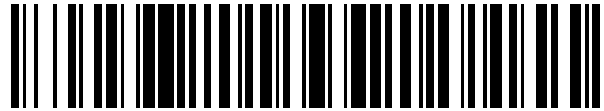


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 952**

51 Int. Cl.:

C09K 8/035 (2006.01)

C09K 8/60 (2006.01)

C09K 8/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12769535 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2756051**

54 Título: **Microgeles sensibles a tensioactivos**

30 Prioridad:

13.09.2011 US 201161533884 P

13.09.2011 US 201161533887 P

21.12.2011 US 201161578297 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:

CHARI, KRISHNAN;

HSU, SHUI-JEN RAYMOND;

YANG, WEI-YEIH;

BHARGAVA, PRACHUR y

KADIR, MURAT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 554 952 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

Microgeles sensibles a tensioactivos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a modificadores de la reología y más específicamente a un fluido de límite elástico que comprende un microgel sensible a tensioactivos. Adicionalmente, esta invención se refiere también a la formación de composiciones de microgeles reológicamente sensibles a tensioactivos teológicamente y de fase estable que se pueden utilizar en un amplio intervalo de pH para suspender partículas y materiales insolubles.

Antecedentes de la invención

En la vida cotidiana estamos rodeados por fluidos de límite elástico. En pocas palabras, fluidos de límite elástico permanecen estacionarios hasta aplicar una tensión suficiente sobre el fluido a la cual el fluido fluirá. Se puede como la resistencia inicial a fluir bajo la tensión y también se denomina valor de fluidez. El valor de fluidez es una cantidad medible similar a la viscosidad pero que no depende de la misma. Mientras que un cierto modificador de la reología puede espesar o aumentar la viscosidad de una composición donde está incluido, que no necesariamente tiene propiedades de límite elástico deseables.

Una propiedad de límite elástico deseable es fundamental para el logro de ciertas características físicas y estéticas en un medio líquido, tales como la suspensión indefinida de las partículas, gotas líquidas insolubles, o la estabilización de burbujas de gas en un medio líquido. Las partículas dispersas en un medio líquido permanecerán suspendidas si el límite elástico (valor de fluencia) del medio es suficiente para superar el efecto de la gravedad o la flotabilidad en esas partículas. Puede impedirse que las gotas de líquido insoluble suban y lleguen a coalescencia, y burbujas de gas puede suspenderse y distribuirse de forma uniforme en un medio líquido utilizando el valor de fluencia como una herramienta de formulación. Un ejemplo de un fluido de límite elástico es un modificador de la reología del microgel que se utiliza generalmente para ajustar o modificar las propiedades reológicas de composiciones acuosas. Tales propiedades incluyen, sin limitación, la viscosidad, el caudal, la estabilidad al cambio de viscosidad con el tiempo, y la capacidad para suspender partículas durante períodos indefinidos de tiempo. Son útiles en una serie de aplicaciones industriales y de consumo. Una aplicación importante para el consumidor incluye su uso en la formulación de productos de cuidado personal tales como jabones líquidos, cremas para la piel, pastas de dientes, champús, geles para el cabello y otros cosméticos. En aplicaciones industriales, son útiles como fluidos de tratamiento subterráneos en la industria del petróleo y del gas como un componente en los fluidos de perforación y fracturación. Típicamente, comprenden polímeros químicamente reticulados que tienen una funcionalidad sensible al pH que es sensible a bases o a ácidos. Los polímeros se pueden mezclar con otros ingredientes en una formulación y después se neutralizan mediante la adición de un agente de neutralización tal como un ácido o una base. Los espesantes sensibles a ácido se activan al entrar en contacto con un agente ácido, mientras que los espesantes sensibles a las bases se activan tras el contacto con un agente alcalino. Tras la neutralización, los polímeros se hinchan significativamente para formar una red repleta con empaquetamiento compacto aleatorio (RCP) de partículas de microgel reticuladas hinchadas que imparten un perfil reológico deseado, es decir, límite elástico, módulo de elasticidad, y viscosidad, así como claridad óptica, a la formulación

Estos tipos de modificadores de la reología son bien conocidos 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 ácidos carboxílicos reticulados a base de monómeros de ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o ácido metacrílico. La patente de Estados Unidos. n.º 6.635.702 describe copolímeros de acrilato reticulado que se hincha con álcali que comprenden uno o más monómeros de ácido carboxílico y uno o más monómeros de vinilo no ácidos. La patente de Estados Unidos. n.º 7.378.479 divulga un polímero reticulado hinchable en ácido que contiene al menos un sustituyente de amino básico que es catiónico a pH bajo, al menos un sustituyente de polioxialquileo modificado hidrofólicamente derivado de un monómero de vinilo asociativo, y al menos un sustituyente de polioxialquileo derivado de un monómero de tensioactivo de vinilo semihidrófobo. Una característica clave de estos microgeles sensibles al pH es el incremento muy grande en diámetro (o tamaño) de las partículas de polímero reticulados individuales tras la neutralización. La alta eficacia hinchamiento permite a los formuladores alcanzar el límite elástico y la viscosidad deseados usando cantidades relativamente pequeñas de polímero resultantes en bajo coste en uso. Dalmont, Pinprayoon y Saunders (Langmuir vol. 24, página 2834, 2008) muestran que las partículas individuales en una dispersión de microgel de un copolímero de acrilato de etilo y ácido metacrílico reticulado con aumento diacrilato de butanodiol en el diámetro por al menos un factor de 3 tras la activación o neutralización por pH. El nivel de hinchamiento provoca un aumento en la fracción de volumen de al menos 27 (3³). Una red repleta se logra tras la neutralización (o activación) con una concentración relativamente baja de polímero (menos de 3 % en peso).

Aunque los microgeles sensibles al pH proporcionan fluidos de límite elástico con alta eficiencia deseados por el formulador, sufren una desventaja importante. Las propiedades reológicas no son uniformes en una amplia gama de pH y muestran cambios bruscos en función del pH. Para superar 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 en la viscosidad o el espesamiento de las formulaciones acuosas que es relativamente independiente de pH, pero los polímeros no están reticulados y las interacciones puramente asociativas no crean un límite elástico.

5 Además de los microgeles sensibles al pH, los microgeles sensibles a la temperatura son conocidos en la técnica. Senff y Richtering (Journal of Chemical Physics, vol. 111, página 1705, 1999) describen el cambio en el tamaño de las partículas de microgel de poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) reticulada químicamente como una función de la temperatura. Las partículas se hinchan en casi un factor de 2,5 de diámetro (15 veces en términos de fracción de volumen) cuando la temperatura se reduce desde 35 °C a 10 °C. Aunque esto representa un grado significativo del hinchamiento, el uso de la temperatura para activar microgeles es indeseable. Se necesita un método de activación que permite el cambio de una suspensión de flujo libre a un fluido de límite elástico repleto en condiciones ambientales.

15 Wu y Zhou (Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics, vol.34, página 1597, 1996) describen el efecto del tensioactivo sobre el hinchamiento de las partículas de microgel de homopolímero de PNIPAM químicamente reticuladas en agua. El uso de tensioactivos para activar los microgeles es atractivo debido a que muchas formulaciones contienen tensioactivos como coingredientes. Sin embargo, la eficiencia del hinchamiento notificada por Wu y Zhou es extremadamente baja. El tensioactivo aniónico dodecilsulfato sódico (lauril) aumenta el tamaño de las partículas de PNIPAM reticuladas solo por un factor de 1,4 a temperatura ambiente. Además, Wu y Zhou no enseñan cómo crear un fluido de límite elástico de dilución por cizalladura con alta claridad óptica.

20 Otro inconveniente inherente a los microgeles de PNIPAM es el bajo rendimiento de sólidos poliméricos obtenidos al finalizar la síntesis. Thorne, Vine y Snowden (Colloid Polymer Science, vol. 289, página 642, 2011) informan que PNIPAM preparada por polimerización en emulsión libre de tensioactivo (SFEP) tiene como resultado una concentración de sólidos de 0,5 % (p / v). Las matrices e microgel polimerizadas en emulsión típicas comercialmente disponibles contienen al menos aproximadamente 28 % (p / v) y niveles de sólidos más altos.

30 Hidi, Napper y Sangster (Macromolecules, vol.28, página 6042, 1995) describen el efecto de tensioactivo sobre el hinchamiento de microgeles de homopolímero de poli(acetato de vinilo) en agua. Para los microgeles que no están reticulados informan de un incremento en el diámetro por un factor de 3 a 4 correspondiente a un cambio de 30 a 60 veces en el volumen de las partículas originales en presencia de dodecilsulfato sódico (lauril). Sin embargo, el hinchamiento se reduce drásticamente para las partículas reticuladas. En este caso, se observa un aumento del diámetro por solamente un factor de 1,4. De nuevo, Hidi, Napper y Sangster no enseñan cómo crear un fluido de límite elástico de dilución con cizalladura con alta claridad óptica.

35 Además de proporcionar los perfiles de reología necesarios, la suspensión de sólidos y / o materiales insolubles en un sistema estable de fase es igual de importante para un modificador de la reología. En la extracción de petróleo y gas, los fluidos de tratamiento subterráneos (por ejemplo, la perforación y fluidos de fractura) suelen modificarse con agentes de gelificación para proporcionar propiedades reológicas deseadas. Los agentes gelificantes incluyen cualquier sustancia que es capaz de aumentar la viscosidad de un fluido, por ejemplo, mediante la formación de un microgel. Estos agentes no solo deben poseer propiedades reológicas deseables en términos de flujo de fluido y capacidad de bombeo, sino que también deben tener la capacidad de suspender sólidos en condiciones tanto estáticas como dinámicas. Durante las operaciones de perforación activa, el fluido de perforación debe poseer una estructura suficiente para llevar a cabo la formación de cortes en la superficie y también tienen las propiedades de fluidización por cizalladura necesarias para que sean bombeables. Durante los periodos de no perforación, el fluido de perforación puede permanecer estacionario en el pozo durante horas o incluso días a la vez. Durante este período, la sedimentación de los sólidos arrastrados puede ser problemática si el líquido no tiene suficiente estructura para soportar las partículas tanto grandes como pequeñas.

40 50 La fracturación se utiliza para aumentar la producción de hidrocarburos como el petróleo o el gas natural de formaciones subterráneas. En este proceso, un fluido de fracturación que contiene un agente gelificante se inyecta a través de un pozo y se fuerza contra los estratos de formación por alta presión suficiente para provocar que los estratos se agrieten y fracturen, liberando de ese modo el hidrocarburo atrapado en la formación. El fluido de fracturación también lleva un agente de sostén a la zona de la fractura. Las partículas de sostén permanecen en la fractura, "apuntalando" de este modo la fractura abierta cuando el pozo está en producción. El material de consolidación se selecciona típicamente a partir de arena, bauxita sinterizada, bolas de cristal, perlas de poliestireno, y similares. Mientras que suficientes propiedades reológicas son importantes en los fluidos de tratamiento utilizados en la fracturación, la capacidad de suspensión satisfactoria es necesaria para el transporte de los materiales de sostén sitio de la fractura dentro de la formación.

60 Las condiciones son duras dentro de una formación subterránea y un agente gelificante debe establecerse a las variaciones de temperatura, ambientes salobres, amplios intervalos de pH, y cambios en las fuerzas de cizalladura.

65 Se han encontrado diversos problemas con los fluidos de tratamiento subterráneos en aplicaciones de campo de petróleo, incluyendo la falta de estabilidad térmica del gel tras la exposición a diferentes temperaturas y pH, así como a condiciones de alto cizalladura. Esto puede dar lugar a cambios en las propiedades reológicas del gel que,

en última instancia, pueden afectar a la capacidad del fluido para suspender cortes en los pozos de perforación y materiales de sostén. Si los materiales particulados se pierden prematuramente del fluido de tratamiento, ello puede tener un efecto perjudicial en la perforación y el desarrollo de la formación. Además, la inestabilidad de gel puede resultar en una mayor pérdida de fluido en la formación, disminuyendo así la eficiencia de la operación.

5 Las composiciones de cuidado personal que pueden suspender partículas y / u otros materiales insolubles en agua son muy deseables. Estos materiales imparten o contribuyen a una variedad de beneficios para el usuario, incluyendo, pero sin limitaciones, exfoliación, estética visual, y / o la encapsulación y liberación de agentes
10 beneficiosos con el uso. La suspensión de partículas y materiales insolubles como agentes activos y estéticos en las composiciones para el cuidado personal es cada vez más popular entre los formuladores. Típicamente, las partículas están suspendidas en las composiciones para el cuidado personal utilizando sistemas estructurantes, tales como polímeros de acrilato, gomas de estructuración (por ejemplo, goma xantana), almidón, agar, hidroxilalquilcelulosa, etc. Sin embargo, la adición de perlas o partículas a composiciones para el cuidado personal
15 tiende a ser problemática. Por ejemplo, un problema es que las partículas o materiales insolubles con mucha frecuencia tienden a ser de una densidad diferente que la de la fase continua de la composición a la que se añaden. Esta falta de coincidencia en la densidad puede conducir a la separación de las partículas de la fase continua y una falta de estabilidad general del producto. En un aspecto, cuando las partículas añadidas son menos densas que las de la fase continua de la composición, las partículas tienden a subir a la parte superior de dicha fase ("formación de crema"). En otro aspecto, cuando las partículas añadidas tienen una densidad superior a la de la fase continua de la composición, las partículas tienden a gravitar a la parte inferior de dicha fase ("sedimentación"). Cuando se desea suspender partículas grandes (por ejemplo, partículas de polietileno, perlas de guar, etc.), el nivel de polímero utilizado se incrementa típicamente para proporcionar una mayor estructura para las perlas suspendidas. Una consecuencia de espesar un líquido para proporcionar la estructura para las perlas suspendidas provoca un aumento significativo en la viscosidad del líquido y una disminución correspondiente en la capacidad de vertido, una propiedad que no siempre es deseable. Los productos altamente viscosos son típicamente difíciles de aplicar y enjuagar, especialmente si el perfil de dilución por cizalladura del agente estructurante de viscosidad es deficiente. Las viscosidades elevadas también pueden afectar de manera adversa el envasado, la dispensación, la disolución y la formación de espuma y las propiedades sensoriales del producto. Además, los líquidos estructurados convencionalmente son a menudo opacos o turbios, oscureciendo de este modo las perlas suspendidas del
20 consumidor, lo que afecta negativamente a la estética del producto.

Muchos espesantes frecuentes, tales como goma de xantano, carboximetilcelulosa (CMC), carragenano, y homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico son aniónicos y, por lo tanto, pueden reaccionar con los
25 tensioactivos catiónicos y causar la precipitación del catiónico y el espesante o reducir la eficacia del agente tensioactivo catiónico. Los espesantes no iónicos tales como hidroxietilcelulosa (HEC) e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) pueden proporcionar viscosidad en los sistemas catiónicos, sin embargo imparten muy pocas propiedades de suspensión al fluido. Los espesantes catiónicos tales como Polyquaternium-10 (HEC modificada catiónicamente) y guar catiónico proporcionan espesamiento en los sistemas catiónicos, pero no a la suspensión. Algunos polímeros acrílicos son eficaces en los sistemas catiónicos espesantes, pero pueden ser limitados por el pH, requieren altas concentraciones, tienen un alto coste en uso, y con frecuencia tienen estrechos límites de compatibilidad con los
30 materiales catiónicos.

Los tensioactivos aniónicos se utilizan a menudo como agentes detergentes en productos de depuración y productos de limpieza debido a sus excelentes propiedades de limpieza y formación de espuma. Los ejemplos de tensioactivos
35 aniónicos tradicionalmente utilizados en estas formulaciones incluyen, por ejemplo, sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquil benceno. Mientras que los tensioactivos aniónicos y, en particular, los sulfatos y sulfonatos aniónicos son agentes detergentes eficientes, son irritantes oculares graves y pueden causar una leve o moderada irritación dérmica a algunas personas sensibilizadas. De acuerdo con ello, se ha convertido en cada vez más importante para los consumidores que las composiciones de limpieza acuosas sean leves en cuanto a que no irritan los ojos y la piel cuando se usan. Los fabricantes se esfuerzan por ofrecer productos de limpieza suaves que también incorporan
40 beneficiosos agentes insolubles y / o estéticos que requieren suspensión estable. Se sabe que la irritación causada por los sulfatos y sulfonatos aniónicos se puede reducir mediante la utilización de las formas etoxiladas de los mismos. Mientras que los tensioactivos etoxilados pueden mitigar la irritación ocular y de la piel en las composiciones donde se incluyen, un problema importante en el uso de estos tensioactivos es que es difícil de obtener propiedades deseables de límite elástico en un sistema etoxilado.

La patente de Estados Unidos n° 5.139.770 describe el uso de homopolímeros reticulados de vinilpirrolidona en las formulaciones que contienen tensioactivo, tales como champú acondicionador para obtener viscosidades
45 relativamente altas. Sin embargo, la patente no enseña cómo crear un fluido de límite elástico con alta claridad óptica que también tiene comportamiento pseudoelástico.

La patente de Estados Unidos n.º 5.663.258 describe la preparación de copolímeros reticulados de acetato de vinilo/ pirrolidona de vinilo. Se obtienen viscosidades altas cuando el polímero se combina con agua, pero no hay ninguna enseñanza sobre el uso del polímero para crear un fluido de límite elástico que se activa con el tensioactivo.

65 La patente de Estados Unidos n.º 6.645.476 da a conocer un polímero soluble en agua preparado a partir de la

polimerización por radicales libres de un macrómero etoxilado modificado hidrofóticamente en combinación con un segundo monómero copolimerizable seleccionado de ácidos insaturados y sus sales y / o una miríada de otros monómeros que incluyen N-vinil lactamas y acetato de vinilo. Los polímeros preferidos están reticulados y se polimerizan a partir de macrómeros etoxilados modificados hidrofóticamente en combinación con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico neutralizado. Las viscosidades de las soluciones acuosas al 1% del polímero varían preferentemente de 20.000 mPa · s a 100.000 mPa · s. No hay ninguna enseñanza de un polímero activado tensoactivo desprovisto de unidades de repetición de macrómeros etoxilados modificados hidrofóticamente que proporcionan un fluido de límite elástico que exhibe buenas propiedades de suspensión sin un aumento sustancial de la viscosidad.

La patente de Estados Unidos 4.384.096 da a conocer polímeros en emulsión líquida acuosa que se preparan mediante la copolimerización de (A) 15 a 60 por ciento en peso de un monómero de alfa,beta- ácido carboxílico etilénicamente insaturado C₃-C₈, preferentemente ácido acrílico o metacrílico o una mezcla de los mismos con ácido itacónico o fumárico, (B) de 15 a 80 por ciento en peso de monómero C₂-C₁₂ alfa, beta-etilénicamente insaturado no iónico copolimerizable, preferentemente un éster de monovinilo, tal como acrilato de etilo o una mezcla de los mismos con estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo o acetato de vinilo y (C) de 1 a 30 por ciento en peso de ciertos ésteres de tensoactivo no iónico de vinilo, tales como etilacrilato de nonilfenoxipoli (etilenoxi)₉, para dar un copolímero de emulsión estable como una dispersión coloidal acuosa a un pH ácido inferior a aproximadamente 5,0 pero sensible al ajuste del pH con una base. Estos polímeros en emulsión ajustados a un pH de aproximadamente 5,5 o superior son espesantes eficaces para una amplia variedad de sistemas acuosos, incluyendo productos cosméticos, lodos de perforación, y particularmente composiciones de revestimiento acuosas tales como pinturas de látex. Los polímeros son de carácter iónico.

El documento EP 825 200 da a conocer modificadores de la reología poliméricos de la reología.

El documento EP 870 785 describe copolímeros acrílicos reticulados en emulsiones con mejores propiedades de espesamiento y de suspensión.

G.C. Maid land: Oil and Gas Production, Current Opinion in Colloid and Interface Science 5, (2000), p. 301-311 da una revisión sobre fluidos de perforación, fluidos de fracturación y geles poliméricos para modificar la permeabilidad del yacimiento.

Sigue existiendo un desafío no solo para demostrar la capacidad de suspender eficazmente partículas dentro composiciones que contienen microgeles estables, sino para también exhibir la suavidad deseable, perfiles de reología deseables, características de claridad estéticas a través de una amplia gama de condiciones de temperatura y pH a los niveles de uso bajo de polímero. En consecuencia, existe una necesidad de un fluido de límite elástico sobre la base de partículas de microgel de polímero, donde la concentración de polímero no es superior al 5 % en peso en base al peso de la composición donde está incluido y que tiene un valor de límite elástico de por lo menos 0,1 Pa, donde el límite elástico, el módulo de elasticidad y la claridad óptica son sustancialmente independientes del pH. También existe la necesidad de proporcionar fluidos de límite elástico formulados con tensoactivos suaves, tales como, por ejemplo, tensoactivos que contienen restos de óxido de etileno.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

1. Una composición de fluido de límite elástico que comprende agua, al menos un polímero anfífilo no iónico y al menos un agente tensoactivo, donde la concentración de dicho polímero varía de 0,5 a 5 % en peso y la concentración de dicho tensoactivo varía de 1 a 30 % en peso (base activa), en base al peso total de la composición, y donde dicho polímero anfífilo tiene un parámetro de solubilidad compuesta (\bar{d}_c) que oscila de por encima de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}, donde \bar{d}_c se define del siguiente modo:

$$\bar{d}_c = \sum x_i \bar{d}_i$$

donde x_i es la fracción molar de un monómero polimerizado en el esqueleto del polímero anfífilo y \bar{d}_i es el parámetro de solubilidad del homopolímero basado en dicho monómero definido como:

$$\bar{d}_i^2 = \bar{d}_D^2 + \bar{d}_P^2 + \bar{d}_H^2$$

donde \bar{d}_D , \bar{d}_P y \bar{d}_H , respectivamente, son las variables de dispersión de Hansen, variables de unión de hidrógeno y polares del parámetro de solubilidad.

2. Una composición de la realización 1, donde dicho polímero anfífilo contiene unidades de repetición polimerizadas a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 0,1 a 10 % de monómero asociativo y / o semihidrofobo.

3. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde la concentración de dicho polímero

varía de 0,5 a 3,5 % en peso.

4. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero hidrófobo y al menos un monómero hidrófilo.

5. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de dichos monómeros hidrófilos y al menos 5 % en peso de dichos monómeros hidrófobos.

6. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de reticulación que está presente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1 % en peso en base al peso seco del polímero.

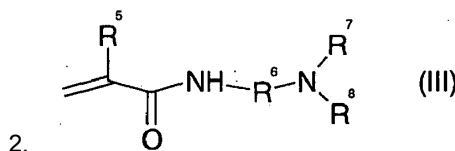
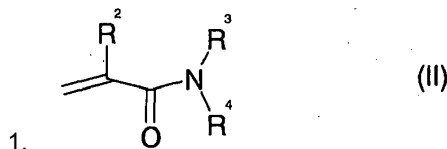
7. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho monómero de reticulación contiene un promedio de 3 restos insaturados reticulables.

8. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de reticulación que está presente en una cantidad suficiente para incorporar en dicho polímero de 0,01 a 0,3 % en peso en base al peso seco del polímero.

9. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho al menos un monómero hidrófilo cuando homopolimeriza tiene un parámetro de solubilidad (δ) mayor que $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

10. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho al menos un monómero hidrófobo cuando homopolimeriza tiene un parámetro de solubilidad (δ) menor o igual a $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$.

11. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero hidrófilo se selecciona de (met)acrilatos de hidroxialquilo (C_1 - C_5), N-vinilamidas, monómeros que contienen grupo amino seleccionados de (met)acrilamida, diacetona acrilamida y monómeros representados por las siguientes fórmulas:



donde R^2 es hidrógeno o metilo, R^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 a C_5 e hidroxialquilo C_1 a C_5 , y R^4 se selecciona independientemente de alquilo de C_1 a C_5 o hidroxialquilo de C_1 a C_5 , R^5 es hidrógeno o metilo, R^6 es alqueno de C_1 a C_5 , R^7 se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilo de C_1 a C_5 , y R^8 se selecciona independientemente de alquilo de C_1 a C_5 ; y mezclas de los mismos.

12. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero hidrófobo se selecciona a partir de ésteres de ácido (met) acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono, ésteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 22 átomos de carbono, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, y monómeros asociativos.

13. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero se selecciona de un monómero semihidrófobo.

14. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero de reticulación se selecciona de ésteres polialílicos de trimetilolpropano, ésteres polialílicos de pentaeritritol, ésteres polialílicos de sacarosa, y mezclas de los mismos.

15. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero de reticulación se selecciona de tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano y mezclas de los mismos.

- 5 16. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un monómero de reticulación se selecciona de éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetraalílico de pentaeritritol y mezclas de los mismos.
17. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho polímero está en forma de partículas que exhiben hinchazón estacionara de al menos un factor de 2,5 en la dimensión lineal en la presencia de laurilsulfato de sodio y cloruro de sodio al 0,1 % en peso.
- 10 18. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo se selecciona de un tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico, y mezclas de los mismos.
19. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo se selecciona de un tensioactivo aniónico.
- 15 20. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo se selecciona de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo anfótero.
- 20 21. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo aniónico está etoxilado.
22. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 3 moles de etoxilación.
- 25 23. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 2 moles de etoxilación.
- 30 24. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo aniónico se selecciona de sales de sodio y amonio de dodecilsulfato, lauril sulfato, laurilsulfato y mezclas de los mismos.
25. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo anfótero es cocamidopropil betaína.
- 35 26. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el al menos un polímero y el al menos un tensioactivo están sustancialmente libres de restos de óxido de etileno.
- 40 27. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde y la concentración de tensioactivo es de menos de 25 % en peso (materia activa), basado en el peso de la composición total.
28. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde la concentración de tensioactivo varía de 6 a 10 % en peso (materia activa), basado en el peso de la composición total.
- 45 29. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde la relación de tensioactivo aniónico y tensioactivo anfótero (material activo) es de 10: 1 a 2: 1 en un aspecto, y 9: 1, 8: 1,7: 1 6: 1, 5: 1, 4,5: 1, 4: 1, o 3: 1 en otro aspecto.
- 50 30. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde la cantidad de sólidos poliméricos varía de 1 a 3 % en peso (materia activa), basado en el peso de la composición total.
31. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho límite elástico es de al menos 0,1 Pa.
- 55 32. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho límite elástico es de al menos 0,5 Pa.
33. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho límite elástico es de al menos 1 Pa.
- 60 34. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicha composición es capaz de suspender las perlas de un tamaño entre 0,5 y 1,5 mm durante al menos un mes a 23 °C, donde la diferencia en la densidad específica entre las perlas y el agua es de entre +/- 0,2 y 0,5.
- 65 35. Una composición de cualquiera de las realizaciones previas, donde dicha composición es capaz de suspender las microcápsulas de un tamaño entre 0,5 y 300 µm durante al menos un mes a 23 °C, donde la diferencia en la densidad específica entre las perlas de microcápsula y el agua es de entre +/- 0,01 y 0,5.

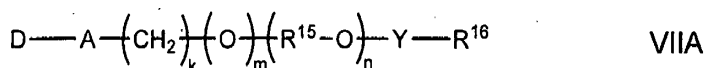
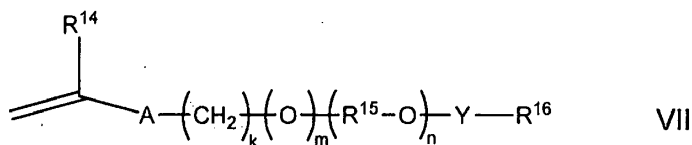
36. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho límite elástico es sustancialmente independiente del pH en el intervalo de pH 2 a 14.
- 5 37. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho límite elástico es sustancialmente independiente del pH en el intervalo de pH 3 a 10.
38. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende además partículas de mica.
- 10 39. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que tiene un aspecto anacarado.
40. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el porcentaje de transmisión óptica es de al menos 10 %.
- 15 41. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el porcentaje de transmisión óptica es de al menos 20%.
- 20 42. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde la viscosidad es de menos de 2 Pa • s a una velocidad de cizalladura de 3 segundos recíprocos.
43. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que tiene un índice de dilución por cizalladura de menos de 0,5 a velocidades de cizalladura entre 0,1 y 1 segundo recíproco.
- 25 44. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde el módulo de elasticidad es mayor que el módulo viscoso a la tensión oscilatoria por debajo de una tensión crítica a una frecuencia fija.
45. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, donde dicho polímero es un polímero en emulsión.
- 30 46. Una composición de la realización 45, donde dicho límite elástico es de al menos 0,1 Pa.
47. Una composición de la realización 46, donde dicho límite elástico se mide a una frecuencia fija seleccionada de un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 0,001 Hz.
- 35 48. Una composición de la realización 45 a 47, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄, 15 al 70 % en peso de al menos un ((met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, de 5 a 40 % en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₁₀ (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero)
- 40 49. Una composición de las realizaciones 45 a 48, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄, 15 al 70 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, de 1 a 10 % en peso de al menos un monómero seleccionado de un monómero asociativo, un monómero semihidrófobo y mezclas de los mismos (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero)
- 45 50. Una composición de la realización 48, donde dicho (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ es metacrilato de hidroxietilo, dicho acrilato de alquilo C₁-C₄ se selecciona de metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y mezclas de los mismos, dicho éster de vinilo de un ácido carboxílico C₁-C₁₀ se selecciona de 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 mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.
- 50 51. Una composición de la realización 49 o 50, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, y un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, un monómero asociativo, un monómero semihidrófobo, o mezclas de los mismos.
- 55 52. Una composición de la realización 51, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado de un monómero asociativo y / o semihidrófobo.
- 60 53. Una composición de la realización 52, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acetato de
- 65

vinilo.

54. Una composición de la realización 4, 51 o 52, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado de un monómero asociativo y / o semihidrófobo.

55. Una composición de la realización 54, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileo, y (iii) una porción del grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.

56. Una composición de la realización 55, donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y / o VIIA:

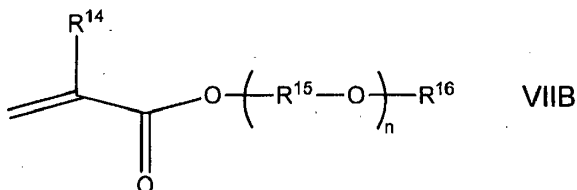


donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-,

-Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileo C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el 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

-R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con fenilo, un aralquilo sustituido con fenilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; donde grupo alquilo, grupo arilo, un grupo fenilo R¹⁶, comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

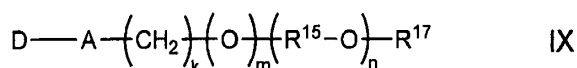
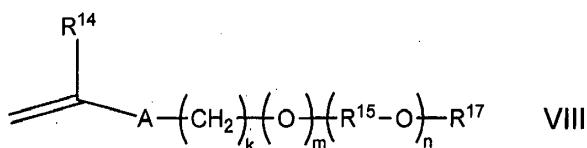
57. Una composición de la realización 55 o 56, donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIIB:



donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado independientemente de C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero de 10 a 60, (R¹⁵-O) pueden disponerse en una configuración aleatoria o de bloque; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo R¹⁶ comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

58. Una composición de las realizaciones 53 a 57, donde dicho monómero semihidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileo, y (iii) una porción del grupo terminal seleccionado de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

59. Una composición de la realización 58, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



5

donde R^{14} es hidrógeno o metilo; A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$,

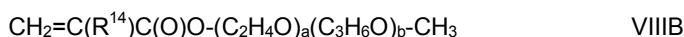
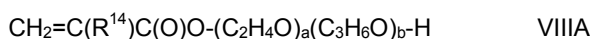
10

$-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 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 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 en el 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 bloque de unidades de oxialquileo C_2-C_4 , R^{15} es un resto alquileo divalente seleccionado de C_2H_4 , C_3H_6 , o C_4H_8 , y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el 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^{17} se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado; y D representa un resto de vinilo o alilo.

15

60. Una composición de las realizaciones 54 a 59, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:

20



25

donde 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, sujeto a la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

30

61. Una composición de la realización 60, donde b es 0.

35

62. Una composición de las realizaciones 49, 51, 52, o 54 a 61, donde dicho monómero asociativo se selecciona de (met)acrilato de laurilo polietoxilado, (met)acrilato de cetilo polietoxilado, (met)acrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de aralquidilo polietoxilado, (met)acrilato 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 semihidrófobo se selecciona de (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.

40

63. Una composición de las realizaciones 45 a 62, donde dicho agente de reticulación se selecciona de un monómero que tiene un promedio de 3 grupos funcionales insaturados reticulables.

64. Una composición de la realización 63, donde dicho agente de reticulación es éter de trialilo de pentaeritritol.

45

65. Una composición de la realización 64, donde dicho éter de trialilo de pentaeritritol está presente en una cantidad que varía de 0,01 a 0,3 (basado en el peso seco del polímero).

50

66. Una composición de las realizaciones 45 a 65, donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un coloide protector.

67. Una composición de las realizaciones 45 a 66, donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de poli(alcohol vinílico).

55

68. Una composición de las realizaciones 45 a 67, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza en presencia de poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado.

69. Una composición de la realización 68, donde dicho poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado se hidroliza en el intervalo de 80 a 90 %.

60

70. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 69, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45 % en peso de acrilato de

hidroxietilo, 30 a 50 % en peso de acrilato de etilo, de 10 a 20 % en peso de acrilato de butilo y de 1 a 5 % en peso de al menos un monómero asociativo o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y al menos un agente de reticulación.

- 5 71. Una composición de cualquiera de las realizaciones 40 a 70 que comprende:
- a) agua;
- 10 b) de 1 a 5 % en peso de al menos un polímero de emulsión anfífilo no iónico preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende:
- i) de 40 a 50 % en peso de al menos un monómero de (met)acrilato de hidroxialquilo (C_1-C_5) (basado en el peso total del monómero.);
- 15 ii) de 15 a 70 % en peso de al menos dos monómeros diferentes seleccionados de un monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_5) (basado en el peso total del monómero.);
- iii) de 0,5 a 5 % en peso de un monómero asociativo y/o semihidrófobo; y
- 20 iv) de 0,01 a 1 % en peso en un aspecto, y de 0,1 a 0,3 en otro aspecto de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero).; y
- c) de 6 a 20 % en peso de una mezcla de tensioactivos que contiene un tensioactivo aniónico y un tensioactivo anfótero.
- 25 72. Una composición de la realización 71, donde dicho monómero i) es metacrilato de hidroxietilo.
73. Una composición de la realización 71 o 72 donde dichos monómeros ii) son acrilato y acrilato de n-butilo.
- 30 74. Una composición de la realización 71 a 73, donde el acrilato de etilo está presente en una cantidad que varía de 35 a 50 % en peso de la mezcla de monómeros.
75. Una composición de las realizaciones 71 a 74, donde el acrilato de butilo está presente en una cantidad que varía de 10 a 20 % en peso de la mezcla de monómeros.
- 35 76. Una composición de las realizaciones 71 a 75, donde dicho monómero asociativo se selecciona de metacrilato de behenilo polietoxilado.
77. Una composición de las realizaciones 71 a 76, donde dicho monómero asociativo contiene de 2 a 30 moles de etoxilación.
- 40 78. Una composición de las realizaciones 71 a 77, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona de metacrilato de polietilenglicolmetoxi.
79. Una composición de las realizaciones 71 a 78, donde dicho tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 3 moles de etoxilación en un aspecto, o un promedio de 1 a 2 moles de etoxilación en otro aspecto.
- 45 80. Una composición de las realizaciones 71 a 79, donde la relación de dicho tensioactivo aniónico a dicho tensioactivo anfótero varía de 10: 1 a 2: 1 (peso / peso).
- 50 81. Una composición de las realizaciones 71 a 80, donde dicho tensioactivo aniónico se selecciona de las sales de sodio o de amonio de dodecilsulfato, laurilsulfato, lauretsulfato, y mezclas de los mismos.
82. Una composición de las realizaciones 71 a 81, donde dicho tensioactivo anfótero es cocamidopropilbetaína.
- 55 83. Una composición de las realizaciones 1 a 44, donde dicho polímero es un polímero de dispersión.
84. Una composición de la realización 83, donde dicho polímero se polimeriza de 95 a 99,5 % en peso de una combinación de al menos una lactama de vinilo y al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C_1-C_{22} , donde al menos 30 % en peso de dicha combinación de monómeros se selecciona de una lactama de vinilo, de 0,05 a 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C_8-C_{22} , opcionalmente hasta 5 % en peso de un monómero asociativo y / o semihidrófobo (dicho porcentaje en peso se basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso seco del polímero).
- 60 85. Una composición de la realización 84 donde dicha lactama de vinilo es N-vinilpirrolidona, y dicho éster de vinilo se selecciona de 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, isooctanoato
- 65

de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, y mezclas de los mismos, y dicho (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ se selecciona de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.

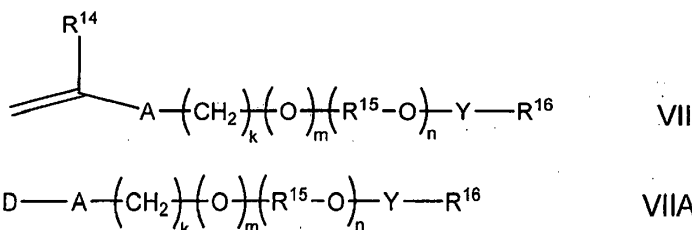
5
86. Una composición de la realización 84 o 85, donde dicho polímero de dispersión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 60 a 90 % en peso de N-vinil pirrolidona, 10 a 35 % en peso de al menos un éster de vinilo seleccionado de acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato 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 0,5 a 5 % en peso de un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ seleccionado de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos.

10
15
87. Una composición de las realizaciones 84 a 86, donde dicho polímero de dispersión se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, y un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ seleccionado de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.

20
88. Una composición de las realizaciones 84 a 87, en la dicha mezcla de monómeros comprende además dimetilacrilamida.

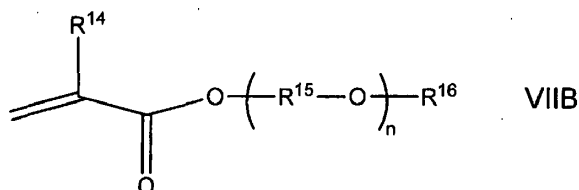
25
89. Una composición de las realizaciones 84 a 88, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una porción del grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.

30
90. Una composición de las realizaciones 84 a 89, donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VI y VIIA:



35
40
45
donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el 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 -R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con fenilo, un aralquilo sustituido con fenilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; donde grupo alquilo, grupo arilo, un grupo fenilo R¹⁶, comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

50
91. Una composición de las realizaciones 84 o 90, donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIA:

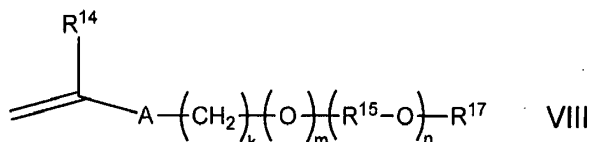


55
donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado independientemente de C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero de 10 a 60, (R¹⁵-O) pueden disponerse en una configuración aleatoria o de bloque; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un

alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo R¹⁶ comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

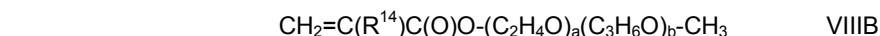
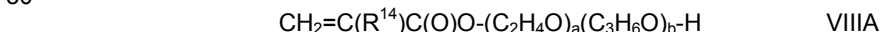
5 92. Una composición de las realizaciones 84 a 91, donde dicho monómero semihidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una porción del grupo terminal seleccionado de hidrógeno o un grupo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10 93. Una composición de las realizaciones 84 a 92, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



15 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 0, m es 1; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R¹⁷ se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado (por ejemplo metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, y terc-butilo); y D representa un resto de vinilo o alilo.

20 94. Una composición de las realizaciones 84 a 93, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



35 donde R¹⁴ 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, sujeto a la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

40 95. Una composición de la realización 94, donde b es 0.

45 96. Una composición de las realizaciones 84 a 95, donde dicho monómero asociativo se selecciona de (met)acrilato de lauril polietoxilado, (met)acrilato de cetilo polietoxilado, (met)acrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de aralquidilo polietoxilado, (met)acrilato 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 semihidrófobo se selecciona de (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.

50 97. Una composición de las realizaciones 84 a 96, donde dicho agente de reticulación se selecciona de un monómero que tiene un promedio de 3 grupos funcionales insaturados reticulables.

98. Una composición de la realización 92, donde dicho agente de reticulación es éter de trialilo de pentaeritritol.

55 99. Una composición de las realizaciones 84 a 98, donde dicho polímero en dispersión se polimeriza en presencia de estabilizante estérico.

60 100. Una composición de la realización 99, donde dicho estabilizante estérico se selecciona de un copolímero de N-vinilpirrolidona / metacrilato de estearilo / acrilato de butilo, el éster del producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con alquilo de C₂₀ a C₂₄ y un poliol seleccionado de glicerina y / o un poliglicerol

que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina y mezclas de los mismos.

101. Una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende además un electrolito.

5 102. Una composición de la realización 101, donde dicho electrolito se selecciona de pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio, citrato de sodio o de potasio, cloruro de calcio y bromuro de calcio, haluros de cinc, cloruro de bario, nitrato de calcio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, yoduro de potasio, bromuro de sodio, y bromuro de amonio, nitratos de metales alcalinos o de amonio, y mezclas de los mismos.

10 103. Una composición de la realización 102, donde la cantidad del electrolito varía de 0,1 a 4 % en peso (materia activa), basado en el peso de la composición total.

15 104. Una composición de cualquiera de las realizaciones 45 a 103, que comprende además un material insoluble, un material en partículas, o combinaciones de los mismos.

105. Una composición de la realización 104, donde dicho material particulado se selecciona de mica, mica recubierta, pigmentos, exfoliantes, agentes anti-caspa, arcilla, arcilla hinchable, laponita, microesponjas, perlas cosméticas, microcápsulas cosméticas, copos, y mezclas de los mismos.

20 106. Una composición de la realización 104, donde dicho material particulado se selecciona de arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, perlas de poliestireno, y mezclas de los mismos.

107. Una composición de la realización 104, donde dicho material insoluble se selecciona de burbujas de gas, liposomas, siliconas, y mezclas de los mismos.

25 108. Un fluido de perforación para su uso en perforación de formaciones subterráneas que comprenden la composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las realizaciones 1 a 103.

30 109. Un fluido de fracturación hidráulica para su uso en la fracturación de formaciones subterráneas que comprenden la composición de fluido de límite elástico de cualquiera de la realización 1 a 103.

110. Un fluido de fracturación hidráulica de la realización 109 que comprende además un agente de sostén.

35 111. Uso de la composición de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 110 comprendida en un fluido de perforación para la perforación de formaciones subterráneas o comprendida en un fluido de fracturación hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes y relaciones expresadas en el presente documento se basan en el peso total de los componentes contenidos en las composiciones de la presente invención.

40 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "polímero anfífilo" se define que significa un polímero que tiene un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que va desde por encima de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "monómero hidrófilo" significa un monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad (δ_i) mayor que $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "monómero hidrófobo" significa un monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad (δ_i) de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ o menor.

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

Un resto ionizable es cualquier grupo que se puede hacer iónico por neutralización con un ácido o una base.

Un resto iónico o ionizado es cualquier resto que ha sido neutralizado por un ácido o una base.

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

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

65 Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un gráfico del tamaño promedio de partícula de un polímero anfífilo no iónico reticulado en el fluido de límite elástico del Ejemplo 16 formulado con dodecilsulfato de sodio (SDS) a diversas concentraciones.

La Fig. 2 es un gráfico de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') como una función de la amplitud de tensión oscilatoria creciente (Pa) para la formulación del fluido de límite elástico del Ejemplo 17. El gráfico muestra el punto de cruce de G' y G'' correspondiente al valor del límite elástico de la formulación.

La Fig. 3 es un gráfico de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') como una función de la amplitud de la tensión oscilatoria creciente para un fluido de límite elástico formulado a partir del polímero anfífilo no iónico reticulado del Ejemplo 9.

10 Descripción de las realizaciones de ejemplo

A continuación se describirán realizaciones de ejemplo de acuerdo con la presente invención.

Aunque los intervalos de pesos solapantes para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar contenidos en las composiciones de la invención se han expresado para realizaciones y aspectos seleccionados de la invención, debería ser fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente en las composiciones divulgadas se seleccionará de su intervalo divulgado de forma tal que la cantidad de cada componente se ajusta de modo que la suma de todos los componentes en la composición sumarán un total de 100 por cien en peso. Las cantidades empleadas variarán con el propósito y carácter del producto deseado y las pueden determinar fácilmente un experto en la técnica.

Se ha descubierto que se obtienen fluidos de límite elástico inesperadamente muy eficientes con excelente dilución por cizalladura y claridad óptica sobre un amplio intervalo de pH si ciertos polímeros anfífilos no iónicos químicamente reticulados se mezclan con tensioactivos en agua. Los polímeros, anfífilos no iónicos reticulados de la invención tienen un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) que oscila desde por encima de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$. Como se usa en el presente documento y a lo largo de toda la memoria, el parámetro de solubilidad compuesto se define como:

$$\delta_c = \sum x_i \delta_i$$

donde x_i es la fracción molar de un monómero polimerizado en el esqueleto del polímero anfífilo y δ_i es el parámetro de solubilidad del homopolímero basado en dicho monómero. El parámetro de solubilidad (δ_i) se define como:

$$\delta_i^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

donde δ_D , δ_P y δ_H , respectivamente, son las variables de dispersión de Hansen, variables de unión de hidrógeno y polares del parámetro de solubilidad. Los detalles sobre los parámetros de solubilidad los describe C.M. Hansen en Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, páginas 6-7, publicado por CRC press, Boca Raton, Florida (2007). Los polímeros anfífilos de la invención también contienen un monómero reticulante. Se ha determinado que la reticulación ofrece el equilibrio perfecto entre rigidez mecánica de las partículas y la expansión de los medios de tensioactivos acuosos. Los polímeros anfífilos no iónicos reticulados de la invención muestran un elevado hinchamiento activado por tensioactivo en agua con incrementos en el diámetro de partícula de al menos un factor de 2,5 en un aspecto y al menos 2,7 en otro aspecto. Además, los microgeles hinchamientos a basados en los polímeros de la invención interactúan entre sí en medios acuosos de tensioactivo para crear materiales vítreos suaves (MBE) con un alto límite elástico y el flujo de dilución por cizalladura que es sustancialmente independiente del pH.

