónico, y sus combinaciones; y iii) agua.

En otro aspecto a modo de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico de la invención comprende: i) al menos un polímero(s) anfífilo(s) no iónico(s) y reticulado(s) descrito previamente; ii) al menos un tensioactivo aniónico; y iii) agua.

- 5 En otro aspecto a modo de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico de la invención comprende: i) al menos un polímero(s) anfífilo(s) no iónico(s) y reticulado(s) descrito previamente; ii) al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo anfótero; y iii) agua.

10 Sorprendentemente, los presentes polímeros anfífilos se pueden activar por medio de un tensioactivo para proporcionar un fluido de límite elástico con propiedades estéticas y reológicas deseables con la capacidad de suspender partículas y materiales insolubles en un medio acuoso por períodos indefinidos de tiempo independientemente del pH. El valor de límite elástico, módulo elástico y transparencia óptica son sustancialmente independientes del pH en las composiciones en las cuales se incluyen. El fluido de límite elástico de la invención es útil en el intervalo de pH de 2 a 14 en un aspecto, de 3 a 11 en otro aspecto, y de 4 a 9 en otro aspecto. A diferencia de los polímeros reticulados con respuesta frente a pH (sensibles a ácidos o bases) que requieren la neutralización con un ácido o una base para conferir un perfil reológico deseado, los perfiles reológicos de los polímeros anfífilos, no iónicos y reticulados de la invención son sustancialmente independientes de pH. Por sustancialmente independiente de pH se entiende que el fluido de límite elástico en el cual se incluye el polímero de la invención confiere un perfil reológico deseado (por ejemplo, un límite elástico de al menos 0,1 Pa en un aspecto, al menos 0,5 Pa en otro aspecto, al menos 1 Pa en otro aspecto, y al menos 2 Pa en otro aspecto) a lo largo de un intervalo de pH (por ejemplo, de 2 a 14), donde la desviación estándar de los valores de límite elástico a lo largo del intervalo de pH es menor de 1 Pa en un aspecto, menor de 0,5 Pa en otro aspecto y menor de 0,25 Pa en otro aspecto de la invención.

- 25 En un aspecto a modo de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico opcional y agua.

30 En otro aspecto a modo de ejemplo, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional y agua.

35 En otro aspecto a modo de ejemplo, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, un tensioactivo no iónico opcional y agua. En un aspecto el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es 2.

40 En otro aspecto a modo de ejemplo, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto el grado medio de etoxilación es 2.

45 En otro aspecto a modo de ejemplo, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, un tensioactivo no iónico opcional y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto el grado medio de etoxilación es 2.

50 En otro aspecto a modo de ejemplo, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico y reticulado, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es de aproximadamente 2.

55 La cantidad de polímero anfífilo utilizado en la formulación del fluido de límite elástico de la invención varía de un 0,5 a un 5 % en peso de sólidos poliméricos (100 % de polímero activo) basado en el peso de la composición total. En otro aspecto, la cantidad de polímero anfífilo utilizado en la formulación varía de un 0,75 % en peso a un 3,5 % en peso. En otro aspecto, la cantidad de polímero anfífilo empleado en el fluido de límite elástico varía de un 1 a un 3 % en peso. En otro aspecto, la cantidad de polímero anfífilo empleado en el fluido de límite elástico varía de un 1,5 % en peso a un 2,75 % en peso. En otro aspecto, la cantidad de polímero anfífilo utilizado en el fluido de límite elástico varía de un 2 a un 2,5 % en peso. El polímero anfífilo, no iónico y reticulado utilizado en la formulación de los fluidos de límite elástico de la invención es un polímero en dispersión.

60 Los tensioactivos utilizados para formular los fluidos de límite elástico de la invención pueden estar seleccionados entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos y sus mezclas.

65 Los ejemplos no limitantes de los tensioactivos aniónicos se divulgan en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,

Edición Norte Americana, 1998, publicado por Allured Publishing Corporation; y McCutcheon's, Functional Materials, Edición Norte Americana (1992). El tensioactivo aniónico puede ser cualquier de los tensioactivos aniónicos conocidos o previamente usados en la técnica de las composiciones de tensioactivo acuosas. Los tensioactivos aniónicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, sulfatos de alquilo, sulfato de éter de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alcarilo, sulfonatos de  $\alpha$ -olefina, sulfonatos de alquilamida, sulfatos de alcarilpoliéter, sulfatos de alquilamidoéter, sulfatos de éter de alquil monoglicérido, sulfatos de alquilo y monoglicérido, sulfonatos de alquil monoglicérido, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquil éter, amidosulfosuccinatos de alquilo; sulfoacetatos de alquilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquil éter, carboxilatos de alquil éter, amidoétercarboxilatos de alquilo, N-alquilamino ácidos, N-acil amino ácidos, alquil péptidos, tauratos de N-acilo, isetionatos de alquilo, sales de carboxilato donde el grupo ácido procede de ácidos grasos; y sus sales de metal alcalino, metal alcalino térreo, amonio, amina y trietanolamina.

En un aspecto, el resto catiónico de las sales anteriores está seleccionado entre sales de sodio, potasio, magnesio, amonio, mono-, di- y trietanolamina y sales de mono-, di- y tri-isopropilamina. Los grupos alquilo y acilo de los tensioactivos anteriores contienen de 6 a 24 átomos de carbono en un aspecto, de 8 a 22 átomos de carbono en otro aspecto y de 12 a 18 átomos de carbono en otro aspecto y pueden ser saturados o insaturados. Los grupos arilo de los tensioactivos están seleccionados entre fenilo o bencilo. Los tensioactivos que contienen éter explicados anteriormente pueden contener de 1 a 10 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno por molécula de tensioactivo en un aspecto, y de 1 a 3 unidades de óxido de etileno por molécula de tensioactivo en otro aspecto.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen, pero sin limitarse a sales de sodio, potasio, litio, magnesio, y amonio de lauret sulfato, tridecet sulfato, miret sulfato, paret C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> sulfato, paret C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> sulfato y paret C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> sulfato, etoxilados con 1, 2, 3, 4, o 5 moles de óxido de etileno; lauril sulfato de sodio, potasio, litio, magnesio, amonio y trietanolamina, sulfato de coco, sulfato de tridecilo, sulfato de miristilo, sulfato de cetilo, sulfato de cetearilo, sulfato de estearilo, sulfato de oleilo y sulfato de sebo, lauril sulfosuccinato de disodio, lauret sulfato de disodio, cocoil isetionato de sodio, olefin C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> sulfonato de sodio, lauret-6-carboxilato de sodio, metil cocoil taurato de sodio, cocoil glicinato de sodio, miristil sarcosinato de sodio, dodecibenceno sulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, cocoil glutamato de sodio, miristoil glutamato de potasio, monolauril fosfato de trietanolamina y jabones de ácido graso, incluyendo las sales de sodio, potasio, amonio y trietanolamina de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 8 a 22 átomos de carbono.