En un aspecto, los polímeros anfífilos no iónicos reticulados de la invención tienen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que oscila de por encima de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$ incluidos todos los polímeros derivados de una composición de monómero que comprende hasta 10 % en peso en un aspecto, y hasta 5 % en peso en otro aspecto, de un monómero asociativo y / o semihidrófobo.

Polímero anfífilo

Los polímeros anfífilos, no iónicos, reticulados, útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de componentes monómeros que contienen insaturación polimerizable por radicales libres. En un aspecto de la invención, el parámetro de solubilidad compuesto para los polímeros anfífilos no iónicos reticulados tiene un parámetro de solubilidad compuesto que va desde por encima de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, reticulados, útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición de monómeros que comprende al menos un monómero insaturado hidrófilo, 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 de monómero que comprende cualquier relación en peso entre el monómero no iónico insaturado, hidrófilo y el monómero hidrófobo insaturado, sujeto a la condición de que el parámetro de solubilidad compuesto del polímero resultante sea mayor que $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ y menor o igual a

21,0 MPa^{1/2}.

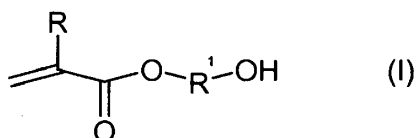
En una realización, los copolímeros pueden polimerizarse a partir de una composición de monómero que tiene típicamente una relación del monómero hidrófilo y el monómero hidrófobo de 5:95 a 95:5 % en peso., de 15:85 a 85:15 % a 85:15 % en peso en otro aspecto, y de 30:70 % en peso a 70:30 % en peso en un aspecto adicional, basado en el peso total de los monómeros hidrófilos e hidrófobos presentes, siempre y cuando el parámetro de solubilidad compuesto del polímero resultante sea mayor que aproximadamente 19,3 MPa^{1/2} y menor o igual a 21,0 MPa^{1/2}. El componente de monómero hidrófilo se puede seleccionar a partir de un único monómero hidrófilo o una mezcla de monómeros hidrófilos, y el componente de monómero hidrófobo se puede seleccionar de un único monómero hidrófobo o una mezcla de monómeros hidrófobos.

Como un experto en la técnica reconocerá, la relación de los monómeros hidrófilos e hidrófobos se puede ajustar a fin de obtener copolímeros que tengan un parámetro de solubilidad compuesto dentro del intervalo establecido anteriormente.

15 Monómero hidrófilo

Los monómeros hidrófilos adecuados para la preparación de composiciones de polímero anfífilo no iónico reticulado de la invención pueden ser cualquier monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad ((δ_1) por encima de 21,0 MPa^{1/2}. Los monómeros hidrófilos representativos incluyen, pero no se limitan, a (met)acrilatos de hidroxialquilo (C₁-C₅); N-vinilamidas cíclicas y de cadena abierta (N-vinil lactamas que contienen de 4 a 9 átomos en el radical anillo de lactama, donde los átomos de carbono del anillo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más grupos alquilo inferior tales como metilo, etilo o propilo); grupo amino (grupo amina) que contiene monómeros de vinilo seleccionados de (met)acrilamida, N-alquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas, N,N-dialquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas, N-aquilamino(C₁-C₅)-alquil (C₁-C₅)(met)acrilamidas y N,N-dialquilamino(C₁-C₅)alquilo(C₁-C₅)(met)acrilamidas, donde los restos alquilo en los grupos amino disustituidos pueden ser iguales o diferentes, y donde los restos alquilo en los grupos amino monosustituidos y disustituidos pueden estar opcionalmente sustituidos con un grupo hidroxilo; otros monómeros incluyen alcohol vinílico; vinilimidazol y (met) acrilonitrilo. También pueden usarse mezclas de los monómeros anteriores

Los (met)arilatos de hidroxialquilo(C₁-C₅) pueden estar representados estructuralmente por la fórmula siguiente:

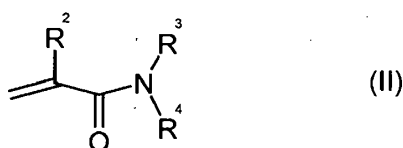


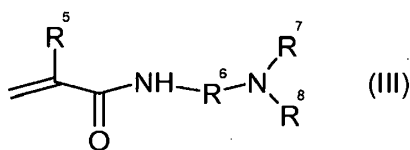
35 donde R es hidrógeno o metilo y R¹ es un resto alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, donde el resto alquileo puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos metilo. Los monómeros representativos incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, y mezclas de los mismos.

40 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 mezclas de los mismos.

45 N-vinilamidas cíclicas representativas (también conocidas como N-vinil lactamas) incluyen N-vinil-2-pirrolidinona, N-(1-metilvinilo)pirrolidinona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-5-metil-pirrolidinona, N-vinil-3,3-dimetilpirrolidinona, N-vinil-5-etil piperidona y N-vinil-6-metilpiperidona, y mezclas de los mismos. Adicionalmente, los monómeros que contienen un resto de N-vinil lactama colgante también se pueden emplear, por ejemplo, (met)acrilato de N-vinil-2-etil-2-pirrolidona.

50 Los monómeros de vinilo que contienen grupo amino incluyen (met) acrilamida, diacetona acrilamida y monómeros que están estructuralmente representados por las siguientes fórmulas:





La fórmula (II) representa N-alquil(C₁-C₅)(met)acrilamida o N,N-dialquil(C₁-C₅)(met)acrilamida, donde R² es hidrógeno o metilo, R³ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de C₁ a C₅ e hidroxialquilo de C₁ a C₅ y R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo de C₁ a C₅ o hidroxialquilo de C₁ a C₅.

La fórmula (III) representa N-alquilamino(C₁-C₅)alquil(C₁-C₅)(met)acrilamida o N,N-dialquilamino(C₁-C₅)alquil(C₁-C₅)(met)acrilamida, donde R⁵ es hidrógeno o metilo, R⁶ es alquileo de C₁ a C₅, R⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilo de C₁ a C₅ y R⁸ se selecciona independientemente de alquilo de C₁ a C₅.

N-alquil(met) acrilamidas representativas incluyen, pero no se limitan a, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met) acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, N- 2-hidroxietil(met) acrilamida, N-(3-hidroxipropil)(met) acrilamida, y mezclas de los mismos.

N, N-dialquil(met)acrilamidas representativas incluyen, pero no se limitan a N, N-dimetil (met) acrilamida, N,N-dietil (met) acrilamida, N, N- (di-2-hidroxietil)(met)acrilamida, N, N-(di-3-hidroxipropil)(met)acrilamida, N-metilo, N-etil (met) acrilamida, y mezclas de los mismos.

N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas representativas incluyen, pero no se limitan a, N,N-dimetilaminoetil(met) acrilamida, N,N-dietilaminoetil(met) acrilamida, N,N-dimetilaminopropil(met) acrilamida, y mezclas de los mismos.

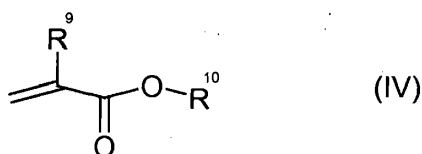
Monómero hidrófobo

Los monómeros hidrófobos adecuados para la preparación de composiciones poliméricas anfífilos no iónicas reticuladas de la invención se exponen a continuación, o si no se mencionan, cualquier monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad (δ_s) inferior a 19,3 MPa^{1/2}. En un aspecto, los monómeros hidrófobos adecuados se seleccionan de, pero no se limitan a, uno o más de los ésteres de ácido (met) acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; compuestos aromáticos de vinilo que contienen de 8 a 20 átomos de carbono; haluros de vinilo; haluros de vinilideno; alfa-monoolefinas lineales o ramificadas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono; un monómero asociativo, que tiene un grupo final hidrófobo que contiene 8 a 30 átomos de carbono; y mezclas de los mismos.

Monómero semihidrófobo

Opcionalmente, al menos un monómero semihidrófobo se puede utilizar en la preparación de los polímeros anfífilos de la invención. Un monómero semihidrófobo es similar en estructura a un monómero asociativo, pero tiene un grupo terminal sustancialmente no hidrófobo seleccionado de hidroxilo o un resto que contiene 1 a 4 átomos de carbono.

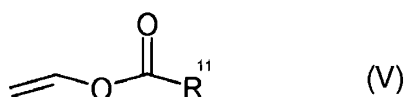
En un aspecto de la invención, los ésteres de ácido (met) acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono pueden estar representados por la siguiente fórmula:



donde R⁹ es hidrógeno o metilo y R¹⁰ es alquilo de C₁ a C₂₂. Monómeros representativos bajo la fórmula (IV) incluyen, pero no se limitan 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 mezclas de los mismos..

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

55



5 donde R¹¹ es un grupo alifático de C₁ a C₂₂ que puede ser un alquilo o alqueno. Monómeros representativos según la fórmula (V) incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato, 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 mezclas de los mismos.

10 En un aspecto, los éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono pueden estar representados por la siguiente fórmula:



15 donde R¹³ es un alquilo de C₁ a C₂₂. Monómeros representativos de fórmula (VI) incluyen metilviniléter, etilviniléter, butilviniléter, isobutilviniléter, 2-etilhexilviniléter, decilviniléter, laurilviniléter, estearilviniléter, behenilviniléter y mezclas de los mismos.

20 Monómeros aromáticos de vinilo representativos incluyen, pero no se limitan, a estireno, alfa-metil-estireno, estireno 3-metilo, estireno 4-metilo, estireno 4-propilo, estireno 4-terc-butilo, estireno 4-n-butilo, 4-n-decilo estireno, vinil naftaleno, y mezclas de los mismos.

Haluros de vinilo y vinilideno representativos incluyen, pero no se limitan a, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y mezclas de los mismos.

25 Alfa-olefinas representativas incluyen, pero no se limitan, a etileno, propileno, 1-buteno, iso-butileno, 1-hexeno y mezclas de los mismos.

30 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 porción en la sección central de polioxialquileo (ii) para impartir propiedades hidrofílicas y / o hidrofóbicas selectivas al polímero producto y una porción del grupo final hidrófobo (iii) para proporcionar propiedades hidrofóbicas selectivas al polímero.

35 La porción (i) que suministra el grupo final etilénicamente insaturado puede ser un residuo derivado de un ácido monocarboxílico de α , β -monocarboxílico etilénicamente insaturado. Alternativamente, la porción (i) del monómero asociativo puede ser un residuo derivado de un aliléter o viniléter un monómero de uretano no iónico sustituido con vinilo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos re-expedida 33.156 o la patente de Estados Unidos n.º 5.294.692; o un producto de reacción de urea sustituido con vinilo, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 5.011.978.

40 La porción de sección central (ii) es un segmento de polioxialquileo de 2 a 150 en un aspecto, a partir de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional de las unidades de repetición de óxido de alquileo C₂-C₄. La porción de sección central (ii) incluye polioxietileno, polioxipropileno, y los segmentos de polioxibutileno, y combinaciones de los mismos que comprende de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120, en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional de etileno, propileno y / o unidades de óxido de butileno, dispuestas en secuencias aleatorias o en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y / o unidades de óxido de butileno.

50 La porción del grupo terminal hidrófobo (iii) del monómero asociativo es un resto hidrocarbonado que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburo: Un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un fenilo sustituido en alquil C₂-C₃₀, grupos alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, un alquilo de C₈-C₃₀ carbocíclico o ausente.

55 Ejemplos no limitantes de porciones hidrofóbicas del grupo (iii) tal como los monómeros son asociados con grupos alquilo que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, tal como caprilo (C₈), iso-octilo (C₈ ramificado), decilo (C₁₀), laurilo (C₁₂), miristilo (C₁₄), cetilo (C₁₆), cetearilo (C₁₆-C₁₈), estearilo (C₁₈), estearilol (C₁₈ ramificado), araquidilo (C₂₀), behenilo (C₂₂), lignocerilo (C₂₄), cerotilo (C₂₆), montanilo (C₂₈), melisilo (C₃₀), y similares.

60 Los ejemplos de grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de 8 a 30 átomos de carbono que proceden de una fuente natural incluyen, sin limitarse a los mismos, grupos alquilo derivados de aceite de cacahuete hidrogenado, aceite de soja y aceite de canola (todos predominantemente C₁₈), aceite de sebo hidrogenado (C₁₆-C₁₈), y similares; y terpenoles hidrogenados C₁₀-C₃₀, tales como geraniol hidrogenado (C₁₀ ramificado), farnesol hidrogenado (C₁₅ ramificado), fitol hidrogenado (C₂₀ ramificado), y similares.

Los ejemplos no limitantes de grupos fenilo sustituidos con alquilo C₂-C₃₀ adecuados incluyen octilfenilo, nonilfenilo,

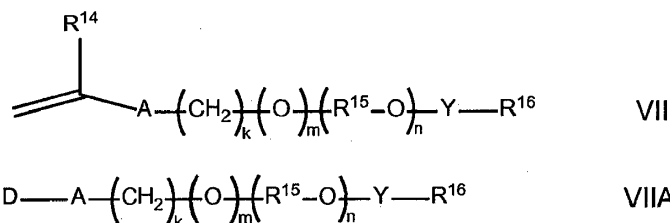
decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isooctilfenilo, sec-butilfenilo, y similares.

Los grupos alquilo C₂-C₄₀ sustituidos con arilo ilustrativos incluyen, sin limitaciones, estirilo (por ejemplo, 2-feniletilo), diestirilo (por ejemplo, 2,4-difenilbutilo), triestirilo (por ejemplo, 2,4,6-trifenilhexilol), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, triestirilfenolilo, y similares.

Los grupos de alquilo carbocíclico C₈-C₃₀ adecuados incluyen, sin limitarse a los mismos, grupos derivados de esteroides de fuentes animales, tales como colesterol, lanosterol, 7-dehidrocolesterol, y similares; de fuentes vegetales, tales como fitosterol, estigmasterol, campesterol, y similares; y de fuentes de levadura, tales como ergosterol, micosterol, y similares. Otros grupos terminales hidrófobos de alquilo carbocíclico útiles en la presente invención incluyen, sin limitarse a los mismos, ciclooctilo, ciclo-dodecilo, adamantilo, decahidronaftilo, y grupos derivados de materiales carbocíclicos naturales, tales como pineno, retinol hidrogenado, alcanfor, alcohol isobornílico, y similares.

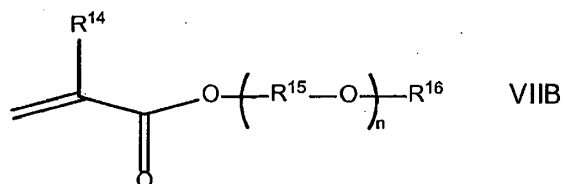
Los monómeros asociativos útiles pueden prepararse por cualquier método conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos n.º 4.421.902 de Chang et al.; n.º 4.384.096 de Sonnabend; n.º 4.514.552 de Shay et al.; n.º 4.600.761 de Ruffner et al.; n.º 4.616.074 de Ruffner; n.º 5.294.692 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.

En un aspecto, los monómeros asociativos de ejemplo incluyen los representados por las fórmulas (VII) y (VIIA)



donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileo C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el 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 -R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con fenilo, un aralquilo sustituido con fenilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; donde grupo alquilo, grupo arilo, un grupo fenilo R¹⁶, comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo feniletilo, y un grupo halógeno.

En un aspecto, el monómero asociativo modificado hidrofóticamente es un (met)acrilato alcoxilado que tiene un grupo hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono representados por la siguiente fórmula:



donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado independientemente de C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero que va de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120, en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional, (R¹⁵-O) se puede disponer en una configuración aleatoria o un bloque; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀ y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo.

Los monómeros representativos bajo la fórmula (VII) incluyen lauril metacrilato polietoxilado (LEM), cetil metacrilato polietoxilado (CEM), cetearil metacrilato polietoxilado (CSEM), estearil (met)acrilato polietoxilado, araquidil metacrilato (met)acrilato polietoxilado, behenil metacrilato polietoxilado (BEM), cerotil (met)acrilato polietoxilado, montanil (met)acrilato polietoxilado, melisil (met)acrilato polietoxilado, fenil (met)acrilato polietoxilado, (met)acrilato

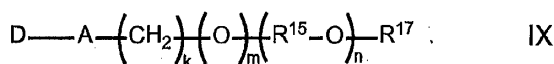
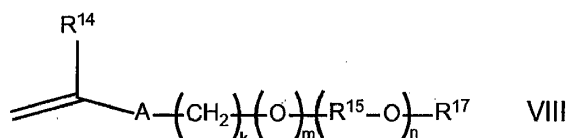
de nonilfenio (polietoxilado, metacrilato de ω -triestirilfenilo polioxitileno, donde la parte polietoxilada del monómero contiene de 2 a 150 unidades de óxido de etileno en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; octiloxi (met)acrilato de polietilenglicol (8) polipropilenglicol (6), fenoxi (met)acrilato de polietilenglicol polipropilenglicol (6) y nonilfenoxi (met)acrilato de polipropilenglicol polietilenglicol.

5 Los monómeros semihidrófobos de la invención son estructuralmente similares al monómero asociativo descrito anteriormente, pero tienen una porción del grupo terminal sustancialmente no hidrófobo. El monómero semihidrófobo tiene una parte de grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización por adición con los otros monómeros de la invención; una porción en la sección central de polioxialquileno (ii) para impartir propiedades hidrofílicas y / o hidrofóbicas selectivas al polímero producto y una porción del grupo terminal semihidrófobo (iii). La porción del grupo terminal insaturado (i) que suministra el vinilo u otro grupo terminal etilénicamente insaturado para la polimerización por adición deriva preferentemente de un ácido α,β -monocarboxílico etilénicamente insaturado. Como alternativa, la porción del grupo terminal (i) puede derivar de un resto de éter alílico, un resto de éter vinílico o un resto de un monómero de uretano no iónico.

15 La sección central de polioxialquileno (ii) comprende específicamente un segmento de polioxialquileno, que es sustancialmente similar a la porción de polioxialquileno de los monómeros asociativos descritos anteriormente. En un aspecto, las porciones de polioxialquileno (ii) incluyen polioxitileno, polioxipropileno, y o unidades de polioxibutileno 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, óxido de propileno y / u óxido de butileno, dispuestas en secuencias aleatorias o en bloques.

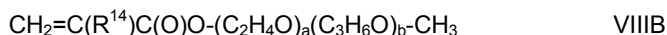
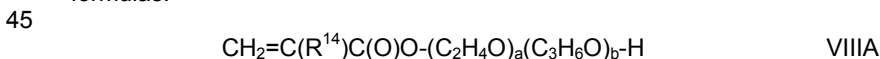
La porción del grupo terminal semihidrófobo (iii) es sustancialmente no hidrofóbica y se selecciona de hidroxilo y un alquilo de C₁ a C₄ lineal o ramificado.

25 En un aspecto, el monómero semihidrófobo puede estar representado por las siguientes fórmulas:



30 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R¹⁷ se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, y terc-butilo); y D representa un resto de vinilo o de alilo.

En un aspecto, el monómero semihidrófobo bajo la fórmula VIII puede estar representado por las siguientes fórmulas:



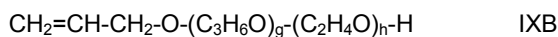
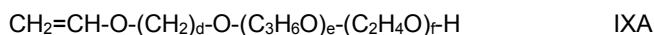
50 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero que varía de 0 a 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45, en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45, en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, sujeto a la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

55 Los ejemplos de monómeros semihidrófobos bajo la fórmula VIII A incluyen metacrilato de polietilenglicol disponibles bajo los nombres comerciales Blemmer® PE-90 (R¹⁴ = metilo, a = 2, b = 0), PE-200 (R¹⁴ = metilo, a = 4.5, b = 0), y PE-350 (R¹⁴ = metilo, a = 8, b = 0); metacrilato de polipropilenglicol disponible con los nombres comerciales Blemmer® PP-1000 (R¹⁴ = metilo, b = 4-6, a = 0), PP-500 (R¹⁴ = metilo, a = 0, b = 9), PP-800 (R¹⁴ = metilo, a = 0, b = 13); metacrilato de polietilenglicol polipropilenglicol disponible con los nombres comerciales Blemmer® 50PEP-300 (R¹⁴ = metilo, a = 3.5, b = 2.5), 70PEP-350B (R¹⁴ = metilo, a = 5, b = 2); acrilato de polietilenglicol disponible con los

nombres comerciales Blemmer[®] AE-90 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 2, b = 0), AE-200 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 2, b = 4.5), AE-400 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 10, b = 0); acrilato de polipropilenglicol disponible con los nombres comerciales Blemmer[®] AP-150 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 0, b = 3), AP-400 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 0, b = 6), AP-550 (R¹⁴ = hidrógeno, a = 0, b = 9). Blemmer[®] es una marca comercial de NOF Corporation, Tokyo, Japón.

5 Los ejemplos de monómeros semihidrófobos bajo la fórmula VIII B incluyen metacrilato de metoxipoliethylenglicol disponibles bajo los nombres comerciales Visiomer[®] MPEG 750 MA W (R¹⁴ = metilo, a = 17, b = 0), MPEG 1005 MA W (R¹⁴ = metilo, a = 22, b = 0), MPEG 2005 MA W (R¹⁴ = metilo, a = 45, b = 0), y MPEG 5005 MA W (R¹⁴ = metilo, a = 113, b = 0) de Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Alemania); Bisomer[®] MPEG 350 MA (R¹⁴ = metilo, a = 8, b = 0), y
10 MPEG 550 MA (R¹⁴ = metilo, a = 12, b = 0) de GEO Specialty Chemicals, Ambler PA; Blemmer[®] PME-100 (R¹⁴ = metilo, a = 2, b = 0), PME-200 (R¹⁴ = metilo, a = 4, b = 0), PME400 (R¹⁴ = metilo, a = 9, b = 0), PME-1000 (R¹⁴ = metilo, a = 23, b = 0), PME-4000 (R¹⁴ = metilo, a = 90, b = 0).

15 En un aspecto, el monómero semihidrófobo expuesto en la fórmula IX puede estar representado por las siguientes fórmulas:



20 donde d es un número entero de 2, 3, o 4; e es un número entero en el 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 en el 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 en el 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 en el intervalo de
25 5 a 50 en un aspecto, y de 8 a 40, en otro aspecto; e, f, g, h y pueden ser 0 sujeto a 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 bajo las fórmulas IXA y IXB están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Emulsogen[®] R109, R208, R307, RAL109, RAL208, RAL307 y vendidos por Clariant Corporation; BX-AA-E5P5
30 vendido por Bimax, Inc.; y combinaciones de los mismos. EMULSOGEN7 R109 es un éter 1,4-butanodiol vinílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; Emulsogen[®] R208 es un éter 1,4-butanodiol vinílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; Emulsogen[®] R307 es un éter 1,4-butanodiol vinílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$;
35 Emulsogen[®] RAL109 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; Emulsogen[®] RAL208 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; Emulsogen[®] RAL307 es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; y BX-AA-es un éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado que tiene la fórmula empírica
40 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$.

En los monómeros asociativos y semihidrófobos de la invención, la porción de sección central de polioxialquileo contenida en estos monómeros se puede utilizar para adaptar la hidrofiliidad y / o hidrofobicidad de los polímeros donde están incluidos. Por ejemplo, las porciones de la sección central ricas en restos de óxido de etileno son más
45 hidrofílicas, mientras que las porciones de la sección central ricas en restos de óxido de propileno son más hidrofóbicas. Mediante el ajuste de las cantidades relativas de restos de óxido de etileno y de óxido de propileno presentes en estos monómeros, las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los polímeros donde se incluyen estos monómeros se pueden adaptar como se desee.

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

Monómero ionizable

60 En un aspecto de la invención, las composiciones poliméricas anfílicas no iónicas reticuladas de la invención pueden polimerizarse a partir de una composición de monómeros que comprende de 0 a 5 % en peso de un monómero ionizable y / o ionizado, basado en el peso de los monómeros totales, siempre y cuando el valor del límite elástico de los fluidos de límite elástico en los polímeros de la invención están incluidos no se vea afectada perjudicialmente (es decir, el valor del límite elástico del fluido no cae por debajo de 0,1 Pa).

65 En otro aspecto, las composiciones poliméricas anfílicas de la invención pueden polimerizarse a partir de una

composición de monómeros que comprende menos de 3 % en peso en un aspecto, menos de 1 % en peso en un aspecto adicional, menos de 0,5 % en peso en un aspecto todavía más, menos de 0,1 % en peso en un aspecto adicional, y menos de 0,05 % en peso en un aspecto adicional, de un resto ionizable y / o ionizado, basado en el peso de los monómeros totales.

5 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 bases incluyen ácidos monocarboxílico y dicarboxílicos olefinicamente insaturados y sus sales que contienen de 3 a 5 átomos de carbono y anhídridos de los mismos. Los ejemplos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos. Otros monómeros ácidos incluyen ácido estiernosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-
10 metilpropanosulfónico (monómero AMPS®, disponible de Lubrizol Advanced Materials, Inc.), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico; y sales de los mismos.

15 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, dimetilaminometil (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoneopentilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo y (met)acrilato de dietilaminoetilo.

20 Monómero reticulante

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, reticulados, útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición de monómeros que comprende un primer monómero que comprende al menos un monómero insaturado hidrófilo, no iónico, al menos un monómero no iónico insaturado e hidrófobo y mezclas de los
25 mismos, y un tercer monómero que comprende al menos un monómero reticulante poliinsaturado. Los monómeros componentes en la composición de monómeros polimerizables pueden estar presentes en cualquier proporción en peso sujeto a la condición de que el producto polimérico resultante tenga un parámetro de solubilidad compuesto superior a $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$.

30 Se usan uno o más monómeros reticulantes para polimerizar enlaces cruzados covalentes en la estructura del polímero. En un aspecto, el monómero reticulante es un compuesto poliinsaturado que contiene al menos 2 restos insaturados. En otro aspecto, el monómero reticulante contiene al menos 3 restos insaturados. Los compuestos poliinsaturados de ejemplo incluyen compuestos de di(met)acrilato tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de 2,2'-bis(4-(acriloxi-propiloxifenil))propano y di(met)acrilato de 2,2'-bis(4-(acriloxidietoxifenil))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 tetrametilolmetano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; compuestos de hexa(met)acrilato tales como hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; compuestos de alilo tales como (met)acrilato de alilo, dialifalato, itaconato de dialilo, fumarato de de dialilo y maleato de de dialilo; éteres de polialilo de sacarosa que tiene de 2 a 8 grupos alilo por molécula, éteres polialílicos de pentaeritritol tales como éter de dialilo de pentaeritritol, éter de trialilo de pentaeritritol y éter de tetraalilo de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos; éteres polialílicos de trimetilolpropano tales como éter de dialilo de trimetilolpropano, éter de trialilo de trimetilolpropano, y combinaciones de los mismos. Otros compuestos poliinsaturados adecuados incluyen divinilglicol, divinilbenceno, y metilenbisacrilamida.

En otro aspecto, los monómeros poliinsaturados adecuados se pueden sintetizar a través de una reacción de esterificación de un poliol hecho de óxido de etileno u óxido de propileno o combinaciones de los mismos con anhídrido insaturado tal como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, o una reacción de adición con isocianato insaturado tal como isocianato de 3-isopropenil- α - α -dimetilbenceno.

Las mezclas de dos o más de los compuestos poliinsaturados anteriores también se pueden utilizar para reticular los polímeros anfífilos no iónicos de la invención. En un aspecto, la mezcla de monómero reticulante insaturado contiene un promedio de 2 restos insaturados. En otro aspecto, la mezcla de monómeros reticulantes insaturados contiene un promedio de 2,5 restos insaturados. En otro aspecto más, la mezcla de monómeros reticulantes insaturados contienen un promedio de 3 restos insaturados. En un aspecto adicional, la mezcla de monómeros reticulantes insaturados contienen un promedio de aproximadamente 3,5 restos insaturados.

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

65 En otra realización de la invención, el componente de monómero reticulante contiene un promedio de 3 restos insaturados y se pueden utilizar en una cantidad que varía de 0,01 a 0,3 % en peso en un aspecto, de 0,02 a 0,25 % en peso en otro aspecto, de 0,05 a 0,2 % en peso en un aspecto adicional, y de 0,075 a 0,175 % en peso en un

aspecto adicional, y de 0,1 a 0,15 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total del polímero anfífilo no iónico de la invención.

- 5 En un aspecto, el monómero reticulante se selecciona de tri (met)acrilato de trimetilopropano, tri (met)acrilato de trimetiletano, tri (met)acrilato de tetrametilmetano, trialiléter de pentaeritrol y éteres de polialilo de sacarosa que tiene 3 grupos alilo por molécula.

Síntesis de polímero anfífilo

- 10 El polímero anfífilo no iónico reticulado de la presente invención se puede hacer usando técnicas de polimerización de radicales libres convencionales, incluyendo procesos de emulsión, dispersión o de solución. Los procesos de polimerización se llevan a cabo en ausencia de oxígeno bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno. En un aspecto, se emplean técnicas de emulsión y polimerización en dispersión para obtener los polímeros de la invención. La polimerización puede llevarse a cabo en cualquier sistema de disolvente adecuado tal como agua, disolvente de hidrocaburo, disolventes orgánicos, así como en mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización se inician por cualquier medio que se traduce en la generación de un radical libre adecuado. Pueden usarse radicales derivados térmicamente, donde se genera la especie de radical de disociación térmica, homolítica de compuestos peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, peroxiésteres, peróxido de hidrógeno y azo. Los iniciadores pueden ser insolubles en agua o solubles en agua dependiendo del sistema disolvente empleado para la reacción de polimerización. Los compuestos iniciadores se pueden utilizar en una cantidad de hasta 30 % en peso en un aspecto, de 0,01 a 10 % en peso en otro aspecto, y de 0,2 a 3 % en peso en un aspecto adicional, basado en el peso de polímero seco.

- 25 Los iniciadores solubles en agua de radicales libres de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de persulfato inorgánicos, tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio; peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, 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 (terc-alquilo) que tienen un sustituyente solubilizante en agua en el grupo alquilo. Los compuestos solubles en aceite de radicales libres de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-azobisisobutironitrilo, y similares. Los peróxidos y perácidos opcionalmente pueden activarse con agentes reductores, tales como bisulfito de sodio, formaldehído de sodio o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina, y similares.

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

- 40 Opcionalmente, se puede emplear el uso de sistemas iniciadores redox conocidos como iniciadores de polimerización. Tales sistemas iniciadores redox incluyen un oxidante (iniciador) y un reductor. Los oxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, 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 sales de amonio o de metales alcalinos de ácido peroxidisulfúrico, típicamente se usan a un nivel de 0,01 % a 3,0 % en peso, basado en el peso seco de polímero. Reductores adecuados incluyen, por ejemplo, sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos que contienen azufre, tales como sulfito, bisulfito, tiosulfato, hidrosulfito, sulfuro, hidrosulfuro o ditionito de sodio, ácido formadinesulfínico, ácido hidroximetanosulfónico, bisulfito de acetona, aminas tales como etanolamina, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxílico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, ácido tartárico y sales de los ácidos precedentes típicamente se usan a un nivel de 0,01% a 3,0 % en peso, basado en el peso seco de polímero. En un aspecto se pueden utilizar las combinaciones de peroxidisulfatos con bisulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo peroxidisulfato de amonio y bisulfito de amonio. En otro aspecto, pueden usarse combinaciones de peróxido de hidrógeno que contiene compuestos (hidroperóxido de t-butilo) como oxidante con ácido ascórbico o eritórbico como reductor. La relación del compuesto que contiene peróxido con el reductor está dentro del intervalo de 30: 1 a 0,05: 1.

- 55 Los ejemplos de disolventes hidrocarbonados o diluyentes adecuados que pueden usarse 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, ciclononano, ciclodecano, y similares, y mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicol, polialquilenglicoles y sus derivados, éter dietílico, terc-butil metil éter, 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 mezclas de los mismos. Las mezclas de disolventes de hidrocarburos y disolventes orgánicos también son útiles.

En los procesos de polimerización en emulsión y dispersión, puede ser ventajoso estabilizar las gotitas de polímero / monómero o partículas por medio auxiliares de superficie activa. Típicamente, estos son emulsionantes o coloides protectores. Los emulsionantes utilizados pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. Ejemplos de emulsionantes aniónicos son ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de alquilfenol y sulfatos de éter de alcohol graso. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos utilizables son etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcoholes primarios, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de alcanolamida, etoxilatos de aminas grasas, copolímeros de bloque EO / PO y alquilpoliglucósidos. Los ejemplos de emulsionantes catiónicos y anfóteros utilizados son alcoxilatos de amina cuaternizados, alquilbetainas, alquilamidobetainas y sulfobetainas.

Los ejemplos de coloides protectores típicos son derivados de celulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, acetato de polivinilo, poli (alcohol vinílico), poli (alcohol vinílico) hidrolizado parcialmente, éter de polivinilo, almidón y derivados de almidón, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxazolid-2-ona, polivinil-2-metilimidazolina y copolímeros de ácido o anhídrido maleico. Los emulsionantes o coloides protectores se utilizan habitualmente en concentraciones de 0,05 a 20 % en peso basado en el peso de los monómeros totales.

La reacción de polimerización puede llevarse 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 puede llevarse a cabo la presencia de agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a, compuestos que contienen tio- y disulfuro, tales como mercaptanos de alquilo C₁-C₁₈, tales como terc-butil mercaptano, n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, hexadecil mercaptano, octadecil mercaptano, alcoholes de mercaptano, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol; ácidos mercaptocarboxílicos, tales como el ácido tioglicólico y ácido 3-mercaptopropiónico; ésteres de ácido mercaptocarboxílico, tales como tioglicolato de butilo, tioglicolato de isoocitilo, tioglicolato de dodecilo, 3-mercaptopropionato de isoocitilo y 3-mercaptopropionato de butilo; tioésteres; disulfuros de alquilo C₁-C₁₈; arildisulfuros; 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 C₁-C₄, 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)).

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

40 Proceso de emulsión

En un aspecto de ejemplo de la invención, el polímero anfífilo reticulado, no iónico se polimeriza a través de un proceso de emulsión. El proceso de emulsión puede llevarse a cabo en un solo reactor o en múltiples reactores como es bien conocido en la técnica. Los monómeros se pueden añadir como una mezcla por lotes o cada monómero se puede dosificar en el reactor en un proceso por etapas. Una mezcla típica en la polimerización en emulsión comprende agua, monómero (s), un iniciador (normalmente soluble en agua) y un emulsionante. Los monómeros pueden polimerizarse en emulsión en un proceso de polimerización de una etapa o de dos etapas de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica de polimerización en emulsión. En un proceso de polimerización de dos etapas, los monómeros de la primera etapa se añaden y se polimerizan primero en el medio acuoso, seguido de la adición y polimerización de los monómeros de la segunda etapa. El medio acuoso puede contener opcionalmente un disolvente orgánico. Si se utilizan el disolvente orgánico es de menos de 5 % en peso del medio acuoso. Los ejemplos adecuados de disolventes orgánicos miscibles en agua incluyen, sin limitación, ésteres (por ejemplo, acetatos de alquilo, propionatos de alquilo) éteres de glicol de alquileno, ésteres de éter de alquilenglicol, alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, y similares.

Para facilitar la emulsificación de la mezcla de monómeros, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de al menos un tensioactivo. En una realización, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de tensioactivo (base de peso activo) que varía en la cantidad de 0,2 % a 5 % en peso en un aspecto, de 0,5 % a 3 % en otro aspecto, y de 1 % a 2 % en peso en un aspecto adicional, basado en una base de peso total de monómero. La mezcla de reacción de polimerización en emulsión incluye también uno o más iniciadores de radicales libres que están presentes en una cantidad comprendida entre 0,01 % y 3 % en peso basado en el peso total de monómero. La polimerización puede llevarse a cabo en un medio acuoso o de alcohol acuoso. Los tensioactivos para facilitar la polimerización en emulsión incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros, y catiónicos, así como mezclas de los mismos. Más habitualmente, pueden utilizarse tensioactivos aniónicos y no iónicos, así como mezclas de los mismos.

Los tensioactivos aniónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, sulfatos de alquilo (C₆-C₁₈), sulfatos de éter de alquilo (C₆-C₁₈) (por ejemplo, lauril sulfato sódico y lauret sulfato de sodio), sales de aminoácidos y de metales alcalino de ácido dodecibencenosulfónico, tales como dodecibencenosulfonato de sodio y dodecibencenosulfonato de dimetiletanolamina, bencenosulfonato de alquilo (C₆-C₁₆) fenoxi, bencenosulfonato de alquilo (C₆-C₁₆) fenoxi disódico, bencenosulfonato fenoxi de dialquilo (C₆-C₁₆) disódico, laureth-3-sulfosuccinato disódico, dioctil sulfosuccinato de sodio, di-sec-butil-naftaleno sulfonato de sodio, difenil éter dodecil sulfonato disódico, n-octadecilo sulfosuccinato disódico, ésteres fosfato de alcoholes etoxilados ramificados, y similares.

Los tensioactivos no iónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión son bien conocidos en la técnica de los polímeros, e incluyen, sin limitación, etoxilatos de alcoholes grasos C₈-C₃₀ lineales o ramificados, tales como etoxilato de alcohol caprílico, etoxilato de alcohol laurílico, etoxilato de alcohol de miristilo, etoxilato de alcohol cetílico, etoxilato de alcohol estearílico, etoxilato de alcohol cetearílico, etoxilato de esteroles, etoxilato de alcohol oleílico, y etoxilato de alcohol behenílico; alcoxilatos de alquilfenol, tales como etoxilatos de octilfenol; y copolímeros de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, y similares. Etoxilatos de alcohol graso adicionales adecuados como tensioactivos no iónicos se describen a continuación. Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen ésteres de ácidos grasos C₈-C₂₂ de polioxietilenglicol, mono- y diglicéridos etoxilados, ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de glicol de ácidos grasos C₈-C₂₂, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, y combinaciones de los mismos. El número de unidades de óxido de etileno en cada uno de los etoxilatos anteriores puede variar desde 2 y por superiores en un aspecto, y de 2 a aproximadamente 150, en otro aspecto.

Opcionalmente, otros aditivos de polimerización en emulsión y auxiliares de procesamiento que son bien conocidos en la técnica de polimerización en emulsión, tales como emulsionantes auxiliares, coloides protectores, disolventes, agentes tampón, agentes quelantes, electrolitos inorgánicos, estabilizantes poliméricos, biocidas y agentes de ajuste del pH pueden incluirse en el sistema de polimerización.

En una realización de la invención, se selecciona el coloide protector o emulsionante auxiliar a partir de poli (alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis que varía de 80 a 95 % en un aspecto y de 85 a 90 % en otro aspecto.

En una polimerización en emulsión típica de dos etapas, se añade una mezcla de los monómeros a un primer reactor en atmósfera inerte a una solución de tensioactivo emulsionante (por ejemplo, tensioactivo aniónico) en agua. Auxiliares de procesamiento opcionales se pueden añadir según se desee (por ejemplo, coloides protectores, emulsionante(s) auxiliares). Los contenidos del reactor se agitan para preparar una emulsión de monómero. A un segundo reactor equipado con un agitador, una entrada de gas inerte y bombas de alimentación se añaden EN atmósfera inerte una cantidad deseada de agua y agente tensioactivo aniónico adicional y auxiliares de procesamiento opcionales. El contenido del segundo reactor se calienta con agitación de mezcla. Después de que los contenidos del segundo reactor alcanzan una temperatura en el intervalo de aproximadamente 55 a 98 °C, se inyecta un iniciador de radicales libres en la solución de tensioactivo acuosa así formada en el segundo reactor, y la emulsión de monómeros del primer reactor se dosifica gradualmente en el segundo reactor durante un periodo que varía típicamente de aproximadamente media hora a aproximadamente cuatro horas. La temperatura de reacción se controla en el intervalo de aproximadamente 45 a aproximadamente 95 °C. Después de completarse la adición de monómero, opcionalmente al segundo reactor se puede añadir una cantidad adicional de iniciador de radicales libres y la mezcla de reacción resultante se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 45 a 95 °C durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización para obtener la emulsión de polímero.

Proceso de dispersión

En otro aspecto de la invención, el polímero anfífilo reticulado, no iónicos se obtiene mediante polimerización en dispersión mediada por radicales libres en un medio no acuoso que es no disolvente para el polímero formado. La polimerización en dispersión no acuosa se discute en detalle en el libro *Dispersion Polymerization in Organic Media*, editado por K. E. G. Barrett y publicado por John Wiley & Sons, New York, 1975. En un procedimiento típico para preparar un polímero en dispersión, un disolvente orgánico que contiene los monómeros polimerizables, cualquiera aditivo de polimerización tales como auxiliares de procesamiento, quelantes, tampones de pH y un polímero estabilizante se carga en un reactor purgado con oxígeno de temperatura controlada equipado con un mezclador, una termopar, un tubo de purga de nitrógeno, y un condensador de reflujo. El medio de reacción se mezcla energéticamente, se calienta a la temperatura deseada, y luego se añade un iniciador de radicales libres. La polimerización se lleva a cabo normalmente a temperatura de reflujo para evitar que el oxígeno inhiba la reacción. La temperatura de reflujo cae típicamente en el 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 de ebullición donde se prepara el polímero. El medio de reacción se purga continuamente con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y la mezcla durante varias horas. Después de este tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y cualquier aditivo postpolimerización se carga en el reactor. Preferiblemente se usan hidrocarburos como el disolvente de dispersión. El tiempo de reacción requerido en una polimerización de este tipo variará con la temperatura de reacción empleada, el sistema iniciador, y el nivel de iniciador. Generalmente, este tiempo de reacción variará de 20 minutos a 30 horas. Habitualmente se prefiere utilizar un tiempo de reacción desde

aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6 horas.

5 Típicamente, la polimerización de los monómeros utilizados para preparar los polímeros se inicia mediante iniciadores de radicales libres que son solubles en el medio no acuoso. Los ejemplos incluyen iniciadores de compuestos azo tal como 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentano nitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrilo), y 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo). Los iniciadores se pueden utilizar en cantidades habituales, por ejemplo de 0,05 a 7 % en peso basado en la cantidad de monómeros a polimerizar.

10 En un aspecto, el disolvente es un hidrocarburo seleccionado de disolventes alifáticos y cicloalifáticos, así como mezclas de los mismos. Disolventes de hidrocarburo de ejemplo incluyen pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, metil ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano, y mezclas de los mismos.

15 En otro aspecto, el disolvente es un disolvente orgánico seleccionado de acetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dioxano, glicoles y derivados de glicol, polialquilenglicoles y sus derivados, éter dietílico, terc-butil metil éter, 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 mezclas de los mismos.

20 La cantidad de disolvente utilizado normalmente estará en exceso de los monómeros a polimerizar, y la proporción puede variar de al menos 1 % en peso de los componentes de monómero y 99 % en peso de disolvente, hasta 65 % en peso de los componentes monómero polimerizables y 35 % en peso de disolvente. En otro aspecto, puede usarse una concentración de 10 a 60 % en peso de componentes monómero polimerizables puede, donde el porcentaje en peso se basa en la cantidad total de monómero y el disolvente cargado en el vaso de reacción.

25 Cuando se utilizan mezclas de disolventes orgánicos y disolventes hidrocarbonados, los disolventes orgánicos y los disolventes hidrocarbonados se pueden mezclar previamente o se pueden añadir por separado a la mezcla de reacción y la reacción de polimerización pueden llevarse a cabo a partir de entonces. La relación en peso relativa del al menos un disolvente orgánico y al menos un disolvente de hidrocarburo puede estar en el intervalo de 95/5 a 1/99 en un aspecto, de 80/20 a 5/95 en otro aspecto, y desde 2: 1 a 1: 2 en un aspecto adicional.

30 El estabilizante, típicamente un copolímero de bloque o de injerto, impide la sedimentación del producto de polímero sólido deseado producido durante la reacción. El estabilizante de la dispersión de copolímero de bloque puede seleccionarse de una variedad de polímeros que contienen al menos dos bloques donde al menos uno de dichos bloques (bloque "A") es soluble en el medio de dispersión y al menos otro de dichos bloques (bloque "B") es insoluble en el medio de dispersión, y el estabilizante actúa dispersando los productos poliméricos que se forman en presencia del estabilizante. El bloque "B" insoluble proporciona un segmento de anclaje para la fijación al producto polimérico obtenido, reduciendo de este modo la solubilidad del producto polimerizado en el medio de dispersión. La bloque "A" soluble del estabilizante de la dispersión proporciona una vaina alrededor del polímero de otro modo insoluble y mantiene el producto polimérico como numerosas pequeñas partículas discretas en lugar de una masa aglomerada o altamente coalescente. Los detalles del mecanismo de estabilización estérica se describen en Napper, D.H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions," Academic Press, New York, N.Y., 1983. Estabilizantes representativos útiles en el proceso de polimerización en dispersión de la invención se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 5.349.030; 5.373.044; 5.468.797 y 6.538.067.

45 En un aspecto de la invención, el estabilizante estérico se selecciona de poli (ácido 12-hidroxiesteárico) tal como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 5.288.814. En otro aspecto de la invención, el estabilizante estérico comprende el éster del producto de reacción de un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo C₁₈-C₂₄ o el anhídrido del mismo con un poliol tal como se divulga en la Patente de EE.UU. n.º 7.044.988. En otro aspecto, el estabilizante estérico comprende el éster del producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con alquilo de C₂₀ a C₂₄ y un poliol seleccionado de glicerina y / o un poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina.