Los tensioactivos catiónicos pueden ser cualesquiera tensioactivos catiónicos conocidos o previamente usados en la técnica de las composiciones acuosas de tensioactivos. Los tensioactivos catiónicos útiles pueden ser uno o más de los descritos, por ejemplo, McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Edición Norte Americana, 1998, mencionado anteriormente, y Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 23, pp. 478-541. Las clases apropiadas de tensioactivos catiónicos incluyen, pero sin limitarse a, alquil aminas, alquil imidazolin, aminas etoxiladas, compuestos cuaternarios y ésteres cuaternizados. Además, los óxidos de alquil amina pueden funcionar como un tensioactivo catiónico a bajo pH.

Los tensioactivos de alquilamina pueden ser sales de alquilaminas C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> de ácido graso primarias, secundarias y terciarias, sustituidas o no sustituidas, y sustancias en ocasiones denominadas "imidoaminas". Los ejemplos no limitantes de alquilaminas y sus sales incluyen dimetil cocamina, dimetil palmitamina, dioctilamina, dimetil esteramina, dimetil soyamina, soyamina, miristil amina, tridecil amina, etil estearilamina, N-sebopropano diamina, estearilamina etoxilada, dihidroxi etil estearilamina, araquidilbehnilamina, dimetil lauramina, hidrocloreuro de estearilamina, cloruro de soyamina, formiato de estearilamina, dicloruro de N-sebopropano diamina y amidometicona.

Los ejemplos no limitantes de amidoaminas y sus sales incluyen esteramido propil dimetil amina, citrato de estearamidopropil dimetilamina, palmitamidopropil dietilamina y lactato de cocoamidopropil dimetilamina.

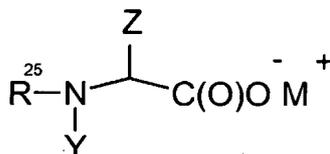
Los ejemplos no limitantes de tensioactivos de alquil imidazolina incluyen alquil hidroxietil imidazolina, tal como estearil hidroxietil imidazolina, coco hidroxietil imidazolina, etil hidroximetil oleil oxazolina y similares.

Los ejemplos no limitantes de aminas etoxiladas incluyen PEG-cocopoliamina, PEG-15 sebo amina, cuaternium-52 y similares.

Entre los compuestos de amonio cuaternario útiles como tensioactivos catiónicos, algunos corresponden a la fórmula general: (R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>N<sup>+</sup>)E<sup>-</sup>, donde R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> están seleccionados de forma independiente entre un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo aromático, alcoxi, polioxilalquileno, alquilamido, hidroxialquilo, arilo o alquilarilo, que tiene de 1 a 22 átomos de carbono en la cadena alquímica; y E es una anión formador de sal tal como el seleccionado entre halógeno (por ejemplo, cloruro, bromuro), acetato, citrato, lactato, glicolato, fosfato, nitrato, sulfato y alquilsulfato. Los grupos alifáticos pueden contener, además de átomos de carbono e hidrógeno, enlaces éter, enlaces éster, y otros grupos tales como grupos amino. Los grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo, los de 12 carbonos, o más, pueden ser saturados o insaturados. En un aspecto, los grupos arilo están seleccionados entre fenilo y bencilo.

- Los tensioactivos de amonio cuaternario a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de dicetil dimetil amonio, cloruro de dihexadecil dimetil amonio, cloruro de estearil dimetil bencil amonio, cloruro de dioctadecil dimetil amonio, cloruro de dieicosil dimetil amonio, cloruro de didocosil dimetil amonio, cloruro de dihexadecil dimetil amonio, acetato de dihexadecil dimetil amonio, cloruro de behenil trimetil amonio, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio y cloruro de di(cocoalquil) dimetil amonio, cloruro de disebodimetil amonio, cloruro de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, acetato de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, metil sulfato de disebodimetil amonio, fosfato de disebo dipropil amonio y nitrato de disebo dimetil amonio.
- Los ejemplos de óxidos de amina incluyen, pero sin limitarse a, óxido de dimetil-dodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietyl)amina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido de di(2-hidroxietyl)-tetradecilamina, óxido de dimetilhexadecilamina, óxido de behenammina, óxido de cocamina, óxido de deciltetradecilamina, óxido de dihidroxietyl alcoxi C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> propilamina, óxido de dihidroxietyl cocamina, óxido de dihidroxietyl lauramina, óxido de dihidroxietyl estearamina, óxido de dihidroxietyl seboamina, óxido de amina de almendra de palma hidrogenado, óxido de seboamina hidrogenada, óxido de hidroxietyl hidroxietyl alcoxi C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> propilamina, óxido de lauramina, óxido de miristamina, óxido de cetilamina, óxido de oleamidopropilamina, óxido de oleamina, óxido de palmitamina, óxido de PEG-3 lauramina, óxido de dimetil lauramina, óxido de trifosfometilamina de potasio, óxido de soyamidopropilamina, óxido de cocamidopropilamina, óxido de estearamina, óxido de seboamina y sus mezclas.
- También se pretende que la expresión "tensioactivo anfótero" según se usa en la presente memoria, englobe tensioactivos zwitteriónicos, que se conocen bien por los formuladores expertos en la técnica como un subgrupo de tensioactivos anfóteros. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros se divulgan en McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, Edición Norte Americana, mencionado anteriormente, y McCutcheon's, Functional Materials, Edición Norte Americana, mencionado anteriormente; ambos incorporados por completo por referencia en la presente memoria. Los ejemplos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, amino ácidos (por ejemplo, N-alquil amino ácidos y N-acil amino ácidos), betaínas, sultaínas y alquil anfocarboxilatos.