50 En todavía otro aspecto, el estabilizante estérico es un copolímero de N-vinilpirrolidona / metacrilato de estearilo / acrilato de butilo en una relación en peso de 50/30/20, respectivamente. Las mezclas de este estabilizante estérico con ésteres y semiésteres del producto de reacción del anhídrido succínico sustituido con alqueno de C₁₂ a C₃₀ y un poliol seleccionado de glicoles de C₂ a C₄ también se contemplan.

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

60 En una realización, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos de la invención se seleccionan de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ (por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 70 % en peso de al menos un ((met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, de 5 a 40 % en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₁₀ (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el

peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

5 En otro aspecto, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos e la invención se seleccionan de un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de metacrilato de hidroxietilo, de 15 al 35 % en peso de acrilato de etilo, de 5 a 25 % en peso de acrilato de butilo, de 10 a 25 % en peso de un éster de vinilo de un ácido carboxílico C₁-C₅ seleccionado de formiato de vinilo, vinilo, acetato, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, y valerato de vinilo (dicho porcentaje en peso se basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3 % en peso de un monómero reticulante que tiene un promedio de
10 al menos 3 grupos insaturados reticulables (basado en el peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

15 En otra realización, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos de la invención se seleccionan de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ (por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 70 % en peso de al menos un (al menos un acrilato de alquilo C₁-C₅ en otro aspecto) de 0,1 a 10 % en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

20 En otra realización, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos de la invención se seleccionan de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 35 a 50 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ (por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 60 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en otro aspecto (al menos un acrilato de alquilo C₁-C₅ en otro aspecto) de 0,1 a 10 % en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

30 En otra realización, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos de la invención se seleccionan de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ (por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 60 % en peso de al menos dos monómeros de acrilato de alquilo C₁-C₅ diferentes, de 1 a 5 % en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que
35 varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

40 En otra realización, los polímeros anfífilos reticulados no iónicos de la invención se seleccionan de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45 % en peso de acrilato de hidroxietilo, de 30 a 50 % en peso de acrilato de etilo, de 10 a 20 % en peso de acrilato de butilo y de 1 a 5 % en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero). Tales polímeros poseen un parámetro de solubilidad compuesto (δ_c) que varía desde más de 19,3 MPa^{1/2} a 21,0 MPa^{1/2}.

45 En otra realización, los polímeros anfífilos no iónicos reticulados de la invención se seleccionan de un polímero de dispersión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 95 a 99,5 % en peso de una combinación de al menos una lactama de vinilo y al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₂₂, donde al menos 60 % en peso de dicha combinación de monómeros se selecciona de una lactama de vinilo, de 0,05 a 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂, opcionalmente hasta 5 % en peso de un monómero asociativo alcoxilado modificado hidrófobicamente y / o un monómero semihidrófobo (dicho porcentaje en peso se
50 basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso seco del polímero). Cuando el monómero asociativo y / o semihidrófobo opcional está presente, el porcentaje combinado en peso del (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ y el monómero asociativo y / o el monómero semihidrófobo no pueden superar el 5 % en peso del peso de la composición de monómero total.

55 En otra realización, el polímero de dispersión anfífilo reticulado, no iónicos, se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 30 a 90 % en peso de N-vinilpirrolidona, de 10 a 35 % en peso de al menos un éster de vinilo seleccionado de 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
60 estearato de vinilo, de 0,5 a 5 % en peso de un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ seleccionado de (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 0 a 4,5 % en peso de al menos un monómero asociativo y / o monómero semihidrófobo (dicho porcentaje en peso se basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso en seco del polímero). Cuando el monómero asociativo y / o el monómero semihidrófobo opcional está presente, el
65 porcentaje combinado en peso del (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ y el monómero asociativo y / o el monómero

semihidrófobo no pueden superar el 5 % en peso del peso de la composición de monómero total.

Fluidos de límite elástico

5 En un aspecto de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico de la invención comprende: i) al menos un polímero anfífilo no iónico reticulado descrito anteriormente; ii) al menos un tensioactivo seleccionado de al menos un agente tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo catiónico, al menos un tensioactivo anfótero, al menos un tensioactivo no iónico, y combinaciones de los mismos; y iii) agua.

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

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

20 Sorprendentemente, los presentes polímeros anfífilos pueden ser activados por un agente tensioactivo para proporcionar un fluido de límite elástico estable con propiedades reológicas y estéticas deseables con la capacidad para suspender partículas y materiales insolubles en un medio acuoso durante períodos indefinidos de tiempo independiente del pH. El valor del límite elástico, el módulo de elasticidad y la claridad óptica son sustancialmente independientes del pH en las composiciones donde están incluidos. 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 un aspecto adicional. A diferencia de los polímeros reticulados sensibles al pH (sensibles a ácido o base) que requieren neutralización con un ácido o una base para impartir un perfil reológico deseado, los perfiles reológicas de los polímeros anfífilos no iónicos reticulados de la invención son sustancialmente independientes del pH. Por sustancialmente independiente del pH se entiende que el fluido de límite elástico dentro del cual se incluye el polímero de la invención imparte 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, de al menos 1 Pa en otro aspecto más, y de al menos 2 Pa en un aspecto adicional) a través de un amplio intervalo de pH (por ejemplo, de 2 a 14) donde la desviación estándar en los valores del límite elástico en todo el intervalo de pH es inferior a 1 Pa en un aspecto, inferior a 0,5 Pa, en otro aspecto e inferior a 0,25 Pa en un aspecto adicional de la invención.

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

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

40 En otro aspecto más de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo reticulado, no iónicos, 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 de aproximadamente 2.

45 En un aspecto adicional de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo reticulado, no iónicos, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo anfótero y 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 de 2.

50 En otro aspecto adicional de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo reticulado, no iónicos, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo aniónico etoxilado y 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 de aproximadamente 2.

55 En otro aspecto de ejemplo de la invención, el fluido de límite elástico comprende al menos un polímero anfífilo reticulado, no iónicos, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo aniónico etoxilado, al menos un tensioactivo anfótero y 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 de 2.

60 La cantidad de polímero anfífilo utilizado en la formulación del fluido de límite elástico de la invención varía de 0,5 a 5 % en peso de polímeros sólidos (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 0,75 % en peso a 3,5 % en peso. En otro aspecto más, la cantidad de polímero anfífilo empleado en el fluido de límite elástico varía de 1 a 3 % en peso. En un aspecto adicional, la cantidad de polímero anfífilo empleado en el fluido de límite elástico varía de 1,5 a 5 % en peso a 2,75 % en peso. En un aspecto adicional más, la cantidad de polímero anfífilo empleado en el fluido de límite

65

elástico varía de 2 a 2,5 % en peso. El polímero anfífilo no iónico reticulado, utilizado en la formulación de los fluidos de límite elástico de la invención es un polímero en emulsión, un polímero en dispersión, y combinaciones de los mismos.

- 5 Los agentes tensioactivos utilizados para formular los fluidos de límite elástico de la invención se pueden seleccionar de tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, y sus mezclas.

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, publicado por Allured Publishing Corporation; y McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition (1992). El tensioactivo aniónico puede ser cualquiera de los tensioactivos aniónicos conocidos o utilizados previamente en la técnica de composiciones acuosas de tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a sulfatos de alquilo, alquil éter sulfatos, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alcarilo, α -olefina-sulfonatos, sulfonatos de alquilamida, sulfatos de alcarilpoliéter, sulfatos de alquilamidoéter, sulfatos de éter de monoglicerilalquilo, sulfatos de monoglicéridos de alquilo, sulfonatos de monoglicéridos de alquilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquiléter, amidosulfosuccinatos de alquilo; sulfoacetatos de alquilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquiléter, carboxilatos de alquiléter, carboxilatos de amidoéter de alquilo, ácidos de N-alquilamino, aminoácidos N-acilo, péptidos de alquilo, tauratos de N-acilo, isetonatos de alquilo, sales de carboxilato donde el grupo acilo se deriva de ácidos grasos; y las sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio, de amina, y trietanolamina de los mismos.

En un aspecto, el resto de catión de las sales anteriores se selecciona de las sales de sodio, potasio, magnesio, amonio, mono-, di- y trietanolamina, y mono-, di-, y triisopropilamina. 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 un aspecto adicional y pueden ser saturados o insaturados. Los grupos arilo en los tensioactivos se seleccionan entre fenilo o bencilo. Los tensioactivos que contienen éter establecidos anteriormente pueden contener de 1 a 10 unidades de óxido de etileno y / o de 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 adecuados incluyen, pero no se limitan a, las sales de sodio, potasio, litio, magnesio y de amonio de sulfato de lauret, tridecet sulfato, sulfato de Myreth, sulfato de paret C₁₂-C₁₃, paret sulfato C₁₂-C₁₄ y paret sulfato C₁₂-C₁₅, etoxilados con 1, 2, 3, 4 o 5 moles de óxido de etileno; laurilsulfato de sodio, potasio, litio, magnesio, amonio, y trietanolamina, coco sulfato, sulfato de tridecilo, sulfato de miristilo, sulfato de cetilo, sulfato de cetearilo, sulfato de estearilo, sulfato de oleilo y sulfato de sebo, lauril sulfosuccinato disódico, lauret sulfosuccinato disódico, cocoil isetonato de sodio, olefina sulfonato C₁₂-C₁₄, lauret-6 carboxilato de sodio, metil taurato de sodio cocoil, glicinato de cocoil de sodio, sarcocinato de miristilo sódico, dodecibenceno sulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, cocoil glutamato de sodio, glutamato miristilo potasio, fosfato de monolauril de trietanolamina, y jabones de ácidos grasos, 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 cualquiera de los tensioactivos catiónicos conocidos o utilizados previamente en la técnica de composiciones acuosas de tensioactivo. Los tensioactivos catiónicos útiles pueden ser uno o más de los descritos, por ejemplo, en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, citado anteriormente, y Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 23, pp. 478, la totalidad de cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria por referencia. Las clases adecuadas de agentes tensioactivos catiónicos incluyen, pero no se limitan a alquilaminas, alquilimidazolinas, aminas etoxiladas, compuestos cuaternarios, y ésteres cuaternizados. Además, los óxidos de amina de alquilo pueden funcionar como un tensioactivo catiónico a un pH bajo.

Los tensioactivos de alquilamina pueden ser sales de alquilaminas C₁₂-C₂₂ grasas primarias, secundarias y terciarias, sustituidas o no sustituidas, y las sustancias en ocasiones denominadas "amidoaminas". Ejemplos no limitantes de alquilaminas y sales de las mismas incluyen cocamina de dimetilo, palmitamina de dimetilo, dioctilamina, estearamina de dimetilo, sojamina de dimetilo, sojamina, miristil amina, amina tridecilo, estearilamina etilo, diamina N-sebopropano, estearilamina etoxilada, estearilamina etil dihidroxi, araquidilbehenilamina, dimetil no limitantes lauramina, clorhidrato de estearilamina, cloruro de sojamina, formiato de estearilamina, N-sebopropano diamina dicloruro y amodimeticona.

Ejemplos no limitantes de amidoaminas y sales de las mismas incluyen estearamido propil dimetil amina, citrato de estearamidopropil dimetilamina, palmitamidopropil dietilamina y lactato de cocamidopropildimetilamina.

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos de imidazolinalquilo incluyen hidroxietilalquilo imidazolina, tal como estearilhidroxietil imidazolina, coco hidroxietil imidazolina, oleiloxazolina de hidroximetiletilo, y similares.

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

Entre los compuestos de amonio cuaternario útiles como tensioactivos catiónicos, algunos corresponden a la fórmula

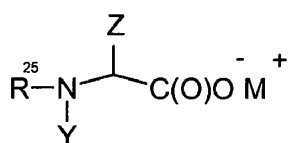
general: $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^+) E^-$, donde R^{20} , R^{21} , R^{22} , y R^{23} se seleccionan de forma independiente de un grupo alifático que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono o un grupo aromático, alcoxi, polioxialquileno, alquilamido, hidroxialquilo, alcoilalquilo, arilo o alquilarilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono en la cadena alquilo; y E^- es un anión formador de sal tal como los seleccionados de radicales halógeno (p. ej., 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 más larga, los de 12 carbonos, o superior, pueden estar saturados o insaturados. En un aspecto, los grupos arilo se seleccionan de fenilo y bencilo.

Los ejemplos de tensioactivos de amonio cuaternarios incluyen, pero no se limitan a cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de amonio dicetilo de dimetilo, cloruro de dihexadecil dimetil amonio, cloruro de dimetil bencil amonio estearílico, cloruro de amonio dioctadecil dimetilo, cloruro de amonio dieicosilo de dimetilo, cloruro de didocosyl dimetil amonio, cloruro de dihexadecildimetilamonio, acetato de dihexadecildimetil amonio, cloruro de trimetilamonio de behenilo, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio, y cloruro de dimetilamonio (cocoalquilo), cloruro de amonio de disebodimetilo, cloruro de dimetilamonio de di(sebohdrogenado), acetato de dimetilamonio de di(sebo hidrogenado), metilsulfato de amonio de disebodimetilo, fosfato de dipropilamonio de disebo y nitrato de dimetilamonio de disebo.

A pH bajo, los óxidos de amina pueden protonarse y se comportan de manera similar a las N-alquilaminas. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, óxido de dimetildodecilamina, óxido de oleildil(2-hidroxietyl)amina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido de di (2-hidroxietyl) de tetradecilamina, óxido de dimetilhexadecilamina, óxido de behenamina, óxido de cocamina, óxido de deciltetradecilamina, óxido de dihidroxietyl C_{12} - C_{15} de alcoxiopropilamina, dihidroxietyl óxido de cocamina, dihidroxietyl óxido de lauramina, óxido de dihidroxietyl estearamina, óxido de dihidroxietylamina de sebo, óxido de amina de aceite de palma hidrogenado, óxido de amina de sebo hidrogenado, óxido de hidroxietilo hidroxipropil alcoxiopropilamina C_{12} - C_{15} , óxido de lauramina, óxido de miristamina, óxido de cetilamina, óxido de oleamidopropilamina, óxido de oleamina, óxido de palmitamina, óxido de lauramina PEG-3, óxido de lauramina de dimetilo, óxido de trifosfonometilamina de potasio, óxido de amidopropilamina de soja, óxido de cocamidopropilamina, óxido de estearamina, óxido de amina de sebo, y mezclas de los mismos.

El término "tensioactivo anfótero" como se usa en el presente documento también pretende abarcar tensioactivos zwitteriónicos, que son bien conocidos por los formuladores expertos en la técnica como un subconjunto de tensioactivos anfóteros. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, citado anteriormente, y McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, citado anteriormente; ambos de los cuales se incorporan por referencia en el presente documento en su totalidad. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, aminoácidos (por ejemplo, aminoácidos N-alquilo y aminoácidos N-acilo), betainas, sultainas, y anfocarboxilatos de alquilo.

Los tensioactivos basados en aminoácido adecuados en la práctica de la presente invención incluyen tensioactivos representados por la fórmula:



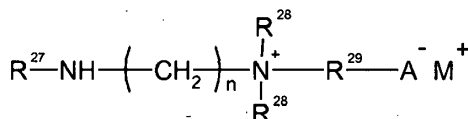
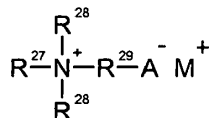
donde R^{25} representa un grupo hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 10 a 22 átomos de carbono o un grupo acilo que contiene un grupo hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 9 a 22 átomos de carbono, Y es hidrógeno o metilo, Z se selecciona de hidrógeno, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$. M es un catión formador de sal. En un aspecto, R^{25} representa un radical seleccionado de un grupo alquilo C_{10} a C_{22} lineal o ramificado, un grupo alqueno de C_{10} a C_{22} lineal o ramificado, un grupo acilo representado por $R^{26}\text{C}(\text{O})-$, donde R^{26} se selecciona de un grupo alquilo de C_9 a C_{22} lineal o ramificado, un grupo alqueno de C_9 a C_{22} lineal o ramificado. En un aspecto, M^+ es un catión seleccionado de sodio, potasio, amonio, y trietanolamina (TEA).

Los tensioactivos de aminoácidos se pueden derivar de la alquilación y acilación de α -aminoácidos tales como, por ejemplo, alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, fenilalanina, serina, tirosina y valina. Tensioactivos de N-acilaminoácido representativos son, entre otros, las sales mono- y dicarboxilatos (por ejemplo sodio, potasio, amonio y TEA) de ácido glutámico N-acilado, por ejemplo, cocoilglutamato de sodio, lauroil glutamato sódico, miristoil glutamato de sodio, palmitoil glutamato de sodio, estearoil glutamato de sodio, cocoil glutamato disódico, estearoil glutamato disódico, cocoil glutamato de potasio, lauroil glutamato, miristoil potasio y glutamato; 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, cocil sarcosinato sódico, miristoil sarcosinato sódico, oleoil sarcosinato de sodio y lauroil sarcosinato de

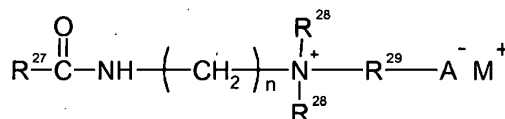
amonio; y mezclas de los tensioactivos anteriores.

Las betaínas y sultaínas útiles en la presente invención se seleccionan de alquil betaínas, alquilamino betaínas, alquilamido betaínas, así como las correspondientes sulfobetainas (sultaínas) representadas por las fórmulas:

5



10



donde R²⁷ es un grupo alquilo o alquenido C₇-C₂₂, cada R²⁸ de forma independiente es un grupo alquilo C₁-C₄, R²⁹ es un grupo alquileo C₁-C₅ o un grupo alquileo C₁-C₅ sustituido con hidroxilo, n es un número entero de 2 a 6, A es un grupo carboxilato o sulfonato, y M es un catión formador de sal. En un aspecto, R²⁷ es un grupo alquilo C₁₁-C₁₈ o un grupo alquenido C₁₁-C₁₈. En un aspecto, R²⁸ es metilo. En un aspecto, R²⁹ es metileno, etileno o propilendihidroxi. En un aspecto, n es 3. En un aspecto adicional, M se selecciona de los cationes de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina.

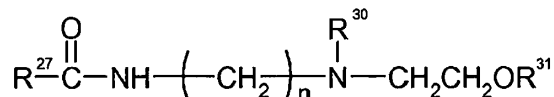
15

Los ejemplos de betaínas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, betaína de laurilo, betaína de coco, betaína de oleilo, dimetilbetaína de cocohexadecilo, lauril amidopropil betaína, cocoamidopropil betaína (CAPB), y cocamidopropil hidroxisultaína.

20

Los alquilanfocarboxilatos tales como los alquilanfocacetatos y los alquilanfopropionatos (carboxilatos mono y disustituídos) se pueden representar por la fórmula:

25



donde R²⁷ es un grupo alquilo o alquenido C₇-C₂₂, R³⁰ es -CH₂C(O)O- M⁺, -CH₂CH₂C(O)O. M⁺, o -CH₂CH(OH)CH₂SO₃⁻ M⁺, R³¹ es hidrógeno o -CH₂C(O)O⁻ M⁺, y M es un catión seleccionado de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina.

30

Los ejemplos de alquilanfocarboxilatos incluyen, pero no se limitan a, cocoanfocacetato de sodio, lauroanfocacetato de sodio, capriolfanfocacetato de sodio, cocoanfodiaceato disódico, lauroanfodiaceato disódico, capriolfanfodiaceato disódico, capriolfanfodiaceato disódico, cocoanfodipropionato disódico, lauroanfodipropionato de disodio, capriolfanfodipropionato disódico, y capriolfanfodipropionato disódico.

35

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos o iónicos se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, citado anteriormente, y McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, citado anteriormente; ambos de los cuales se incorporan por referencia en el presente documento en su totalidad. 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. Los tensioactivos no iónicos tienen típicamente una parte hidrofóbica, tal como un grupo alquilo de cadena larga o un grupo arilo alquilado, y una porción hidrofílica que contiene varios 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 utilizar incluyen, pero no se limitan a, alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados y propoxilados, éteres de polietilenglicol de metil glucosa, éteres de polietilenglicol de sorbitol, copolímeros de bloque 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 mezclas de los mismos.

45

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, polisacáridos de alquilo, etoxilatos de alcohol, copolímeros de bloque, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de alcohol ceto / oleico, etoxilatos de alcohol cetearílico, etoxilatos de alcohol de decilo, etoxilatos de fenol de dinonilo, etoxilatos de dodecilfenol, etoxilatos protegidos terminalmente, derivados de éter de amina, alcanolamidas etoxiladas, ésteres de etilenglicol, alcanolamidas de ácidos grasos, alcoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alcohol laurílico, etoxilatos de alcohol

50

mono-ramificado, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de oleilamina, alcoxilatos de copolímero aleatoria, etoxilatos de éster de sorbitán, etoxilatos de ácido esteárico, etoxilatos de, estearil amina, etoxilatos de ácidos grasos de aceite de sebo, etoxilatos de amina de sebo, etoxilatos de tridecanol, dioles acetilénicos, sorbitoles de polioxietileno, y mezclas de los mismos. Varios ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metil glucet-10, PEG-20 metil glucosa diestearato, sesquiestearato de metil glucosa PEG-20, cetet-8, cetet-12, dodoxinol-12, lauret-15, aceite de ricino PEG-20, polisorbato 20, estearet-20, éter cetílico de polioxietileno-10, éter de estearilo de polioxietileno-10, éter cetílico de polioxietileno-20, éter oleílico de polioxietileno-10, éter oleílico de polioxietileno-20, un nonilfenol etoxilado, octilfenol etoxilado, dodecifenol etoxilado, o alcohol graso (C₆-C₂₂) etoxilado, incluyendo de 3 a 20 restos de óxido de etileno, éter isohexadecílico de polioxietileno-20, laurato de glicerol de polioxietileno-23, estearato de glicerilo de polioxietileno-20, éter de metilglucosa PPG-10, éter de metilglucosa PPG-20, monoésteres de sorbitán de polioxietileno-20, aceite de ricino de polioxietileno-80, éter de tridecilo de polioxietileno-15, éter de tridecilo de polioxietileno-6, 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, diisosteato de sorbitán, dioleato de sorbitán, diestearato de sorbitán, éster de ácido graso de sorbitán, isoesteato de sorbitán, laurato de sorbitán, oleato de sorbitán, palmitato de sorbitán, sesquioesteato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, sesquiestearato de sorbitán, estearato de sorbitán, triisosteato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de sorbitán, undecilenato de sorbitán, o mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos de alquil glucósido se pueden emplear también y se preparan generalmente haciendo reaccionar un monosacárido, o un compuesto hidrolizable a un monosacárido, con un alcohol tal como un alcohol graso en un medio ácido. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 5.527.892 y 5.770.543 describen alquil glicósidos y / o métodos para su preparación. Los ejemplos adecuados están disponibles comercialmente bajo los nombres de Glucopon™ 220, 225, 425, 600 y 625, PLANTACARE®, y PLANTAPON®, todos los cuales están disponibles en Cognis Corporation of Ambler, Pennsylvania.