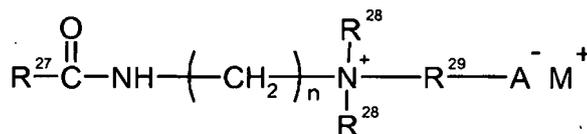
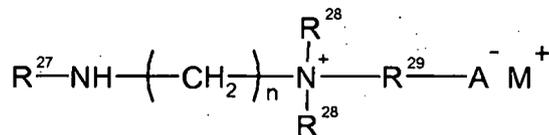
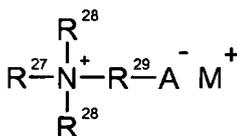
Los tensioactivos basados en amino ácido apropiados en la práctica de la presente invención incluyen tensioactivos representados por la fórmula:



- donde R<sup>25</sup> representa un grupo hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 10 a 22 átomos de carbono o un grupo acilo que contiene un grupo de hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 9 a 22 átomos de carbono, Y es hidrógeno o metilo, Z está seleccionado entre hidrógeno, -CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, -CH<sub>2</sub>OH, -CH(OH)CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(NH)NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>, -C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CC(O)O<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>. M es un catión formador de sal. En un aspecto, R<sup>25</sup> representa un radical seleccionado entre un grupo alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub> lineal o ramificado, un grupo acilo representado por medio de R<sup>26</sup>C(O), donde R<sup>26</sup> está seleccionado entre un grupo alquilo C<sub>9</sub> a C<sub>22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>9</sub> a C<sub>22</sub> lineal o ramificado. En un aspecto, M<sup>⊕</sup> es un catión seleccionado entre sodio, potasio, amonio y trietanolamina (TEA).

- Los tensioactivos de amino ácido pueden proceder de la alquilación y acilación de α-amino ácidos tales como, por ejemplo, alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, fenilalanina, serina, tirosina y valina. Los tensioactivos de N-acil amino ácido representativos son, pero sin limitarse a, las sales de mono- y di-carboxilato (por ejemplo, sodio, potasio, amonio y TEA) de ácido glutámico N-acilado, por ejemplo, cocoil glutamato de sodio, lauroil glutamato de sodio, miristoil glutamato de sodio, palmitoil glutamato de sodio, estearoil glutamato de sodio, cocoil glutamato de disodio, estearoil glutamato de disodio, cocoil glutamato de potasio, lauroil glutamato de potasio, y miristoil glutamato de potasio; las sales de carboxilato (por ejemplo, sodio, potasio, amonio y TEA) de alanina N-acilada, por ejemplo, cocoil alaninato de sodio, y lauroil alaninato de TEA; las sales de carboxilato (por ejemplo, sodio, potasio, amonio y TEA) de glicina N-acilada, por ejemplo, cocoil glicinato de sodio y cocoil glicinato de potasio; las sales de carboxilato (por ejemplo, sodio, potasio, amonio y TEA) de sarcosina N-acilada, por ejemplo, lauroil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, oleoil sarcosinato de sodio y lauroil sarcosinato de amonio; y mezclas de los tensioactivos anteriores.

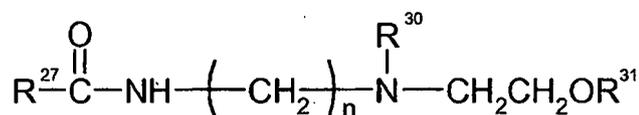
Las betaínas y sultaínas útiles en la presente invención están seleccionadas entre alquil betaínas, alquilamino betaínas y alquilamido betaínas, así como también las correspondientes sulfobetaínas (sultaínas) representadas por medio de las fórmulas:



5 donde  $\text{R}^{27}$  es un grupo alquilo o alqueno  $\text{C}_7-\text{C}_{22}$ , cada  $\text{R}^{28}$  es de manera independiente un grupo alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,  $\text{R}^{29}$  es un grupo alqueno  $\text{C}_1-\text{C}_5$  o un grupo alqueno  $\text{C}_1-\text{C}_5$  con sustitución hidroxilada,  $n$  es un número entero de 2 a 6,  $\text{A}$  es un grupo carboxilato o sulfonato, y  $\text{M}$  es un catión formador de sal. En un aspecto,  $\text{R}^{27}$  es un grupo alquilo  $\text{C}_{11}-\text{C}_{18}$  o un grupo alqueno  $\text{C}_{11}-\text{C}_{18}$ . En un aspecto,  $\text{R}^{28}$  es metilo. En un aspecto,  $\text{R}^{29}$  es metileno, etileno o hidroxipropileno. En un aspecto,  $n$  es 3. En otro aspecto,  $\text{M}$  está seleccionado entre cationes de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina.

10 Los ejemplos de betaínas apropiadas incluyen, pero sin limitarse a, lauril betaína, coco betaína, oleil betaína, cocohexadecil dimetilbetaína, lauril amido propil betaína, cocoamido propil betaína (CAPB) y cocoamidopropil hidroxisultaina.

15 Los alquilanfocarboxilatos tales como alquilanfocacetatos y alquilanfopropionatos (carboxilatos mono- y disustituidos) pueden venir representados por medio de la fórmula:



20 donde  $\text{R}^{27}$  es un grupo alquilo o alqueno  $\text{C}_7-\text{C}_{22}$ ,  $\text{R}^{30}$  es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $\text{R}^{31}$  es hidrógeno o  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$  y  $\text{M}$  es un catión seleccionado entre sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina.

25 Los alquilanfocarboxilatos a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, cocoanfocacetato de sodio, lauroanfocacetato de sodio, capriolfocacetato de sodio, cocoanfodiacetato de disodio, lauroanfocacetato de disodio, capriolfodiacetato de disodio, capriolfodiacetato de disodio, cocoanfodipropionato de disodio, lauroanfocacetato de disodio, capriolfodipropionato de disodio y capriolfodipropionato de disodio.

30 Los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos se divulgan en McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, Edición Norte Americana, 1998, mencionado anteriormente, y McCutcheon's, Functional Materials, Edición Norte Americana, mencionado anteriormente; ambos incorporados por completo por referencia en la presente memoria. Los ejemplos adicionales de tensioactivos no iónicos se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.285.841 de Barrat et al, y la patente de Estados Unidos n.º 4.284.532 de Leikhim et al.. Normalmente los tensioactivos no iónicos tienen una parte hidrófoba, tal como un grupo alquilo de cadena larga o un grupo arilo alquilado, y una parte hidrófila que contiene diversos grados de etoxilación y/o propoxilación (por ejemplo, de 1 a 50) restos etoxi y/o propoxi. Los ejemplos de algunas clases de tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen, pero sin limitarse a, alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados y propoxilados, poli(éteres de etileno glicol) de metil glucosa, poli(éteres de etileno glicol) de sorbitol, copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, ésteres etoxilados de ácidos grasos, productos de condensación de óxido de etileno con aminas o amidas de cadena larga, productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes y sus mezclas.