En otro aspecto, los tensioactivos no iónicos incluyen, pero no están limitados a, metilglucósidos alcoxilados tales como, por ejemplo, metil glucet-10, metil glucet-20, éter de metil glucosa PPG-10 y éter de metil glucosa PPG-20, disponibles de Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucam® E10, Glucam® E20, Glucam® P10, y Glucam® P20, respectivamente; y metilglucósidos alcoxilados modificados hidrofóticamente, tales como, dioleato de metilglucosa PEG 120, trioleato de metilglucosa PEG-120 y sesquiestearato de metilglucosa PEG-20, disponibles de Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT, y Glucamate™ SSE-20, respectivamente, también son adecuados. Otros metilglucósidos alcoxilados hidrofóticamente modificados de ejemplo se divulgan en las patentes de Estados Unidos n.º 6.573.375 y 6.727.357.

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 formas derivatizadas / funcionalizadas de los mismos 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 Perfluorononiletil carboxidecil PEG-10 Dimeticona.

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

En una realización de la invención, la relación en peso (basado en el material activo) de tensioactivo aniónico (tensioactivo no etoxilado y / o etoxilado) con el tensioactivo anfótero pueden variar desde 10: 1 a 2: 1 en un aspecto, y puede ser 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 relación en peso (basado en el material activo) de tensioactivo aniónico etoxilado y el tensioactivo aniónico no etoxilado y el tensioactivo anfótero puede variar de 3,5: 3,5: 1 en un aspecto a 1: 1: 1 en otro aspecto.

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

Opcionalmente, los fluidos de límite elástico de la invención pueden contener un electrolito. Los electrolitos adecuados son compuestos conocidos e incluyen sales de aniones multivalentes, tales como pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio y citrato de sodio o de potasio, sales de cationes multivalentes, incluyendo sales de metales

alcalinotérricos 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 metales alcalinos o de amonio, tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, yoduro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de amonio, nitratos de metales alcalinos o de amonio, y mezclas de los mismos. La cantidad del electrolito usada generalmente dependerá de la cantidad del polímero anfífilo incorporado, pero puede usarse a niveles de concentración de 0,1-4 % en peso en un aspecto, y de 0,2 a 2 % en peso en otro aspecto, basado en el peso de la composición total.

El fluido de límite elástico debe ser fácilmente vertible con un índice de dilución por cizalladura de menos de 0,5 a velocidades de cizalladura entre 0,1 y 1 segundo recíproco, y una transmisión óptica de al menos 10 %. El fluido de límite elástico de la invención se puede utilizar en combinación con un modificador de la reología (espesante) para potenciar el valor de rendimiento de un líquido espesado. En un aspecto, el fluido de límite elástico de la invención se puede combinar con un modificador de la reología no iónico donde el modificador de la reología cuando se utiliza por sí solo no tiene un valor de límite elástico suficiente. Cualquier modificador de la reología es adecuado, siempre y cuando sea soluble en agua, estable y no contenga grupos no iónicos o ionizables. Los modificadores de la reología adecuados incluyen, pero no se limitan a, gomas naturales (por ejemplo, gomas de poligalactomanano seleccionadas entre fenogreco, casia, algarroba, tara y guar), celulosa modificada (por ejemplo, etilhexietilcelulosa (EHEC), hidroxibutimetilcelulosa (HBMC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y cetil hidroxietilcelulosa), metilcelulosa, polietilenglicoles (por ejemplo, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), alcohol de polivinilo, poli(acrilamidas) (homopolímeros y copolímeros), y uretanos etoxilados modificados hidrófobos (HEUR); y mezclas de los mismos. El modificador de reología se puede utilizar en una cantidad que varía de 0,5 a 25 % en peso en un aspecto, 1 a 15 % en peso en otro aspecto, y de 2 a 10 % en peso en un aspecto adicional, basado en el peso de el peso total de la composición.

Los fluidos de límite elástico de la invención se pueden utilizar 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 los valores de límite elástico de los mismos.

En una realización, los fluidos de límite elástico de la invención pueden usarse para suspender materiales en partículas y gotitas insolubles dentro de una composición acuosa. Tales fluidos son útiles en las industrias del petróleo y gas, el cuidado personal y de asistencia domiciliaria.

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

En la industria del cuidado personal, los fluidos de límite elástico de la invención pueden usarse para mejorar las propiedades de límite elástico de las composiciones detergentes, las composiciones para el cuidado del cabello y la piel, así como cosméticos, y pueden usarse para suspender siliconas insolubles, opacificantes y agentes anacarantes (por ejemplo, mica, mica recubierta), pigmentos, exfoliantes, agentes anticasma, arcilla, arcilla hinchable, laponita, burbujas de gas, liposomas, microesponjas, perlas cosméticas, microcápsulas cosméticas y escamas. Los fluidos tensión 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 un aspecto adicional.

Las composiciones estables mantienen una reología suave, agradable, con propiedades de dilución por cizalladura buenas sin aumentos significativos o disminuciones de la viscosidad, sin separación de fases, por ejemplo, sedimentación o formación de crema (subiendo a la superficie), o pérdida de claridad durante períodos prolongados de tiempo, tal como durante al menos un mes a 45 °C.

Los componentes de perlas de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, perlas de agar, perlas de alginato, perlas de jojoba, perlas de gelatina, perlas Styrofoam™, perlas de poli(acrilato), polimetilmetacrilato (PMMA), polyethylene, perlas cosméticas Unispheres™ y Unipearls™ (Induchem USA, Inc., New York, NY), microcápsulas Lipocapsule™, Liposphere™, y Lipopearl™ (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH), y copos de liberación dérmica Confetti II™ (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY). Las perlas se pueden usar como materiales estéticos o pueden usarse para encapsular agentes beneficiosos para protegerlos de los efectos de deterioro del medio ambiente o para la liberación óptima, liberación y rendimiento en el producto final.

En un aspecto, las perlas cosméticas varían en tamaño de 0,5 a 1,5 mm. En otro aspecto, la diferencia en la densidad específica de la perla y el agua está entre +/- 0,01 y 0,5 en un aspecto y de +/- 0,2 a 0,3 en otro aspecto.

En un aspecto, las microcápsulas varían en tamaño de 0,5 a 300 µm. En otro aspecto, la diferencia en la densidad específica entre las microcápsulas y el agua es de +/- 0,01 a 0,5. Los ejemplos no limitantes de las perlas de microcápsulas se dan a conocer en la patente de Estados Unidos n.º 7.786.027.

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

- 5 Aunque los intervalos de pesos solapantes para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar contenidos en los fluidos de límite elástico de la invención se han expresado para realizaciones y aspectos seleccionados de la invención, debería ser fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente en las composiciones se seleccionará de su intervalo divulgado de forma tal que la cantidad de cada componente se ajusta de modo que la suma de todos los componentes en la composición sumarán un total de 100 por cien en peso. Las cantidades empleadas variarán con el propósito y carácter del producto deseado y se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica de la formulación y de la literatura.
- 10

La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes: A menos que se indique específicamente lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso.

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

AA	Ácido acrílico
AMD	Acrilamida
AMPS [®] Monómero	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
AN	Acrilonitrilo
APE	alipentaeritritol
n-BA	Acrilato de n-butilo
BDGMA	Metacrilato de butildiglicol
BEM	Metacrilato de venlo etoxilado ("5) de Sipomer, Rhodia
i-BMA	Metacrilato de iso-butilo
s-BMA	Metacrilato de sec-butilo
Chembetaine [™] CAD	Cocamidopropil Betaína (tensoactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35 % activo)
CSEM	Visiomer [®] C18 PEG 1105 MA W Polietilenglicol (25) metacrilato de cetearilo, Evonik Röhm GmbH
CYCLO	Ciclohexano
Celvol [®] 502 PVA	Alcohol polivinílico (% de hidrólisis = 87-89 %), Celanese Corpotion
EA	Acrilato de etilo
EMA	Metacrilato de etilo
HBMA	Metacrilato de 4-hidroxibutilo
2-HEA	Acrilato de 2-hidroxietilo
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
HPA	Acrilato de hidroxipropilo
HPMA	Metacrilato de 3-hidroxipropilo
LEM	Blemmer [®] PLE-200 Metacrilato de lauroxipolietilenglicol, NOF Corporation
LMA	Metacrilato de laurilo
MA	Acrilato de metilo
MAA	Ácido metacrílico
MA EO/PO-300	Blemmer [®] 50PEP-300 Polietilenglicol (3.5) Polipropilenglicol (2.5) Metacrilato, NOF Corporation
MA EO/PO-800	,Blemmer [®] 55PET-800 Polietilenglicol (10) Polipropilenglicol (5) Metacrilato, NOF Corporation
MAMD	Metacrilamida
MMA	Metacrilato de metilo
MPEG 350	Bisomer [®] 350 MA Metoxi polietilenglicol (8) Metacrilato, GEO Specialty Chemicals
MPEG 400	Blemmer [®] PME-400 Metacrilato de metoxipolietilenglicol, NOF Corporation
MPEG S10W	Bisomer [®] S10 W Metoxi polietilenglicol (23) Metacrilato, GEO Specialty Chemicals
NPEA-1300	Blemmer [®] ANE-1300, Acrilato de nonilfenoxipolietilenglicol (30), NOF Corporation
OEO/POMA	Blemmer [®] 50POEP-800B Octoximetacrilato de Polietilenglicol (8) polipropilenglicol(6), NOF Corporation (hidrófobo = 2-etilhexilo)
PEA	Blemmer [®] AAE-300 Fenoxiacrilato de polietilenglicol (5.5), NOF Corporation
PEO/POMA	Blemmer [®] 43PAPE-600B Fenoximetacrilato de Polietilenglicol (6) Polipropilenglicol (6), NOF Corporation
SEM-400	Blemmer [®] PSE-400 Metacrilato de estearoxiipolietilenglicol (9), NOF Corporation
SEM-1300	Blemmer [®] PSE-1300 Metacrilato de estearoxiipolietilenglicol (30), NOF Corporation

SMA	Metacrilato de estearilo
STYSEM-25	Sipomer [®] , Metacrilato de δ -Tristirilfenilpolioxi-etileno (25)
Sulfochem [™] ALS-K	Laurilsulfato amónico (tensioactivo aniónico conservado con conservante Kathon [®] CG de Rohm and Haas Company), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30 % activo)
Sulfochem [™] ES-2	Lauretsulfato sódico-2 moles de etoxilación (tensioactivos aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (26 % activo)
Sulfochem [™] SLS	Laurilsulfato sódico (tensioactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30 % activo)
Sulfochem [™] TLS	TEA-Laurilsulfato sódico (tensioactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (40% activo)
TBHP	<i>tert</i> -butilo o t-butilhidroperóxido
VA	Acetato de vinilo
VA-10	Decanoato de vinilo
VP	N-vinilpirrolidona
i-PAMD	iso-propilacrilamida
MAMD	Metacrilamida

La tabla 1 expone los parámetros de solubilidad para los homopolímeros polymerizados a partir de los monómeros indicados.

5

TABLA 1

Polímero	Constantes del parámetro de solubilidad de Hansen ¹			Parámetro de solubilidad ² (δ_i)	Peso molecular del monómero
	D	P	H		
SMA	16,7	1,2	4,1	17,0	338,6
LMA	16,6	1,7	4,5	17,0	254,4
s-BMA	15,4	2,2	5,9	17,2	142,2
EMA	16,3	3,3	6,8	17,6	114,1
MMA	16,4	3,1	7,4	17,9	100,1
BA	16,4	4,5	7,2	18,1	128,2
VA10	16,6	4,5	6,6	18,5	198,3
BEM	16,7	0	8,5	18,5	1494
EA	16,4	5,5	8,2	18,7	100,1
VA	16,6	5,6	9,2	19,2	86,1
MA	16,6	5,6	9,2	19,2	86,1
i-BMA	16,2	2,4	6,0	19,3	142,2
HBMA	16,6	4,6	12,2	20,9	158,2
VP	16,9	10,3	7,3	21,1	111,1
HPMA	16,6	5,0	13,5	21,5	144,2
HEMA	17,0	10,1	16,3	22,8	130,1
HPA	16,8	7,1	16,9	22,9	130,1
AN	17,1	15,0	6,3	23,2	53,1
i-PAMD	17,2	12,0	9,9	24,7	113,2
P2-HEA	17,2	13,2	19,1	24,7	116,1
PMAMD	17,6	14,3	11,8	24,8	85,1
PAM	18,7	14,7	12,3	28,1	71,1

¹Valores de D (dispersión), P (polar) e H (union de hidrógeno) indicados en S. Abbott, C.M. Hansen, H. Yamamoto, R.S. Valpey "Hansen Solubility Parameters in Practice", 3^ª Ed. Versión 3.1, (Hansen-Solubility.com) ISBN 978-0-9551220-2-6.

²Calculado mediante el método de estimación de rotura molecular de Yamamoto, "Hansen Solubility Parameters in Practice", *citado anteriormente*.

Ejemplo 1

10 Un polímero de emulsión polymerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50 % en peso de EA, 10 % en peso de N-BA, 10 % en peso de MMA, 30 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se sintetiza de la siguiente manera.

15 Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 16,67 gramos de tensioactivo Sulfochem[™] SLS (SLS en adelante), 250 gramos de EA, 50 gramos de n-BA, 50 gramos de MMA, 0,57 gramos de 70 % de APE, y 150 gramos de HEMA. El iniciador A se hace mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reducto rB se prepara

disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de tensioactivo SLS, y luego se calienta a 60 °C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade iniciador A al vaso de reacción, seguido de la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica en el vaso de reacción durante un período de 180 minutos. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso reacción se mantiene a 60 °C durante 60 minutos. Después, el vaso reacción se enfría a 55 °C. Se añade al vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C. Tras 30 minutos, se añade al vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C durante 30 minutos. A continuación, el vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de tela de 100 μm . El pH de la emulsión resultante se ajusta a 5 a 6 con hidróxido de amonio. La emulsión de polímero tiene 30 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 15 cps ($\text{mPa} \cdot \text{s}$), un tamaño de partícula 209 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 19,6.

El parámetro de solubilidad compuesta del polímero se determina por los siguientes cálculos:

Para 100 g de polímero, el número de moles de cada monómero se calcula como sigue:

$$\text{EA } (50/100,11 = 0,5)$$

$$\text{n-BA } (10/128,17 = 0,08)$$

$$\text{MMA } (10/100,12 = 0,1)$$

$$\text{HEMA } (30/130,14 = 0,23)$$

El número total de moles de monómero es $0,5 + 0,08 + 0,1 + 0,23 = 0,91$.

Las fracciones molares (x_i) de los diversos componentes monómeros son:

$$\text{EA } (0,5/0,91 = 0,55)$$

$$\text{n-BA } (0,08/0,91 = 0,09)$$

$$\text{MMA } (0,1/0,91 = 0,11)$$

$$\text{HEMA } (0,23/0,91 = 0,25)$$

$$\delta_c = \sum x_i \delta_i = (0,55 \times 18,7) + (0,09 \times 18,1) + (0,11 \times 17,9) + (0,25 \times$$

$$22,8) = 19,6, \text{ donde los parámetros de solubilidad de los homopolímeros de EA,}$$

donde los parámetros de solubilidad de los homopolímeros de EA, n-BA, MMA y de HEMA son 18,7, 18,1, 17,9 y 22,8, respectivamente.

Ejemplo 2

Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 35 % en peso de EA, 20 % en peso de n-BA, 45 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 175 gramos de EA, 100 gramos de n-BA, 0,57 gramos de 70 % de APE, y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se hace mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido

eritórico en 5 gramos de agua. El reductor rB se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de SLS, y 25 gramos de poli (alcohol vinílico) (que tienen un peso molecular promedio de 13.000-23.000 Daltons y 87 a 89 % hidrolizado de Sigma-Aldrich Co.). El vaso del reactor se calienta a 60 °C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade iniciador A al vaso de reacción, seguido de la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica en el vaso de reacción durante un período de 180 minutos. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso reacción se mantiene a 60 °C durante 60 minutos. Después, el vaso reacción se enfría a 55 °C. Se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,58 gramos de SLS al 30 % en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C. Tras 30 minutos, se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórico y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantuvo a 55 °C durante 30 minutos. A continuación, el vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión de polímero tiene 29,74 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 21 cps (mPa • s), un tamaño de partícula 109 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,2, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45 % en peso de EA, 15 % en peso de N-BA, 45 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso del polímero seco) se prepara por un método similar al del Ejemplo 2, a excepción de que e usan 200 gramos de EA y 75 gramos de n-BA. La emulsión de polímero tiene 29,43 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa • s), un tamaño de partícula 101 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,2, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50 % en peso de EA, 20 % en peso de MMA, 30 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 16,67 gramos de SLS, 250 gramos de EA, 75 gramos de MMA, 1,75 gramos de APE, y 150 gramos de HEMA. El iniciador A se hace mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de SLS, y luego se calienta a 60 °C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade iniciador A al vaso de reacción, seguido de la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 144 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica en el vaso de reacción durante un período de 180 minutos. Una vez finalizada la alimentación de la remezcla de monómeros, se dosifican 25 gramos de MMA en el vaso de reacción durante un período de 6 minutos. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso reacción se mantiene a 60 °C durante 60 minutos. Después, el vaso reacción se enfría a 55 °C. Se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico y 0,1 gramos de 30 % de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C. Tras 30 minutos, se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,3 gramos de 30 % de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórico y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C durante 30 minutos. A continuación, el vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión de polímero tiene 28,65 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 6 cps (mPa • s), un tamaño de partícula 94 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 19,7, calculados por el método del Ejemplo 1. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de un reticulador (APE).

Ejemplo 5 (comparativo)

Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50 % en peso de EA, 20 % en peso de MMA, 30 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,53 % en peso basado en el peso del polímero seco) se prepara por un método similar al del Ejemplo 4, a excepción de que e usan 2,65 gramos de APE. La emulsión de polímero tiene 26,31 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 5 cps (mPa • s), un

tamaño de partícula 94 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 19,7, calculados por el método del Ejemplo 1. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de un reticulador (APE).

Ejemplo 6 (comparativo)

5 Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 35 % en peso de EA, 20 % en peso de n-BA, 45 % en peso de HEMA, y sin agente de reticulación se preparó por un método similar al del Ejemplo 2, excepto que no se utiliza APE. La emulsión de polímero tiene 29,55 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps, un tamaño de partícula 93 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,2, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 7 (comparativo)

15 Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 70 % en peso de EA, 20 % en peso de n-BA, 10 % en peso de HEMA, y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso del polímero seco) se sintetiza por un método similar al del Ejemplo 2. La emulsión de polímero tiene 29,73 % en peso de sólidos polimérico, una viscosidad de 26 cps (mPa · s), un tamaño de partícula 93 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 18,8, según lo calculado por el método del Ejemplo 1. El parámetro de solubilidad de compuesto de este polímero está por debajo de 19,0 MPa^{1/2}.

Ejemplo 8

25 Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 40 % en peso de EA, 15 % en peso de N-BA, 10 % en peso de HEA, 35 % en peso de HEMA y se reticula con APE (0,06 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

30 Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 200 gramos de EA, 75 gramos de n-BA, 50 gramos de 70 % de acrilato de 2-hidroxietilo, y 175 gramos de HEMA. El iniciador A se hace mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de 30 % de SLS, y 25 gramos de poli (alcohol vinílico) (que tienen un peso molecular promedio de 13.000-23.000 Daltons y 87 a 89 % hidrolizado. El vaso del reactor se calienta a 60 °C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade iniciador A al vaso de reacción, seguido de la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica en el vaso de reacción durante un período de 180 minutos. Aproximadamente 60 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, se añaden 0,43 gramos de 70 % de APE a la premezcla de monómeros. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso reacción se mantiene a 60 °C durante 60 minutos. Después, el vaso reacción se enfría a 55 °C. Se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C. Tras 30 minutos, se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 55 °C durante 30 minutos. A continuación, el vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y el contenido se filtra a través de tela de 100 μ m. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión de polímero tenía 30,44 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 17 cps (mPa · s), un tamaño de partícula 99 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,5, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 9

55 Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 20 % en peso de EA, 15 % en peso de n-BA, 20 % en peso de VA, 45 % en peso de HEMA y se reticula con APE (0,06 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se sintetiza de un modo similar al del ejemplo 8. La mezcla de monómeros contiene 20 gramos de VA, 20 gramos de EA, 75 gramos de n-BA, y 225 gramos de HEMA. El poli (alcohol vinílico) en el reactor se cambia a uno con un peso molecular promedio de aproximadamente 9.000-1.0000 Daltons y 80 % hidrolizado. La emulsión de polímero tiene 30,1 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 14 cps (mPa · s), un tamaño de partícula 135 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,4, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 10

65 Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 20 % en peso de EA, 15 % en peso de n-BA, 20 % en peso de VA, 45 % en peso de HEMA y se reticula con APE (0,06 % en peso basado

en el peso de la polímero seco) se sintetiza de un modo similar al del ejemplo 9 a excepción de que se añade APE a la premezcla de monómeros aproximadamente 90 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros. La emulsión de polímero resultante tiene 29,94 % en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 16 cps (mPa · s), un tamaño de partícula 130 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,4, calculados por el método del Ejemplo 1.

Ejemplos 11 a 14

Una polimerización en dispersión iniciada por radicales libres se utiliza para hacer 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, un tubo de purga de nitrógeno, un agitador mecánico y un termopar conectado a un módulo de control de temperatura. Las mezclas de monómeros, reticulantes y coadyuvantes se exponen en la tabla y se añaden primero a la caldera de resina, seguido por disolvente de polimerización. Las cantidades de estos componentes en gramos para las diversas preparaciones de polímero se muestran en la tabla. Mientras que el medio de reacción se calienta a la temperatura de polimerización objetivo, el reactor se purga con nitrógeno durante al menos media hora. A medida que la temperatura del reactor alcanza la temperatura de polimerización fijada, típicamente a aproximadamente 67 °C, se inyecta la solución de iniciador para iniciar la polimerización. La polimerización se continúa durante al menos 6 horas a 67 °C antes de inyectar una serie de inyecciones de solución de iniciador adicional en el reactor para reducir los monómeros residuales a niveles aceptables. El producto final se recupera como un polvo fino después de que el disolvente de polimerización se elimina mediante evaporador rotatorio al vacío, seguido de un proceso de molidura suave. Los sólidos totales de polímero en la dispersión final son típicamente aproximadamente un 30 % en peso.

TABLA 2

n.º de ejemplo	NVP (% p) ¹	VA (% p) ¹	SMA (% p) ¹	LMA (% p) ¹	VA-10 (% p) ¹	APE (% p) ²	Estabilizante ³ (% p) ²	PGS ⁴ (% p) ²	CYCLO (% p) ²	Iniciador ⁵ (% p) ²
11	84	15	1	-	-	0,1	6	1	231	0,12
12	84	15	--	1	--	0,1	6	1	231	0,12
13	64	35	--	--	1	0,1	6	1	230	0,12
14 ⁶	84	15	--	--	1	--	6	1	231	0,12

¹Basado en el peso de los monómeros totales

²Basado en el peso seco del polímero

³50/30/20 (% en peso) de copolímero de N-vinilpirrolidona/metacrilato de estearilo/metacrilato de butilo usado como estabilizante de la dispersión polimérica

⁴Producto de la reacción de anhídrido succínico sustituido con C₂₀-C₂₄ y glicerina y o poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina usadas como ayuda para el procesamiento

⁵2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

⁶Ejemplo comparativo

La Tabla 3 resume los componentes constitutivos de los diversos polímeros preparados en los Ejemplos 11 a 14.

TABLA 3

n.º de ejemplo	Composition ¹ Monómero / (% p)	APE ((% p) ²)	Parámetro de solubilidad compuesta δ_c ³
11	NVP(84)/VA(15)/SMA(1)	0,1	20,7
12	NVP(84)/VA(15)/LMA(1)	0,1	20,7
13	NVP(64)/VA(35)/VA-10(1)	0,1	19,6
14 ⁴	NVP(84)/VA(15)/VA-10(1)	--	20,7

¹% En peso de la unidad de repetición del monómero polimerizado
²Basado en el peso seco del polímero
³Calculado por el método del Ejemplo 1
⁴Ejemplo comparativo

Ejemplos 15 a 21

5 El hinchamiento de las partículas de polímero individuales en las emulsiones de los Ejemplos 1 a 7 por el tensioactivo aniónico, dodecilsulfato sódico (SDS), se determina mediante la preparación de muestras de ensayo que contenían 0,01 % en peso del polímero (sólidos poliméricos totales), cloruro de sodio 20 mM a concentraciones de tensioactivo que van desde 0 a 6 mM en agua. En los casos en que hay hinchamiento, el tamaño de partícula, medido por dispersión de la luz dinámica (DLS), se mantuvo constante hasta una concentración de tensioactivo crítica pero aumentó monotónicamente por encima de esta concentración hasta un valor meseta a las concentraciones de tensioactivo más altas. Haciendo referencia a la Figura 1, una relación de hinchamiento o expansión se obtiene para el polímero del ejemplo 16 dividiendo el valor de meseta (250 nm) por el tamaño de la partícula por debajo del umbral de concentración crítica (93,5 nm) (relación de expansión del polímero: 250 nm/93,5 nm = 2,7).

15 Las muestras que contienen 3 % en peso de sólidos poliméricos y 5 % en peso de SLS en agua se preparan utilizando cada uno de los polímeros preparados en los Ejemplos 1 a 7. El límite elástico, la viscosidad y la dilución por cizalladura de estas muestras se determinó por mediciones oscilatorias y de cizalladura en equilibrio en un reómetro de esfuerzo controlado (reómetro de TA Instruments AR1000N, New Castle, DE) con geometría de el cono y placa (40 mm de cono con un ángulo de cono de 2 grados y 56 μ m de espacio) a 25 °C. Las mediciones oscilatorias se llevan a cabo a una frecuencia fija que va desde 1 Hz a 0,001 Hz. Los módulos elásticos y viscoso (G' y G'' , respectivamente) se obtienen como una función de la amplitud de la tensión creciente. En los casos en que las partículas de polímero hinchadas crearon una red repleta, G' es mayor que G'' a amplitudes de tensión baja, pero disminuye en amplitudes más altas que cruzan G'' a causa de la rotura de la red. La tensión correspondiente al cruce de G' y G'' se indica como el límite elástico. La figura 2 ilustra el punto de cruce de G' (relleno sólido) y G'' (sin relleno) (valor del límite elástico) para el fluido de límite elástico del Ejemplo 17. Se obtuvo un gráfico de la viscosidad frente a velocidad de cizalladura a partir de las mediciones de corte en equilibrio. Se observa la viscosidad a una velocidad de cizalladura de $3s^{-1}$. El índice del comportamiento pseudoplástico se obtiene de una ley de ajuste de potencia ($\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$) en la velocidad de cizalladura de 0,1 a $1s^{-1}$ donde η es la viscosidad, y es la velocidad de cizalladura, n es el índice del dilución por cizalladura y K es una constante. La claridad óptica (expresada como porcentaje de transmitancia o % T) de las muestras se midió utilizando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 4, junto con la relación de expansión del polímero.

TABLA 4

nº. de ejemplo	Nº de polímero	Límite elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de dilución por cizallamiento	% T	Relación de expansión del polímero	Estabilidad de la suspensión (sem)
15	1	2,7	1,1	0,26	28,5	2,9	16+
16	2	3,0	1,2	0,29	41,5	2,7	16+
17	3	1,6	1,2	0,3	52	3,0	16+
18 (comparativo)	4	NINGUNA	0,024	1,0	4,5	2,2	Falla
19 (comparativo)	5	NINGUNA	0,023	1,0	4,4	2,2	Falla
20 (comparativo)	6	NINGUNA	0,06	1,0	93	—	Falla
21 (comparativo)	7	NINGUNA	0,02	1,0	4,9	1,2	Falla

Está claro que las composiciones de los Ejemplos 15 al 17 (preparadas con polímeros anfífilos reticulados que tienen relaciones de expansión superiores a 2,5) tienen un alto límite elástico (mayor que 0,5 Pa), excelente dilución por cizalladura y una buena claridad óptica. Las formulaciones comparativas Ejemplos 18 y 19 se formulan con polímeros que tienen un nivel relativamente alto de agente de reticulación una y no son capaces de hincharse adecuadamente en el medio tensioactivo. Estas composiciones no muestran un límite elástico o dilución por cizalladura y tienen viscosidades y claridad óptica extremadamente bajas.

El ejemplo Comparativo 20 está formulado con un polímero que no contiene reticulación. En este caso hay claridad óptica alta, pero sin características de límite elástico o de dilución por cizalladura. El ejemplo comparativo 21 está formulado con un polímero que tiene el nivel adecuado de agente de reticulación, pero un nivel demasiado bajo de monómero hidrófilo. Este polímero tampoco presenta hinchamiento adecuado en el medio tensioactivo y no muestra características de límite elástico o de dilución por cizalladura, junto con la mala claridad óptica y viscosidades bajas.

La capacidad de un sistema de polímero de suspender materiales oleosos, gaseosos y particulados insolubles, activos y/o estéticamente agradables es importante desde el punto de vista de la eficacia y el atractivo del producto. La suspensión a largo plazo de perlas de tamaño de 1,2 mm con densidad específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Suiza) se examina en los Ejemplos 16 a 22. Un vial de seis dram (aproximadamente 70 mm de altura x 25 mm de diámetro) se carga hasta el punto de 50 mm con cada formulación. Las perlas se pesan en cada muestra (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 a través de cada muestra. Los viales se colocan en un banco de laboratorio a temperatura ambiente para envejecer durante un período de 16 semanas. La suspensión de perlas propiedad de cada muestra se controla a diario. Los resultados de la suspensión se observan visualmente durante el período de prueba de 16 semanas. Las perlas permanecen suspendidas (ni suben ni sedimentan) en las formulaciones de la invención. Las formulaciones de los ejemplos comparativos 19 a 22 fracasaron en cuanto a que las perlas sedimentaron en el fondo de los viales después de 2 semanas.

Ejemplo 22

Este ejemplo ilustra el efecto de los tensioactivos aniónicos alternativos que contienen diferentes sales sobre la reología y la claridad óptica de los fluidos de límite elástico. Se prepararon las composiciones acuosas que contienen 3 % en peso (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 2 y 5 en % en peso de tensioactivo (material activo) que figuran en la tabla siguiente y se miden el límite elástico, la viscosidad, índice de dilución por cizalladura y la claridad óptica como en los Ejemplos 15 a 21. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5

Sal	Tensioactivo	Límite elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de dilución por cizalladura	%T
Trietilamonio	Sulfochem™ TLS	3,3	1,5	0,18	10

Sal	Tensioactivo	Límite elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de dilución por cizalladura	%T
Amonio	Sulfochem™ ALS-K	5,0	2,2	0,15	18

Está claro que los fluidos de límite elástico que exhiben tensiones de fluencia altas, excelente dilución por cizalladura y una claridad óptica aceptable se obtienen con diversos agentes tensioactivos aniónicos.

5 Ejemplo 23

Este ejemplo ilustra una combinación de tensioactivo aniónico etoxilado y tensioactivo anfótero sobre la reología y la claridad óptica de los fluidos de límite elástico que contienen los polímeros de la invención. Las composiciones acuosas que contienen 3 % en peso de sólidos poliméricos y 14 % en peso de una mezcla de tensioactivos (12 % en peso (activo) de tensioactivo aniónico, Sulfochem™ ES-2 y 2 % en peso (activo) de tensioactivo anfótero, Chembetaine™ CAD, se preparan mezclando la combinación del polímero y el tensioactivo. El límite elástico, la viscosidad, el índice de dilución o por cizalladura y la claridad óptica se miden como en los Ejemplos 15 a 21. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

15

TABLA 6

n.º de polímero	Límite elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de dilución por cizalladura	%T
Ej. 8	4,1	2,2	0,33	59
Ej. 9	6,8	2,3	0,24	32
Ej. 10	3,8	1,5	0,32	74

Se obtienen fluidos de límite elástico que muestran tensiones de fluencia altas, excelente dilución por cizalladura y claridad óptica aceptable mediante el uso de polímeros de la invención en combinación con una mezcla de tensioactivo aniónico y anfótero.

20

La suspensión a largo plazo de perlas de tamaño de 1,2 mm con una densidad específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere REL 552 de Induchem AG, Suiza) se examina para determinar los fluidos de límite elástico en la Tabla 6 de acuerdo con el método de los Ejemplos 15 a 21. Las perlas se mantienen en suspensión en las formulaciones de fluidos de límite elástico expuestos en este ejemplo durante más de 4 meses a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C).

25

La Figura 3 muestra las mediciones de reología oscilatoria en el fluido de límite elástico formulado anteriormente a partir del polímero del ejemplo 9. La línea vertical trazada por el punto de cruce de G' (sin relleno) y (relleno sólido) en el gráfico indica el límite entre una red repleta de microgeles a bajas tensiones y un fluido por encima de un umbral de tensión (fluencia). El gráfico de G'' frente a la tensión muestra un máximo que es característico de un material vítreo blando (SGM).

30

Ejemplo 24

Este ejemplo ilustra la influencia del polímero anfífilo no iónico reticulado preparado por polimerización en dispersión en la formulación de fluidos de límite elástico con un tensioactivo aniónico en agua. Las muestras que contienen 2 % en peso de polímero (sólidos poliméricos totales) y 2 % en peso de tensioactivo SLS (material activo) en agua se preparan usando los polímeros preparados en los Ejemplos 11 a 14. El límite elástico, la viscosidad, el índice de dilución por cizalladura y la claridad óptica de estas muestras se determinan usando los métodos descritos en los Ejemplos 15 a 21. Los resultados se presentan en la Tabla 7.

40

TABLA 7

n.º de polímero	Límite elástico (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de dilución por cizalladura	%T
11	1,9	1,4	0,3	85
12	2,9	1,6	0,29	86
13	0,6	0,8	0,4	94
14 (comparativo)	Ninguna	0,015	1,0	99

Está claro que los fluidos de límite elástico formulados con los polímeros de los Ejemplos 11 a 13 muestran tensiones de fluencia altas, buenos índices de dilución por cizalladura y una excelente claridad óptica. La composición comparativa formulada con el polímero del Ejemplo Comparativo 14, que no contiene ningún agente de reticulación no tiene ningún valor del límite elástico.

45

Ejemplo 25 (comparativo)

50

Este ejemplo ilustra el comportamiento de espesantes asociativos no iónicos modificados hidrofóticamente en combinación con un tensioactivo aniónico en agua.

Un polímero de uretano etoxilado hidrófobo (HEUR) (Aculyn[®] 44 de Dow Chemical) y un polímero de hidroxietilcelulosa modificado hidrofóbicamente (HMHEC) (Natrosol[®] Plus 330 PA de Ashland Chemical) se combinan con tensioactivo SDS para preparar composiciones que contienen 3 % en peso de polímero (sólidos poliméricos totales) y 5 % en peso de tensioactivo (materia activa) en agua. La reología de las composiciones se determina usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En ambos casos, se encuentra que las muestras no mostraron un valor de límite elástico.

Ejemplo 26

Este ejemplo compara el efecto del pH sobre el límite elástico de composiciones de fluido que contienen una mezcla de tensioactivo y polímero de la invención en comparación con composiciones que contienen un polímero sensible a pH formulado en el mismo sistema tensioactivo. El polímero comparativo es Acrylates Crosspolymer-4 (INCI) (comercializado como Carbopol[®] Aqua SF-2, Lubrizol Advanced Materials, Inc.), un polímero de emulsión acrílico aniónico reticulado de ácido (met) acrílico o uno o más de sus ésteres de alquilo de C₁ a C₄.

Se preparan varios ejemplos que contienen 2,5 % (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 10 y 14 % en peso de una mezcla de tensioactivos (12 % en peso (materia activa) tensioactivo aniónico etoxilado, Sulfochem[™] ES-2 y 2 % en peso (materia activa) de tensioactivo anfótero Chembetaine[™] CAD) y cloruro sódico 10 mM en agua. Se formulan muestras idénticas se formulan con el Acrylates Crosspolymer-4 (Carbopol[™] Aqua SF-2, Lubrizol Advanced Materials, Inc.). El pH de estas muestras se ajusta a los valores que van de 3 a 12 utilizando soluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio (18 % en peso/peso) o ácido cítrico (50% en peso/peso). El límite elástico a una frecuencia de 1 Hz se mide usando los métodos de los Ejemplos 15 a 21. Los resultados para las composiciones formuladas con el polímero del Ejemplo 10 se muestran en la Tabla 8, y los resultados para las composiciones formuladas con el polímero comparativo sensible al pH se muestran en la Tabla 9.

TABLA 8 (invención)

pH	Límite elástico (Pa)
4	2,96
4,6	2,71
5,7	2,58
6,7	2,45
7,8	2,54
8,5	2,52
9,5	2,52
10,3	2,19
11,5	2,55

Los valores del límite elástico de la Tabla 8 tiene un valor medio de 2,56 Pa y una desviación estándar de 0,19 Pa, mientras que los valores del límite elástico de la Tabla 9 tienen un valor medio de 1,58 Pa y una desviación estándar de 2,07 Pa. Es evidente que el polímero de la invención proporciona un límite elástico significativamente más uniforme en un amplio intervalo de pH en comparación con el polímero de control.

TABLA 9 (comparativa)

pH	Límite elástico (Pa)
3,8	4,7
4,7	4,6
5,3	3,3
7,2	0
8,5	0
9,4	0
10,7	0
11,1	0

La suspensión a largo plazo de perlas de de tamaño de 1,4 mm con densidad específica de aproximadamente 1,3 (Unisphere REL 551 de Induchem AG, Suiza) se examina de acuerdo con el método de los Ejemplos 15 a 21. Se ha encontrado que las perlas permanecen suspendidas en todas las muestras ilustradas en la Tabla 8 durante 4 meses a temperatura ambiente, pero las perlas no pudieron permanecer suspendidas en las últimas cinco muestras ilustradas en la Tabla 9.

Ejemplo 27

Este ejemplo ilustra el efecto de composiciones de la invención en la alineación de mica y el nacarado.

Las muestras que contienen 3 % en peso de polímero y 5 % en peso de dodecilsulfato sódico (SDS) en agua se

preparan usando los polímeros del ejemplo 1 y el ejemplo 2. Las plaquetas de mica recubiertas con óxido de hierro (Colorona, pigmento cosmético de cobre nº 017378 de EM Industries, Inc.) se añaden a estas muestras a una concentración de 0,7 mg por ml. Una gota de la muestra que contiene mica se coloca en un portaobjetos de microscopio, se cubre con un cubreobjetos y se deja equilibrar durante 5 minutos. Después, el portaobjetos se coloca en la platina de un microscopio (Olympus BX51 TRF) equipado con un polarizador, analizador y una cámara de color. Después de enfocar en campo claro, el polarizador y el analizador se cruzan y se captura una imagen con la cámara a color. La imagen se descompone luego en sus tres canales de color de componentes: rojo, verde y azul. Usando software de análisis de imagen (Image J software, National Institutes of Health), el número total de plaquetas más oscuras que el fondo en el canal azul y el número total de plaquetas más brillantes que el fondo en el canal rojo se cuentan. Las plaquetas que no están alineadas bajo cizalladura aparecen brillantes en el canal rojo cuando se ven con polarizadores cruzados. La fracción de plaquetas no alineados bajo cizalladura se calcula como el número total de plaquetas contadas en el canal rojo dividido por el número total de plaquetas contadas en el canal azul. La fracción de las plaquetas alineadas se calcula como 1 menos la fracción de plaquetas no alineadas. Las muestras que contienen polímeros del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 muestran 88,8 % y 87,4 % alineación de las plaquetas de mica con desviaciones estándar de 5,2 y 5,3, respectivamente. La alineación mayor que 80 % proporciona un aspecto visual extremadamente agradable de nacarado.

Ejemplos 28 a 30

Los siguientes polímeros se preparan mediante un proceso de polimerización en dispersión similar a los Ejemplos 11 a 14. Los monómeros, reticuladores y auxiliares de procesamiento usados en la polimerización se dan en la Tabla 10.

TABLA 10

n.º de ej.	NVP (% en p)	VA (% en p)	SMA (% en p)	BEM ¹ (% en p)	APE (% en p) ²	Estabilizante ³ ((% en p) ²)	PGS ⁴ (% en p) ²	CYCLO (% en p) ²	EtAc (% en p) ²	Iniciador ⁵ (% en p) ²
28 ^b	100	--	--	--	0,12	--	--	631	270	0,1
29	82,5	14,5	--	3	0,12	6	1	157	67	0,1
30	82	14	1	3	0,12	6	1	159	68	0,1

¹Metacrilato behenilico etoxilado (25) (Sipomer BEM de Rhodia)
²Basado en el peso seco del polímero
³Copolímero 50/30/20 (% en peso) de N-vinil pirrolidona/metacrilato de estearilo / metacrilato de butilo utilizado como un estabilizante de polimerización en dispersión
⁴Producto de reacción de anhídrido succínico sustituido C₂₀-C₂₄ y glicerina y o poliglicerol que contiene de 2 a 6 unidades de glicerina utilizadas como una ayuda de procesamiento
⁵2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo)
⁶Ejemplo comparativo

La Tabla 11 resume los componentes constitutivos de los diversos polímeros preparados en los Ejemplos 28 a 30.

TABLA 11

n.º de ejemplo	Composición monómero (% en p)	APE (% en p) ²	Parámetro de solubilidad compuesta δ_c
28 ¹	NVP(100)	0,12	21,1
29	NVP(82,5)/VA(14,5)/BEM(3)	0,12	20,5
30	NVP(82)/VA(14)/SMA(1)/BEM(3)	0,12	20,5
¹ Ejemplo comparativo			
² Basado en el peso seco del polímero			

5 Ejemplo 31

Este ejemplo compara el rendimiento del homopolímero hidrófilo del Ejemplo 28 con el de un polímero de la invención basado en el Ejemplo 29. Se preparan muestras que contenían 2 % en peso de sólidos poliméricos y 7 % en peso de tensioactivo (una mezcla de 5 % en peso de Sulfochem™ ALS-K y 2 % en peso de Chembetaine™ CAD sobre la base de material activo) en agua y el límite elástico se mide como en los Ejemplos 15 a 21. Se encuentra que la muestra de control presenta un límite elástico de solo 0,1 Pa mientras que la muestra de la invención muestra un límite elástico de 3,3 Pa. La suspensión a largo plazo de perlas de tamaño de 1,2 mm con densidad específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Suiza) se examina en los Ejemplos 15 a 21. Las perlas permanecen suspendidas en la composición de la invención durante más de 4 meses a temperatura ambiente pero la suspensión no se consigue en la muestra de control.

Ejemplo 32

Este ejemplo ilustra una composición que contiene un polímero de la invención preparado por el proceso de polimerización en dispersión (Ejemplo 30) con una mezcla de tensioactivos que contiene más de 75 % en peso de un tensioactivo etoxilado aniónico. Se prepara una muestra que contiene 2,5 % en peso de sólidos poliméricos y 14 % en peso de tensioactivo (12 % en peso de tensioactivo aniónico etoxilado Sulfochem™ ES-2 y 2 % en peso de tensioactivo anfótero Chembetaine™ CAD basado en material activo) y el límite elástico se mide como en los Ejemplos 15 a 21. La muestra exhibió un límite elástico de 2,1 Pa.

25 Ejemplo 33

Un polímero de emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45 % en peso de HEMA, 35 % en peso de EA, 45 % en peso de n-BA, 5 % en peso de BEM y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 3,75 gramos de solución de 40 % de alfa olefina sulfonato (AOS), 175 gramos de EA, 71 gramos de n-BA, 33,33 gramos de BEM y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se hizo mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 10 gramos de 40 % de AOS y 25 gramos de Celvol® 502 PVA, y luego se calienta a 65°C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade iniciador A al vaso de reacción mediante la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 150 minutos; simultáneamente, el reductor B se dosifica en el vaso reacción durante un período de 180 minutos. Después de la adición de la premezcla de monómeros, una solución de 0,40 gramos de 70 % de APE y 3,6 gramos de n-BA se añade en el premezclador de monómeros. Después de la terminación de la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para lavar los monómeros residuales del premezclador. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. Después, el vaso reacción se enfría a 60°C. Se añade el vaso reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,13 gramos de AOS al 40% en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito en 25 gramos de agua al vaso de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de 70 % DE TBHP y 0,13 gramos de 40 % de AOS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso reacción se mantiene a 60°C durante 30 minutos. A continuación, el contenido del vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta a 3,5 -4,5 con hidróxido de amonio al 28 %. El látex polimérico resultante tiene un nivel de sólidos del 30 %, una viscosidad de 16 cps (mPa • s) y un tamaño de partícula 110 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,6.

55 Ejemplo 34

Un polímero de emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45 % de HEMA, 35 % en peso de EA, 15 % en peso de n-BA, 5 % en peso de MPEG 350 y se reticula con APE (0,08 % en peso basado en el peso de la polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Una premezcla de monómeros se hace mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de solución acuosa de 30% de laurilsulfato sódico (SLS), 175 gramos de EA, 71 gramos de n-BA, 25 gramos de Bisomer[®] MPEG 350 MA y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se hace mezclando 2,86 gramos de 70 % de TBHP en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un vaso reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,33 gramos de 30% de SLS y 25 gramos de Celvol[®] 502 PVA, y los contenidos se calientan a 65 °C bajo una manta de nitrógeno y agitación adecuada. Se añade iniciador A al vaso de reacción mediante la adición de reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica en el recipiente de reacción durante un período de aproximadamente 150 minutos; simultáneamente, el reductor B se dosifica en el vaso de reacción durante un período de 180 minutos. Después de la adición de la premezcla de monómeros, una solución de 0,40 gramos de 70 % de APE y 3,6 gramos de n-BA se añade en el premezclador de monómeros. Después de la terminación de la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para lavar los monómeros residuales del premezclador. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del vaso de reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. Después, el vaso de reacción se enfría a 60°C. Se añade al vaso de reacción una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,17 gramos de SLS al 30 % en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al vaso de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de 70 % de TBHP y 0,17 gramos de 30% de SLS en 25 gramos de agua al vaso de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al vaso de reacción. El vaso de reacción se mantiene a 60°C durante 30 minutos. A continuación, el vaso de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta a 3,5 -4,5 con hidróxido de amonio al 28 %. El látex polimérico resultante tenía un nivel de sólidos del 30 %, una viscosidad de 16 cps (mPa • s) y un tamaño de partícula 125 nm, y un parámetro de solubilidad compuesta (δ_c) de 20,6.