40 Los tensioactivos no iónicos apropiados incluyen, por ejemplo, alquil polisacáridos, alcohol etoxilatos, copolímeros de bloques, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de alcohol cetó/oleílico, etoxilatos de alcohol cetearílico, etoxilatos de alcohol decílico, etoxilatos de dinonil fenol, etoxilatos de dodecil fenol, etoxilatos con protección terminal, derivados de amina de éter, alcanolamidas etoxiladas, éteres de etileno glicol, alcanolamidas de ácido

graso, alcoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alcohol laurílico, etoxilatos de alcohol mono-ramificado, etoxilatos de nonil fenol, etoxilatos de octil fenol, etoxilatos de oleil amina, alcoxilatos copoliméricos aleatorios, etoxilatos de éster de sorbitán, etoxilatos de ácido esteárico, etoxilatos de estearil amina, etoxilatos de ácido graso de aceite de sebo, etoxilatos de sebo amina, etoxilatos de tridecanol, dioles acetilénicos, polioxietilen sorbitoles y sus mezclas.

5 Diversos ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos incluyen, pero sin limitarse a, metilglucet-10, diestearato de PEG-20 metil glucosa, sesquiestearato de PEG-20 metil glucosa, cete-8, cetet-12, dodoxinol-12, lauret-15, aceite de ricino PEG-20, polisorbato 20, estearat-20, éter polioxietilen-10 cetílico, éter polioxietilen-10 estearílico, éter polioxietilen-20 cetílico, éter polioxietilen-10 oleílico, éter polioxietilen-20 oleílico, un nonilfenol etoxilado, octilfenol etoxilado, dodecilfenol etoxilado o alcohol graso etoxilado (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>), incluyendo de 3 a 20 restos de óxido de etileno,

10 éter polioxietilen-20 isohexadecílico, laurato de polioxietilen-23 glicerol, estearato de polioxietilen-20 glicerilo, éter de PPG-10 metil glucosa, éter de PPG-20 metil glucosa, monoésteres de polioxietilen-20 sorbitán, aceite de ricino de polioxietileno-80, éter polioxietilen-15 tridecílico, éter polioxietilen-6 tridecílico, lauret-2, lauret-3, lauret-4, aceite de ricino PEG-3, dioleato PEG 600, dioleato PEG 400, poloxámeros tales como poloxámero 188, polisorbato 21, polisorbato 40, polisorbato 60, polisorbato 61, polisorbato 65, polisorbato 80, polisorbato 81, polisorbato 85, caprilato de sorbitán, cocoato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, dioleato de sorbitán, diestearato de sorbitán, éster de ácido graso de sorbitán, isoestearato de sorbitán, laurato de sorbitán, oleato de sorbitán, palmitato de sorbitán, sesquiisoestearato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, sesquiestearato de sorbitán, estearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de sorbitán, undecilenato de sorbitán o sus mezclas.

20 También se pueden emplear los tensioactivos no iónicos de alquil glicósido y generalmente se preparan haciendo reaccionar un monosacárido, o un compuesto hidrolizable hasta un monosacárido, con un alcohol tal como un alcohol graso en un medio ácido. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 5.527.892 y 5.770.543 describe alquil glicósidos y/o métodos para su preparación. Los ejemplos apropiados están comercialmente disponibles con los nombres Glucopon™ 220, 225, 425, 600 y 625, PLANTACARE® y PLANTAPON®, todos ellos disponibles en Cognis Corporation de Ambler, Pennsylvania.

25

En otro aspecto, los tensioactivos no iónicos incluyen, pero sin limitarse a, metil glucósidos alcoxilados tales como, por ejemplo, metil glucet-10, metil glucet-20, éter de PPG-20 metil glucosa y éter de PPG-20 metil glucosa, disponibles en Lubrizol Advanced Materials, Inc., con los nombres comerciales, Glucam® E10, Glucam® E20,

30 Glucam® P10 y Glucam® P20, respectivamente; y los metil glucósidos alcoxilados hidrofóticamente modificados, tales como dioleato de PEG 120 metil glucosa, trioleato de PEG-120 metil glucosa y sesquiestearato de PEG-20 metil glucosa, disponibles en Lubrizol Advanced Materials, Inc., con los nombres comerciales de Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT y Glucamate SSE-20, respectivamente, también resultan apropiados. Otros metil glucósidos alcoxilados hidrofóticamente modificados se divulgan en las patentes de Estados Unidos n.º 6.573.375 y 6.727.357.

35

Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen siliconas solubles en agua tales como PEG-10 Dimeticona, PEG-12 Dimeticona, PEG-14 Dimeticona, PEG-17 Dimeticona, PPG-12 Dimeticona, PPG-17 Dimeticona y sus formas derivatizadas/funcionalizadas tales como Bis-PEG/PPG-20/20 Dimeticona Bis-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 Dimeticona, PEG/PPG-14/4 Dimeticona, PEG/PPG-20/20 Dimeticona, PEG/PPG-20/23 Dimeticona y

40 Perfluorononiletil Carboxidecil PEG-10 Dimeticona.

La cantidad utilizada de al menos un tensioactivo (base de peso activo) en la formulación del fluido de límite elástico de la invención varía de un 1 a un 30 % en peso, basado en el peso de la composición total de límite elástico. En otro aspecto, la cantidad utilizada de al menos un tensioactivo en la formulación varía de un 3 a un 25 % en peso. En otro aspecto, la cantidad de al menos un tensioactivo empleado en el fluido de límite elástico varía de un 5 a un 22 % en peso. En otro aspecto, la cantidad utilizada de al menos un tensioactivo varía de un 6 a un 20 % en peso. En otra realización, la cantidad utilizada de al menos un tensioactivo es de un 10, 12, 14, 16 y 18 % en peso, basado en el peso total del fluido de límite elástico.

45

En una realización de la invención, la proporción en peso (basado en material activo) de tensioactivo aniónico (tensioactivo no etoxilado y/o etoxilado) con respecto a tensioactivo anfótero puede variar de 10:1 a 2:1 en un aspecto y puede ser de 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4,5:1, 4:1 o 3:1 en otro aspecto. Cuando se emplea un tensioactivo aniónico etoxilado y un tensioactivo aniónico no etoxilado en combinación con un tensioactivo anfótero, la proporción en peso (basado en el material activo) de tensioactivo aniónico etoxilado con respecto a tensioactivo aniónico no etoxilado con respecto a tensioactivo anfótero puede variar de 3,5:3,5:1 en un aspecto a 1:1:1 en otro aspecto.

50

55

En una realización, el valor de límite elástico del fluido es de al menos 0,1 Pa en un aspecto, al menos 0,5 Pa en otro aspecto, al menos 1 Pa en otro aspecto, y al menos 1,5 Pa en otro aspecto. En otra realización, el límite elástico del fluido varía de 0,1 a 20 Pa en un aspecto, de 0,5 Pa a 10 Pa en otro aspecto, de 1 a 3 Pa en otro aspecto, y de 1,5 a 3,5 en otro aspecto.