Ejemplo 35

Se preparan muestras que contienen 2,5 % (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 33 y 17 % en peso de una mezcla de tensioactivos (14 % en peso (materia activa) tensioactivo aniónico Sulfochem[™] ES-2 y 3 % en peso (materia activa) de tensioactivo anfótero Chembetaine[™] CAD) y 0,1 % en peso de cloruro sódico en agua. El pH de estas muestras se ajusta a los valores que van de 3 a 12 utilizando soluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio (18 % en peso/peso) o ácido cítrico (50% en peso/peso). El límite elástico y la claridad óptica de cada muestra se miden y registran en la Tabla 12. El límite elástico a una frecuencia de 1 Hz se mide sobre un reómetro de tensión controlado (reómetro TA instruments AR2000EX, New Castle, DE) con geometría del cono y placa (60 mm de cono con un ángulo de cono de 2 grados y 56 µm de espacio) a 25 °C utilizando el método descrito en los Ejemplos 15 a 21. La claridad óptica (expresado como porcentaje de transmitancia o % T) de cada muestra se mide utilizando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12

pH	Límite elástico (Pa)	Claridad óptica (% T)
3,9	7,4	72,1
4,9	7	75,5
5,8	6,7	76,1
6,4	6,7	77,9
7,2	6,5	78,4
8,7	5,7	77,1
9,6	5,5	78,5
10,3	5,7	78,7
11,4	5,6	77,9

Los valores del límite elástico tienen un valor medio de 6,3 con una desviación estándar de 0,7. La relación de la desviación estándar con la media es 0,11 en el intervalo de pH 3 a 12. Los valores de claridad óptica tienen un valor medio de 76,9 y una desviación estándar de 2,1. La relación de la desviación estándar con la media es 0,03 en el intervalo de pH 3 a 12.

Ejemplo 36

Las muestras que contienen 2,5 % (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 34 se preparan y se evalúa las propiedades de límite elástico y de claridad óptica como se describe en el Ejemplo 35. Los resultados se dan en la Tabla 13.

Tabla 13

pH	Límite elástico (Pa)	Claridad óptica (% T)
3,7	10,1	42,1
4,4	8,9	38,4

pH	Límite elástico (Pa)	Claridad óptica (% T)
5,9	9,6	37,9
6,3	7,4	35,4
7,1	8,3	37,2
8,6	8,4	37,3
9,7	8,5	35,3
10,2	8,6	36,9
11,7	9,4	36,5

5 Los valores del límite elástico tienen un valor medio de 8,8 con una desviación estándar de 0,8. La relación de la desviación estándar con la media es 0,09 en el intervalo de pH 3 a 12. Los valores de claridad óptica tienen un valor medio de 37,4 y una desviación estándar de 2,0. La relación de la desviación estándar con la media es 0,05 en el intervalo de pH 3 a 12.

Ejemplos 37 a 54

10 Los polímeros en emulsión de la invención se preparan a partir de los componentes monoméricos y las cantidades (% en peso en base al peso total de monómeros) expuestos en la Tabla 14 de acuerdo con los procedimientos y las condiciones del Ejemplo 33. Un monómero de reticulación (APE) se utiliza an 0,1 (% en peso (basado en el peso seco del polímero) en todos los ejemplos.

Tabla 14

n.º de ej.	HEMA	EA	n-BA	BEM	AMPS® Monómero	AA	MAA	AMD	MAMD	STYEM	CSEM	BDGMA	MPEG S10W	MPEG 350
37	45	35	15	5										
38	30	50	15	5										
39	45	30	15	10										
40	50	30	15	5										
41	45	38	15	2										
42	43	35	15	5	2									
43	43	35	15	5		2								
44	43	35	15	5			2							
45	43	35	15	5				2						
46	43	35	15	5					2					
47	45	35	15							5				
48	45	35	15	1						4				
49	45	30	20								5			
50	45	35	15									5		
51	45	35	15										5	
52	35	35	20	2									8	
53	37	35	20	3										5
54	35	35	15	5										10

15 **Ejemplos 55 a 64**

Los polímeros en emulsión de la invención se preparan a partir de los componentes monoméricos y las cantidades (% en peso en base al peso total de monómeros) expuestos en la Tabla 15 de acuerdo con los procedimientos y las

condiciones del Ejemplo 33. Un monómero de reticulación (APE) se utiliza an 0,9 (% en peso (basado en el peso seco del polímero) en todos los ejemplos.

Tabla 15

n° de ej.	HEMA	EA	n-BA	BEM	MA EO/PO-300	MA EO/PO-800	MPEG PME-400	NPEA-1300	OEO/POMA	LEM	SEM-400	SEM-1300	PEO/POMA	PEA
55	45	35	15		5									
56	45	35	15			5								
57	42	35	15	3			5							
58	45	35	15					5						
59	44	35	15	1					5					
60	45	35	15							5				
61	45	35	15								5			
62	45	35	15									5		
63	45	35	15										5	
64	45	35	15											5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fluido de límite elástico que comprende agua, al menos un polímero anfífilo no iónico y al menos un agente tensioactivo, donde la concentración de dicho polímero varía de 0,5 a 5 % en peso y la concentración de dicho tensioactivo varía de 1 a 30 % en peso (base activa), en base al peso total de la composición, y donde dicho polímero anfífilo tiene un parámetro de solubilidad compuesta (\bar{d}_c) que oscila de por encima de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ a $21,0 \text{ MPa}^{1/2}$, donde \bar{d}_c se define del siguiente modo:

$$d_c = \sum x_i d_i$$

donde x_i es la fracción molar de un monómero polimerizado en el esqueleto del polímero anfífilo y \bar{d}_i es el parámetro de solubilidad del homopolímero basado en dicho monómero definido como:

$$d_i^2 = d_D^2 + d_P^2 + d_H^2$$

donde \bar{d}_D , \bar{d}_P y \bar{d}_H , respectivamente, son las variables de dispersión de Hansen, variables de unión de hidrógeno y polares del parámetro de solubilidad.

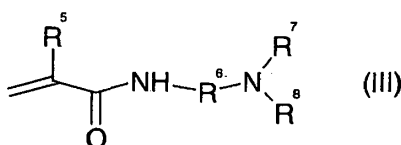
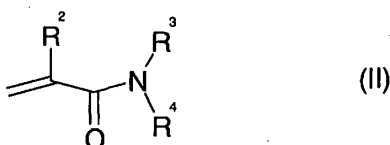
2. Una composición de la reivindicación 1, donde dicho polímero anfífilo contiene unidades de repetición polimerizadas a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 0,1 a 10 % de monómero asociativo y / o semihidrófobo.

3. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el que dicho polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero hidrófobo y al menos un monómero hidrófilo.

4. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el que dicho polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de dichos monómeros hidrófilos y al menos 5 % en peso de dichos monómeros hidrófobos.

5. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de reticulación que está presente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1 % en peso en base al peso seco del polímero.

6. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un monómero hidrófilo se selecciona de (met)acrilatos de hidroxialquilo (C_1 - C_5), N-vinilamidas, monómeros que contienen grupo amino seleccionados de (met)acrilamida, diacetona acrilamida y monómeros representados por las siguientes fórmulas:



donde R^2 es hidrógeno o metilo, R^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 a C_5 e hidroxialquilo C_1 a C_5 , y R^4 se selecciona independientemente de alquilo de C_1 a C_5 o hidroxialquilo de C_1 a C_5 , R^5 es hidrógeno o metilo, R^6 es alquileno de C_1 a C_5 , R^7 se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilo de C_1 a C_5 , y R^8 se selecciona independientemente de alquilo de C_1 a C_5 ; y mezclas de los mismos.

7. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un tensioactivo se selecciona de un tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico, y mezclas de los mismos.

8. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un polímero y el al menos un tensioactivo están sustancialmente libres de restos de óxido de etileno.

9. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho límite elástico es de al menos 0,1 Pa.

10. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho polímero es un polímero en emulsión.

5 11. Una composición de la reivindicación 10, donde dicho límite elástico es de al menos 0,1 Pa.

12. Una composición de la reivindicación 10, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄, 15 al 70 % en peso de al menos un ((met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, de 5 a 40 % en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₁₀ (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero)

13. Una composición de las reivindicaciones 10 a 12, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄, 15 al 70 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, de 1 a 10 % en peso de al menos un monómero seleccionado de un monómero asociativo, un monómero semihidrófobo y mezclas de los mismos (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero)

14. Una composición de la reivindicación 12, donde dicho (met)acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ es metacrilato de hidroxietilo, dicho acrilato de alquilo C₁-C₄ se selecciona de metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y mezclas de los mismos, dicho éster de vinilo de un ácido carboxílico C₁-C₁₀ se selecciona de 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 mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.

15. Una composición de la reivindicación 13 o 14, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, y un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, un monómero asociativo, un monómero semihidrófobo, o mezclas de los mismos.

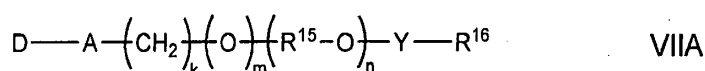
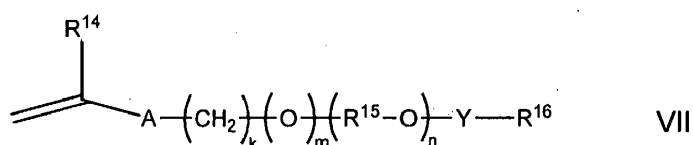
16. Una composición de la reivindicación 15, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado de un monómero asociativo y / o semihidrófobo.

17. Una composición de la reivindicación 16, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acetato de vinilo.

18. Una composición de la reivindicación 13, 15 o 16, donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado de un monómero asociativo y / o semihidrófobo.

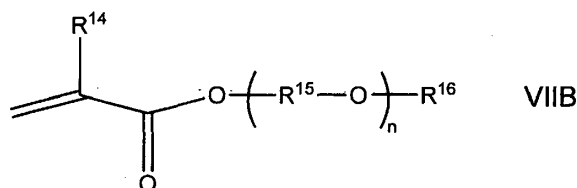
19. Una composición de la reivindicación 18, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una porción del grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.

20. Una composición de la reivindicación 19, donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y / o VIIA:



55 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un

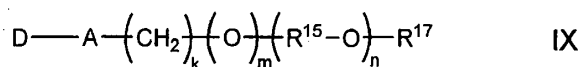
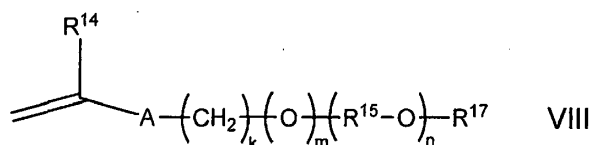
copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es -R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con fenilo, un aralquilo sustituido con fenilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; donde grupo alquilo, grupo arilo, un grupo fenilo R¹⁶, comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno, o donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIB:



donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado independientemente de C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero de 10 a 60, (R¹⁵-O) pueden disponerse en una configuración aleatoria o de bloque; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico G₈-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo R¹⁶ comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

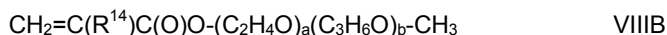
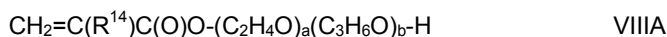
21. Una composición de las reivindicaciones 17 a 20, donde dicho monómero semihidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una porción del grupo terminal seleccionado de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

22. Una composición de la reivindicación 21, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (por ejemplo, fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero 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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; (R¹⁵-O)_n es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileo divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R¹⁷ se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado; y D representa un resto de vinilo o de alilo.

23. Una composición de las reivindicaciones 18 a 22, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIB:



donde R¹⁴ 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, sujeto a la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

24. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 23 que comprende:

- 5 a) agua;
 b) de 1 a 5 % en peso de al menos un polímero de emulsión anfífilo no iónico preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende:
- 10 i) de 40 a 50 % en peso de al menos un monómero de (met)acrilato de hidroxialquilo (C₁-C₅) (basado en el peso total del monómero.);
 ii) de 15 a 70 % en peso de al menos dos monómeros diferentes seleccionados de un monómero de (met)acrilato de alquilo (C₁-C₅) (basado en el peso total del monómero.);
 15 iii) de 0,5 a 5 % en peso de un monómero asociativo y/o semihidrófobo; y
 iv) de 0,01 a 1 % en peso en un aspecto, y de 0,1 a 0,3 en otro aspecto de al menos un reticulador (basado en el peso seco del polímero); y

c) de 6 a 20 % en peso de una mezcla de tensioactivos que contiene un tensioactivo aniónico y un tensioactivo anfótero.

25. Una composición de la reivindicación 24, en la que dicho monómero semihidrófobo se selecciona de metacrilato de polietilenglicolmetoxi.

26. Una composición de la reivindicación 24 o 25, donde dicho tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 3 moles de etoxilación en un aspecto, o un promedio de 1 a 2 moles de etoxilación en otro aspecto.

27. Una composición de las reivindicaciones 24 a 25, donde la relación de dicho tensioactivo aniónico a dicho tensioactivo anfótero varía de 10: 1 a 2: 1 (peso / peso).

28. Una composición de las reivindicaciones 24 a 27, donde dicho tensioactivo aniónico se selecciona de las sales de sodio o de amonio de dodecilsulfato, laurilsulfato, lauretsulfato, y mezclas de los mismos.

29. Una composición de las reivindicaciones 24 a 28, donde dicho tensioactivo anfótero es cocamidopropilbetaína.

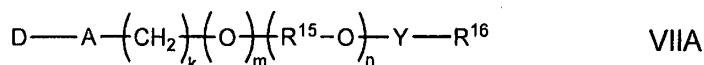
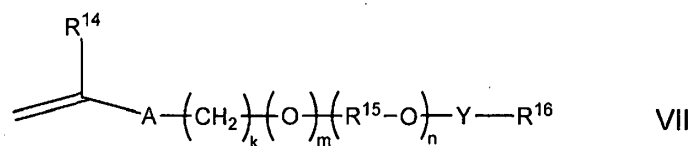
30. Una composición de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho polímero es un polímero de dispersión.

31. Una composición de la reivindicación 30, donde dicho polímero se polimeriza de 95 a 99,5 % en peso de una combinación de al menos una lactama de vinilo y al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₂₂, donde al menos 30 % en peso de dicha combinación de monómeros se selecciona de una lactama de vinilo, de 0,05 a 5 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂, opcionalmente hasta 5 % en peso de un monómero asociativo y / o semihidrófobo (dicho porcentaje en peso se basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1 % en peso de un monómero de reticulación (basado en el peso seco del polímero).

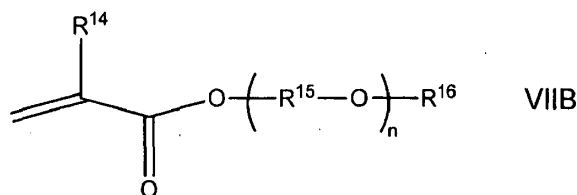
32. Una composición de la reivindicación 31 donde dicha lactama de vinilo es N-vinilpirrolidona, y dicho éster de vinilo se selecciona de formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2 etilhexanoato de vinilo, isooctanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, y mezclas de los mismos, y dicho (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ se selecciona de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.

33. Una composición de la reivindicación 31 o 32, donde dicho polímero de dispersión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 60 a 90 % en peso de N-vinil pirrolidona, 10 a 35 % en peso de al menos un éster de vinilo seleccionado de 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 0,5 a 5 % en peso de un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ seleccionado de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos, donde dicho polímero de dispersión se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, y un (met)acrilato de alquilo C₈-C₂₂ seleccionado de metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, y mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos.

34. Una composición de la reivindicación 31 a 32, donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una porción del grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono, o donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y VIIA:



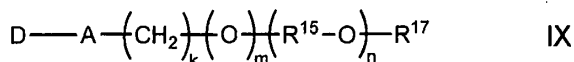
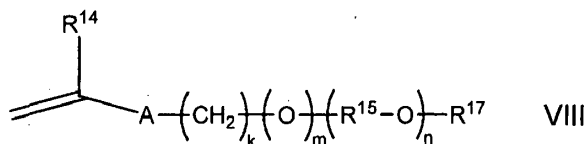
5 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-,
 -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente; E es H o metilo;
 10 z es 0 o 1; k es un número entero de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y
 cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un resto vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un resto de
 polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de
 15 unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y
 combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el 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
 -R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no
 20 sustituido seleccionado de un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀,
 un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con fenilo, un aralquilo sustituido con fenilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo;
 donde grupo alquilo, grupo arilo, un grupo fenilo R¹⁶, comprende opcionalmente uno o más sustituyentes
 seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo
 estirilo, y un grupo halógeno, o
 donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIA:



25 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado independientemente de
 C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero de 10 a 60, (R¹⁵-O) pueden disponerse en una
 configuración aleatoria o de bloque; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado de un alquilo C₈-
 C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo carbocíclico C₈-C₃₀, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un
 30 fenilo sustituido con alquilo, un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo
 fenilo R¹⁶ comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un
 grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

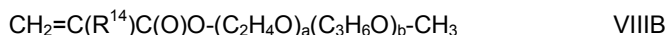
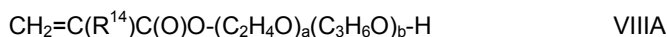
35 35. Una composición de las reivindicaciones 31 a 34, donde dicho monómero semihidrófobo comprende (i) una
 porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección central de polioxialquileno, y (iii) una
 porción del grupo terminal seleccionado de hidrógeno o un grupo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o

donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las
 fórmulas VIII y IX:



40 donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-,
 -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(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 en el intervalo de 1 a 30, m es 1; $(R^{15}-O)_n$ es un resto de polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un resto alquileno divalente seleccionado de C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120, en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R¹⁷ se selecciona de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado; y D representa un resto vinilo o alilo., o donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona a partir de al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



donde R¹⁴ 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, sujeto a la condición de que "a" y "b" no pueden ser 0 al mismo tiempo.

36. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 35, que comprende además un material insoluble, un material en partículas, o combinaciones de los mismos.

37. Un fluido de perforación para su uso en perforación de formaciones subterráneas que comprenden la composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.

38. Un fluido de fracturación hidráulica para su uso en la fracturación de formaciones subterráneas que comprenden la composición de fluido de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.

39. Uso de la composición de límite elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35 comprendida en un fluido de perforación para la perforación de formaciones subterráneas o comprendida en un fluido de fracturación hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.

Fig. 1

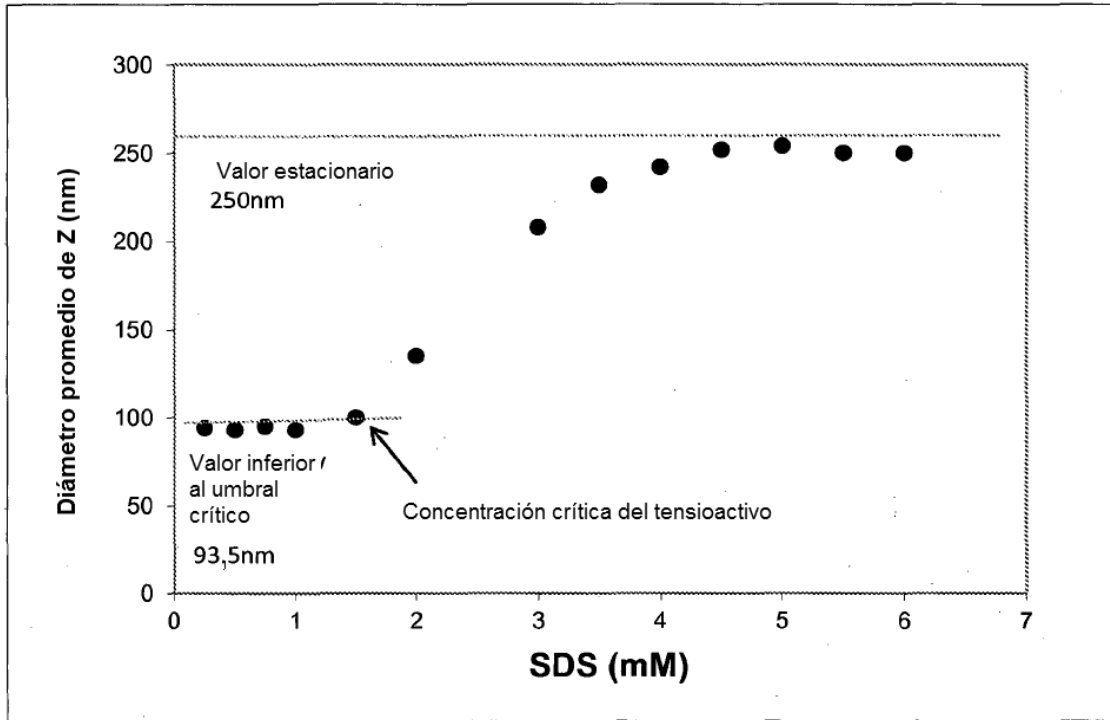


Fig. 2

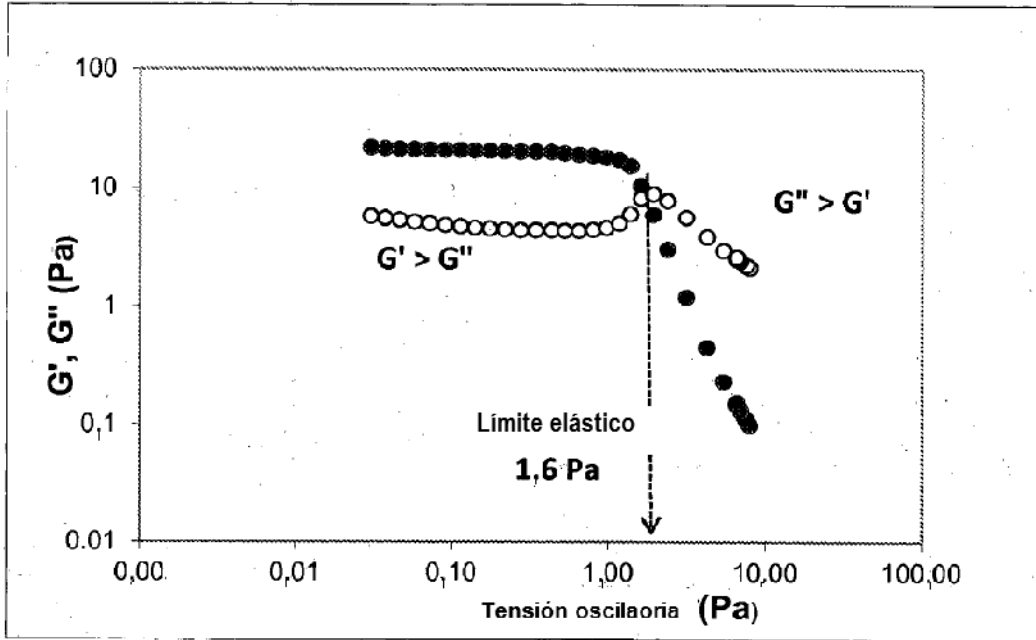


Fig. 3