60

Opcionalmente, los fluidos de límite elástico de la invención pueden contener un electrolito. Los electrolitos apropiados son compuestos conocidos e incluyen sales de aniones multivalentes, tales como pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio y citrato de sodio y potasio, sales de cationes multivalentes, incluyendo sales de metales alcalino térreos tales como cloruro de calcio y bromuro de calcio, así como haluros de cinc, cloruro de bario y nitrato de calcio, sales de cationes monovalentes con aniones monovalentes, incluyendo haluros de amonio y metales

65

alcalinos, tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, yoduro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de amonio, nitratos de metal alcalino o amonio y sus mezclas. Generalmente, la cantidad de electrolito usada depende de la cantidad de polímero anfífilo incorporado, pero se puede usar niveles de concentración de un 0,1 a un 4 % en peso en un aspecto y de un 0,2 a un 2 % en peso en otro aspecto, basado en el peso de la composición total.

5 El fluido de límite elástico se puede colar de forma sencilla con un índice de dilución por cizalla menor de 0,5 a tasas de cizalla entre 0,1 y 1 segundo recíproco, y una transmisión óptica de al menos un 10 %. El fluido de límite elástico de la invención se puede utilizar en combinación con un modificador de la reología (espesante) para mejorar el límite de elasticidad del fluido espesado. En un aspecto, el fluido de límite elástico de la invención se puede combinar con un modificador de la reología no iónico, de forma que el modificador de la reología cuando se usa solo no tiene un valor suficiente de límite elástico. Cualquier modificador de la reología resulta apropiado, con tal de que sea soluble en agua, estable y no contenga grupos iónicos o ionizables. Los modificadores de reología apropiados incluyen, pero sin limitarse a, gomas naturales, (por ejemplo, gomas de poligalactomanano seleccionadas entre fenogreco, cassia, algarrobo, tara y guar), celulosa modificada (por ejemplo, etilhexilcelulosa (EHEC), hidroxibutilmetilcelulosa (HBMC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metil celulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y cetil hidroxietilcelulosa) metilcelulosa, polietilenglicoles (por ejemplo, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), poli(alcohol vinílico), poliacrilamidas, (homopolímeros y copolímeros) y uretanos etoxilados hidrofólicamente modificados (HEUR); y sus mezclas. El modificador de la reología se puede utilizar en una cantidad que varía de un 0,5 a un 25 % en peso en un aspecto, de un 1 a un 15 % en peso en otro aspecto, y de un 2 a un 10 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total de la composición.

Los fluidos de límite elástico de la invención se pueden usar en cualquier aplicación que requiera propiedades de límite elástico. Los fluidos de límite elástico se pueden usar solos o en combinación con otros fluidos para mejorar sus valores de límite elástico.

25 En una realización, se pueden utilizar los fluidos de límite elástico de la invención para suspender materiales particulados y gotas insolubles en una composición acuosa. Dichos fluidos son útiles en las industrias de petróleo y gas, higiene personal y limpieza doméstica.

30 En la industria de petróleo y gas, los fluidos de límite elástico de la invención se pueden usar para mejorar el valor de límite elástico de los fluidos de perforación y fracturación, y se pueden emplear para suspender los cortes de pozo de sondeo y los agentes de sostén de fracturación tales como, por ejemplo, arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, perlas de poliestireno y similares.

35 En la industria de higiene personal, los fluidos de límite elástico de la invención se pueden utilizar para mejorar las propiedades de límite elástico de las composiciones deterativas, composiciones para higiene cutánea y capilar, así como también productos cosméticos, y se pueden utilizar para suspender siliconas insolubles, opacificantes y agentes perlescentes (por ejemplo, mica, mica revestida), pigmentos, exfoliantes, agentes anti-caspa, arcilla, arcilla hinchable, laponita, burbujas de gas, liposomas, micro-esponjas, perlas cosméticas, microcápsulas cosméticas y escamas. Los fluidos de límite elástico de la invención pueden estabilizar estos materiales en suspensión durante al menos un mes a 23 °C en un aspecto, al menos 6 meses en otro aspecto, y al menos un año en otro aspecto.

45 Los componentes de perlas a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, perlas de agar, perlas de alginato, perlas de yoyoba, perlas de gelatina, perlas de Styrofoam™, poliacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), perlas de polietileno, perlas cosméticas Unispheres™ y Unipearls™ (Induchem USA, Inc., Nueva York, NY), microcápsulas Lipocapsule™, Liposphere™ y Lipoperal™ (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH) y escamas de aplicación dérmica Confetti II™ (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY). Las perlas se pueden utilizar como materiales estéticos o se pueden usar como agentes ventajosos de encapsulado para protección frente a los efectos de deterioro del entorno o para una administración, liberación y rendimiento óptimos del producto final.

50 En un aspecto, las perlas cosméticas varían de tamaño de 0,5 a 1,5 mm. En otro aspecto, la diferencia de peso específico de la perla y agua está entre +/- 0,01 y 0,5 g/ml en un aspecto y de +/- 0,2 a 0,3 g/ml en otro aspecto.

55 En un aspecto, las microcápsulas varían en cuanto a tamaño de 0,5 a aproximadamente 300 µm. En otro aspecto, la diferencia de peso específico entre las microcápsulas y agua es de +/- 0,01 a 0,5 g/ml. Los ejemplos no limitantes de las perlas de microcápsulas se divulgan en la patente de Estados Unidos n.º 7.786.027.

60 En un aspecto de la invención, la cantidad de componente en forma de partículas y/o gotas insolubles puede variar de un 0,1 % a un 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.

65 Al tiempo que se han expresado los intervalos de peso que se solapan para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar presentes en los fluidos de límite elástico de la invención, para las realizaciones y aspecto seleccionados de la invención, debería resultar fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente en las composiciones se selecciona a partir de su intervalo divulgado, de manera que la cantidad de cada componente se ajusta de manera que la suma de todos los componentes de la composición sea de un 100 por ciento en total. Las cantidades empleadas varían con el fin y carácter del producto deseado y se pueden determinar

fácilmente por parte del experto en la técnica de formulación a partir de la bibliografía.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos que son únicamente con fines de ilustración. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y los porcentajes se proporcionan en peso.

5

Las siguientes abreviaturas y nombres comerciales se utilizan en los ejemplos.

APE	Alil pentaeritritol
n-BA	Acrilato de n-butilo
BEM	Metacrilato de behenilo etoxilado, Sipomer BEM, Rhodia
Chembatine™ CAD	Cocoamidopropil betaína (tensoactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35 % activo)
CYCLO	Ciclohexano
LMA	Metacrilato de laurilo
SMA	Metacrilato de estearilo
Sulfochem™ ES-2	Lauret sulfato de sodio - 2 moles de etoxilación (tensoactivo aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (26 % activo)
VA	Acetato de vinilo
VA-10	Decanoato de vinilo
VP	N-vinilpirrolidona

Ejemplos 1 a 4

10

Se utiliza polimerización por dispersión iniciada por medio de radicales libres para preparar los polímeros anfífilos, no iónicos y reticulados de la invención. El reactor de polimerización consiste en una caldera de resina refrigerada con agua equipada con un condensador de reflujo, tubo de purga de nitrógeno, agitador mecánico y termopar conectado a un módulo de control de temperatura. En primer lugar, se añaden las mezclas de monómeros, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesamiento que se explican en la Tabla 1, a la caldera de resina, seguido de disolvente de polimerización. La tabla muestra las cantidades de estos componentes en gramos para las diversas preparaciones poliméricas. Al tiempo que se calienta el medio de reacción hasta la temperatura de polimerización deseada, se purga el reactor con nitrógeno durante al menos media hora. A medida que la temperatura del reactor alcanza la temperatura de polimerización establecida, normalmente a aproximadamente 67 °C, se inyecta la solución de iniciador para comenzar la polimerización. Se continúa la polimerización durante al menos 6 horas a 67 °C antes de inyectar una serie de descargas de solución de iniciador adicional en el reactor, con el fin de reducir los monómeros residuales hasta niveles aceptables. Se recupera el producto final en forma de polvo fino una vez que se ha retirado el disolvente de polimerización por medio de evaporación rotatoria a vacío seguido de un proceso de molienda suave. El contenido total de sólidos poliméricos en la dispersión final es normalmente de un 30 %.

25

TABLA 1

Ejemplo N°.	NVP (% en peso) <sup>1</sup>	VA (% en peso) <sup>1</sup>	SMA (% en peso) <sup>1</sup>	LMA (% en peso) <sup>1</sup>	VA-10 (% en peso) <sup>1</sup>	APE (% en peso) <sup>2</sup>	Estabilizador <sup>3</sup> (% en peso) <sup>2</sup>	PSG <sup>4</sup> (% en peso) <sup>2</sup>	CYCLO (% en peso) <sup>2</sup>	Iniciador <sup>5</sup> (% en peso) <sup>2</sup>
1	84	15	1	--	--	0,1	6	1	231	0,12
2	84	15	--	1	--	0,1	6	1	231	0,12
3	64	35	--	--	1	0,1	6	1	230	0,12
4 <sup>6</sup>	84	15	--	--	1	--	6	1	231	0,12

<sup>1</sup> Basado en el peso de los monómeros totales

<sup>2</sup> Basado en el peso del polímero seco

30

<sup>3</sup> 50/30/20 (% en peso) copolímero de N-vinil pirrolidona/metacrilato de estearilo/metacrilato de butilo utilizado como estabilizador de polimerización por dispersión

<sup>4</sup> Producto de reacción anhídrido succínico con sustitución C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y glicerina y o poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina utilizado como coadyuvante de proceso

<sup>5</sup> 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

35

<sup>6</sup> Ejemplo Comparativo

La Tabla 2 resume los componentes constitutivos de los diversos polímeros preparados en los Ejemplos 1 a 4.

TABLA 2

Ejemplo N°.	Monómero de Composición <sup>1</sup> /(% en peso)	APE (% en peso) <sup>2</sup>
1	NVP(84)NA(15)/SMA(1)	0,1
2	NVP(84)/VA(15)/LMA(1)	0,1

Ejemplo N°.	Monómero de Composición <sup>1</sup> /(% en peso)	APE (% en peso) <sup>2</sup>
3	NVP(64)/VA(35)/VA-10(1)	0,1
4 <sup>4</sup>	NVP(84)/VA(15)/VA-10(1)	-
<sup>1</sup> % en peso de unidad de repetición de monómero polimerizado <sup>2</sup> basado en el peso de polímero seco <sup>3</sup> calculado por el método del Ejemplo 1 <sup>4</sup> Ejemplo Comparativo		

Ejemplo 5

5 El presente ejemplo ilustra la influencia del polímero anfífilo, no iónico y reticulado preparado por medio de  
 10 polimerización por dispersión de fluidos al formular los fluidos de límite elástico con un tensioactivo aniónico en  
 agua. Se preparan muestras que contienen un 2 % en peso de polímero (sólidos poliméricos totales) y un 2 % en  
 peso de tensioactivo SLS (material activo) en agua, usando los polímeros preparados en los Ejemplos 1 a 4. Se  
 15 determinar el límite elástico, la viscosidad y el índice de dilución por cizalla de estos polímeros por medio de  
 mediciones oscilatorias y de cizalla estacionarias en un reómetro de tensión controlada (reómetro TA Instruments  
 AR1000, New Castle, DE) con una geometría de cono y de placa (cono de 40 mm con un ángulo de cono de 2  
 20 grados y una separación de 56 µm) a 25 °C. Se llevan a cabo las mediciones oscilatorias a una frecuencia fija que  
 varía de 1 Hz a 0,001 Hz. Se obtienen los módulos elástico y viscoso (G' y G'' respectivamente) como función de la  
 amplitud de tensión creciente. En los casos donde las partículas poliméricas hinchadas crean una red compactada,  
 G' es mayor que G'' a amplitudes de tensión bajas pero disminuye a amplitudes más elevadas, cruzando G'' debido a  
 15 la ruptura de la red. La tensión que corresponde al cruzamiento de G' y G'' se aprecia como límite elástico. Se obtiene  
 un gráfico de viscosidad frente a cizalla a partir de las mediciones de cizalla estacionarias. Se aprecia la viscosidad a  
 una tasa de cizalla de 3 s<sup>-1</sup>. Se obtiene el índice de dilución por cizalla a partir de un ajuste de ley potencial ( $\eta = K\gamma^n$   
 20 <sup>1</sup>) en el intervalo de tasa de cizalla de 0,1 a 1 s<sup>-1</sup>, donde  $\eta$  es la viscosidad,  $\gamma$  es la tasa de cizalla, n es el índice de  
 dilución por cizalla y K es una constante. Se mide la transparencia óptica (expresada como porcentaje de  
 transmitancia o % T) de las muestras usando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. La Tabla 3  
 muestra los valores de límite elástico, viscosidad, índice de dilución por cizalla y transparencia óptica.

TABLA 3

Polímero N°.	Límite Elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de Dilución por Cizalla	% T
1	1,9	1,4	0,3	85
2	2,9	1,6	0,29	86
3	0,6	0,8	0,4	94
4 Comparativo	Ninguno	0,015	1,0	99

25 Resulta evidente que los fluidos de límite elástico formulados con los polímeros de los Ejemplos 1 a 3 muestran  
 límites elásticos elevados, buenos índices de dilución por cizalla y excelente transparencia óptica. La composición  
 comparativa formulada con el polímero del Ejemplo Comparativo 4 que no contiene agente de reticulación, no tiene  
 valor de límite elástico.

30 Ejemplos 6 a 8

Se preparan los siguientes polímeros por medio de un proceso de polimerización por dispersión similar a los  
 Ejemplos 1 a 4. La Tabla 4 proporciona los monómeros, agentes de reticulación y coadyuvantes de procesado  
 usados en la polimerización.

TABLA 4

Ej. Nº.	NVP (% en peso)	VA (% en peso)	SMA (% en peso)	BEM <sup>1</sup> (% en peso)	APE (% en peso) <sup>2</sup>	Estabilizador <sup>3</sup> (% en peso) <sup>2</sup>	PGS <sup>4</sup> (% en peso) <sup>2</sup>	CYCLO (% en peso) <sup>2</sup>	EIAC (% en peso) <sup>2</sup>	Iniciador <sup>5</sup> (% en peso) <sup>2</sup>
6 <sup>6</sup>	100	--	--	--	0,12	--	--	631	270	0,1
7	82,5	14,5	--	3	0,12	6	1	157	67	0,1
8	82	14	1	3	0,12	6	1	159	68	0,1

<sup>1</sup> Metacrilato de Behenilo Etoxilado (25) (Sipomer BEM de Rhodia)  
<sup>2</sup> Basado en el peso de polímero seco  
<sup>3</sup> 50/30/20 (% en peso) copolímero de N-vinil pirrolidona/metacrilato de estearilo/metacrilato de butilo utilizado como estabilizador de polimerización por dispersión  
<sup>4</sup> Producto de reacción de anhídrido succínico con sustitución C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y glicerina y o poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina como coadyuvante de proceso  
<sup>5</sup> 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)  
<sup>6</sup> Ejemplo Comparativo

La Tabla 5 resume los componentes constitutivos de los diversos polímeros preparados en los Ejemplos 6 a 8.

TABLA 5

Ejemplo N°.	Monómero de Composición (% en peso)	APE (% en peso) <sup>2</sup>
6 <sup>1</sup>	NVP(100)	0,12
7	NVP(82,5)/VA(14,5)/BEM(3)	0,12
8	NVP(82)/VA(14)/SMA(1)/BEM(3)	0,12
<sup>1</sup> Ejemplo Comparativo		
<sup>2</sup> Basado en el peso de polímero seco		

#### 5 Ejemplo 9

Este ejemplo compara el rendimiento del homopolímero hidrófilo del Ejemplo 6 con el de un polímero de la invención basado en el Ejemplo 7. Se preparan las muestras que contienen un 2 % en peso de sólidos poliméricos y un 7 % en peso de tensioactivo (una mezcla de un 5 % en peso de Sulfochem<sup>TM</sup> ALS-K y un 2 % en peso de Chembetaine<sup>TM</sup> CAD basado en material activo) en agua y se mide el límite elástico como en el Ejemplo 5. Se encuentra que la muestra de control exhibe un límite elástico de únicamente 0,1 Pa mientras que las muestras de la invención muestran un límite elástico de al menos 3,3 Pa.

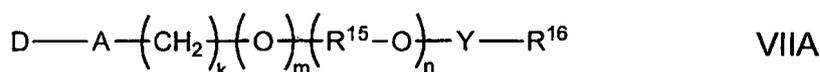
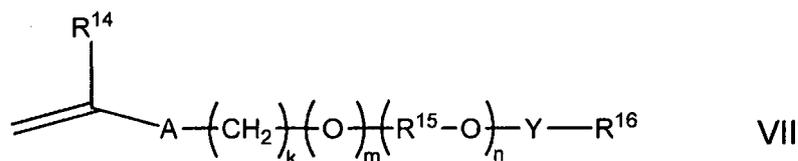
La capacidad de un sistema polimérico para suspender materiales activos y/o en forma de partículas, gaseosos y oleosos insolubles estéticamente agradables resulta importante desde el punto de vista de eficacia y aspecto atractivo del producto. Se examina la suspensión a largo plazo de perlas de tamaño de 1,2 mm con peso específico de aproximadamente 1,4 (Unisphere<sup>TM</sup> REL 552 de Induchem AG, Suiza) en los Ejemplos 16 a 22. Se rellenan viales de seis dramas (10,62 gramos) (aproximadamente 70 mm de altura x 25 mm de diámetro) hasta el punto de 50 mm con cada formulación. Se pesan las perlas en el interior de cada una de las formulaciones de muestra anteriores (un 0,6 % en peso basado en el peso de la formulación total) y se agita suavemente con una espátula de madera hasta que se dispersan uniformemente en cada una de las muestras. Se colocan los viales en una mesa de laboratorio a temperatura ambiente para el curado durante un período de 16 semanas. Se controla diariamente la propiedad de suspensión de perlas de cada muestra. Se observan visualmente los resultados de suspensión durante el período de 16 semanas. Se observa que las perlas permanecen en suspensión (no se elevan ni sedimentan) en las formulaciones de la invención durante 4 meses a temperatura ambiente, pero no se logra la suspensión en la muestra de control en la cual las perlas sedimentan en la parte inferior del vial en 2 semanas.

#### Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra una composición que contiene un polímero de la invención preparado por medio de un proceso de polimerización por dispersión (Ejemplo 8) con una mezcla de tensioactivos que contiene más de un 75 % en peso de un tensioactivo etoxilado aniónico. Se prepara la muestra que contiene un 2,5 % en peso de sólidos poliméricos y un 14 % en peso de tensioactivo (un 12 % en peso de tensioactivo etoxilado aniónico Sulfochem<sup>TM</sup> ES-2 y un 2 % en peso de tensioactivo anfótero Chembetaine<sup>TM</sup> CAD basado en material activo) y se miden los límites elásticos como en el Ejemplo 5. La muestra exhibió un límite elástico de 2,1 Pa.

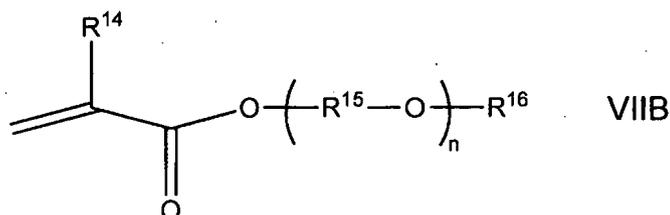
## REIVINDICACIONES

1. Una composición de fluido de límite elástico que comprende agua, al menos un polímero anfifilo, reticulado y no iónico y al menos un tensioactivo, donde la concentración de dicho polímero varía de un 0,5 a un 5 % en peso y la concentración de dicho tensioactivo varía de un 1 a un 30 % en peso (base de peso activa), basado en el peso total de la composición.
2. Una composición de la reivindicación 1, donde dicho polímero se prepara a partir de una mezcla monomérica que comprende al menos un monómero hidrófobo y al menos un monómero hidrófilo.
3. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha mezcla monomérica comprende al menos un monómero de reticulación que está presente en una cantidad suficiente para incorporarse a dicho polímero de un 0,01 a un 1 % en peso, basado en el peso total del polímero.
4. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre poli(éteres alílicos) de trimetilolpropano, poli(éteres alílicos) de pentaeritritol, poli(éteres alílicos) de sacarosa y sus mezclas, o donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano y sus mezclas, o donde el al menos un monómero de reticulación está seleccionado entre éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol; y sus mezclas.
5. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un tensioactivo está seleccionado entre tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico y sus mezclas.
6. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho límite elástico es al menos de 0,1 Pa, o donde dicho límite elástico es al menos de 0,5 Pa, o donde dicho límite elástico es al menos de 1 Pa.
7. Una composición de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho polímero es un polímero en dispersión.
8. Una composición de la reivindicación 7, donde dicho polímero se prepara a partir de un 95 a un 99,5 % en peso de una combinación de al menos una vinil lactama y al menos un éster vinílico de ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, donde al menos un 30 % en peso de dicha combinación de monómeros está seleccionado entre una vinil lactama, de un 0,05 a un 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, opcionalmente hasta un 5 % en peso de un monómero asociativo y/o semi-hidrófobo (dicho porcentaje en peso está basado en el peso de los monómeros totales) y de un 0,01 a un 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso del polímero seco).
9. Una composición de la reivindicación 8, donde dicha vinil lactama es N-vinil pirrolidona, y dicho éster vinílico está seleccionado entre formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo y sus mezclas; y dicho (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> está seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas; y sus mezclas.
10. Una composición de la reivindicación 9, donde dicho polímero en dispersión se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende de un 30 a un 90 % en peso de N-vinilpirrolidona, de un 10 a un 35 % en peso de al menos un éster vinílico seleccionado entre acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo y estearato de vinilo, de un 0 a un 35 % en peso de dimetilacrilamida, de un 0,5 a un 5 % en peso de (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas, o donde dicho polímero en dispersión se prepara a partir de una mezcla monomérica que comprende N-vinil pirrolidona, acetato de vinilo y (met)acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> seleccionado entre metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas; y sus mezclas, o donde dicho polímero en dispersión se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende de un 60 a un 90 % en peso de N-vinil pirrolidona.
11. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una parte de sección media de polioalquileno y (iii) una parte de grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.
12. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y VIIA:



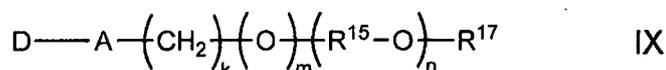
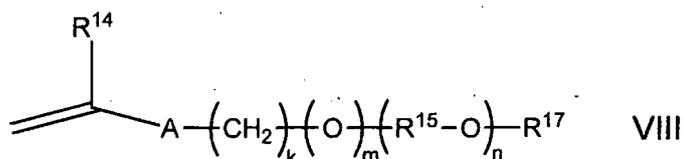
- donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo; A es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-; Ar es un arileno divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinílico o alílico; (R<sup>15</sup>-O)<sub>n</sub> es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>15</sup> es un resto alquileo divalente seleccionado entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> y sus combinaciones; y n es un número entero dentro del intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es -R<sup>15</sup>O-, -R<sup>15</sup>NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R<sup>15</sup>NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R<sup>16</sup> es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> con sustitución de arilo; donde el grupo alquilo R<sup>16</sup>, grupo arilo, grupo fenilo opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, grupo alcoxilo, grupo bencilo, grupo estirilo y un grupo halógeno, o

donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIA:



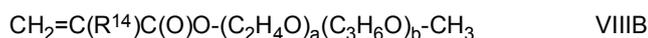
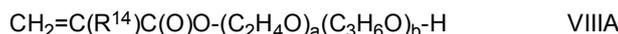
- donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo; R<sup>15</sup> es un resto alquileo divalente seleccionado independientemente entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, y n representa un número entero que varía de 10 a 60, (R<sup>15</sup>-O) se puede disponer con una configuración aleatoria o de bloques; R<sup>16</sup> es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, un fenilo con sustitución de aralquilo y un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> con sustitución de arilo, donde el grupo alquilo R<sup>16</sup>, grupo arilo, grupo fenilo opcionalmente comprenden uno o más sustituyentes seleccionado entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, grupo estirilo y un grupo halógeno.

13. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde dicho monómero semi-hidrófobo comprende (i) una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una parte de sección media de polioxialquileno, y (iii) una parte de grupo terminal seleccionado entre hidrógeno o un grupo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o
- donde dicho monómero semi-hidrófobo está seleccionado entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



- donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo; A es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-

- NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-; Ar es un arileno divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1; (R<sup>15</sup>-O)<sub>n</sub> es un resto de polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>15</sup> es un resto alquileo divalente seleccionado entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> y sus combinaciones; y n es un número entero dentro del intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R<sup>17</sup> está seleccionado entre hidrógeno y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado; y D representa un resto vinílico o alílico, o donde dicho monómero semi-hidrófobo está seleccionado entre al menos un monómero representado por medio de las fórmulas VIIIA y VIIIB:



- donde R<sup>14</sup> es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, con la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.
14. Una composición de las reivindicaciones 8 a 13, donde dicho monómero de reticulación está seleccionado entre un monómero que tiene una media de 3 grupos funcionales insaturados aptos para reticulación.
15. Una composición de las reivindicaciones 7 a 14, donde dicho polímero en dispersión se prepara en presencia de un polímero de estabilización.
16. Una composición de la reivindicación 15, donde dicho estabilizador estérico está seleccionado entre un copolímero de N-vinil pirrolidona/metacrilato de estearilo/acrilato de butilo, el éster del producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con alquilo C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> y un poliol seleccionado entre glicerina y/o un poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina y sus mezclas.
17. Un fluido de perforación para su uso en la perforación de formaciones subterráneas que comprende un fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
18. Un fluido de fracturación hidráulica para su uso en la fracturación de formaciones subterráneas que comprende un fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
19. El uso de una composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como modificador de la reología.
20. El uso de una composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en un fluido de perforación para perforar formaciones subterráneas o en un fluido de fracturación hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.