

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 041**

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 12769536 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2756052**

54 Título: **Microgeles polimerizados en emulsión que responden a tensioactivos**

30 Prioridad:

13.09.2011 US 201161533887 P

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

12.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 556 041 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 polimerizados en emulsión que responden a tensioactivos**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a modificadores de la reología y más específicamente a un fluido con tensión de fluencia que comprende un microgel que responde a tensioactivos. Adicionalmente, esta invención se refiere también a la formación de composiciones de microgeles reológicamente estables y de fase estable que responden a tensioactivos que se pueden utilizar en un amplio intervalo de pH para suspender productos particulados y materiales insolubles.

Antecedentes de la invención

15 Estamos rodeados en la vida cotidiana por los fluidos con tensión de fluencia. En pocas palabras, los fluidos con tensión de fluencia permanecen estacionarios hasta que se coloca sobre el fluido una tensión suficiente en cuyo punto el fluido fluirá. Se puede pensar que es la resistencia inicial a fluir bajo tensión y también es referida como tensión de fluencia. La tensión de fluencia es una cantidad medible similar a, pero que no depende de, la viscosidad. Mientras que un cierto modificador de reología puede espesar o aumentar la viscosidad de una composición en la que está incluido, no necesariamente tiene propiedades de tensión de fluencia deseables.

20 Una propiedad de tensión de fluencia deseable es fundamental para la consecución de ciertas características físicas y estéticas en un medio líquido, tales como suspensión indefinida de partículas, gotitas líquidas insolubles, o estabilización de burbujas de gas en un medio líquido. Las partículas dispersas en un medio líquido permanecerán suspendidas si la tensión de fluencia (valor de fluencia) del medio es suficiente para superar el efecto de la gravedad o la flotabilidad en esas partículas. Se puede evitar que las gotitas de líquido insoluble asciendan y se fusionen y las burbujas de gas se pueden suspender y distribuir uniformemente en un medio líquido utilizando el valor de fluencia como una herramienta de formulación. Un ejemplo de un fluido con tensión de fluencia es un modificador de la reología de microgel que se utiliza generalmente para ajustar o modificar las propiedades reológicas de composiciones acuosas. Tales propiedades incluyen, sin limitación, la viscosidad, la velocidad de flujo, la estabilidad frente a cambio de viscosidad a lo largo del tiempo, y la capacidad para suspender partículas durante períodos indefinidos de tiempo. Son útiles en una serie de aplicaciones para el consumidor e industriales. Una aplicación importante para el consumidor incluye su uso en la formulación de productos para el 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 subterráneo en la industria del petróleo y el gas como un componente en los fluidos de perforación y fractura. Típicamente, comprenden polímeros químicamente entrecruzados que tienen una funcionalidad que responde al pH que es sensible a las bases o a los ácidos. Los polímeros se pueden mezclar con otros ingredientes en una formulación y después se neutralizar mediante la adición de un agente de neutralización tal como un ácido o una base. Los espesantes sensibles a los ácidos 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 bloqueada con empaquetamiento aleatorio compacto (RCP) de partículas de microgel entrecruzadas hinchadas que confieren un perfil reológico deseado, es decir, tensión de fluencia, módulo de elasticidad, y viscosidad, así como claridad óptica a la formulación.

45 Estos tipos de modificadores de la reología son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núms. 2.798.053; 2.858.281; 3.032.538; y 4.758.641 describen polímeros de ácidos carboxílicos entrecruzados basados en monómeros de ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o ácido metacrílico. La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.635.702 describe copolímeros de acrilato hinchables en álcali entrecruzados que comprenden uno o más monómeros de ácido carboxílico y uno o más monómeros de vinilo no ácidos. La Patente de los Estados Unidos Núm. 7.378.479 describe un polímero hinchable en ácido entrecruzado que contiene al menos un sustituyente amino alcalino que es catiónico a pH bajo, al menos un sustituyente de polioxialquileno modificado de forma hidrófoba derivado de un monómero de vinilo asociativo, y al menos un sustituyente de polioxialquileno derivado de un monómero tensioactivo de vinilo semihidrófobo. Una característica clave de estos microgeles que responden al pH es el incremento muy grande de diámetro (o tamaño) de las partículas de polímero entrecruzado individuales después de la neutralización. La alta eficacia de hinchamiento permite a los formuladores alcanzar la tensión de fluencia y la viscosidad deseadas utilizando cantidades relativamente pequeñas del polímero dando como resultado bajo coste de uso. Dalmont, Pinrayoon 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 entrecruzado con diacrilato de butanodiol aumentan de diámetro en al menos un factor de 3 después de la activación o la neutralización por pH. El nivel de inflamación provoca un aumento en la fracción de volumen de al menos 27 (3³). Se alcanza una red bloqueada después de la neutralización (o activación) con una concentración relativamente baja de polímero (menos de 3% en peso).

- Aunque los microgeles que responden al pH proporcionan fluidos con tensión de fluencia con la alta eficiencia que es deseada por el formulador, adolecen de una desventaja importante. Las propiedades reológicas no son uniformes a lo largo de un amplio intervalo de pH y muestran cambios bruscos en función del pH. Para superar estas dificultades, se han propuesto diversos espesantes no iónicos. La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.722.962 describe espesantes asociativos no iónicos que comprenden un monómero monoetilénicamente insaturado soluble en agua y un monómero de uretano no iónico. Estos polímeros proporcionan aumentos de la viscosidad o espesamiento de las formulaciones acuosas que es relativamente independiente de pH, pero los polímeros no están entrecruzados y las interacciones puramente asociativas no crean una tensión de fluencia.
- Además de los microgeles que responden al pH, los microgeles que responden 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 partículas de microgel de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) químicamente entrecruzada no iónica como 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 de hinchazón, el uso de la temperatura para activar microgeles no es deseable. Se necesita un método de activación que permita el cambio de una suspensión de flujo libre a un fluido con tensión de fluencia bloqueado en condiciones ambientales.
- 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 del homo-polímero PNIPAM químicamente entrecruzado en agua. El uso de tensioactivos para activar microgeles es atractivo debido a que muchas formulaciones contienen tensioactivos como co-ingredientes. Sin embargo, la eficiencia del hinchamiento referida por Wu y Zhou es extremadamente baja. El tensioactivo aniónico dodecil (lauril) sulfato de sodio aumenta el tamaño de las partículas de PNIPAM entrecruzadas sólo en un factor de 1,4 a temperatura ambiente. Además, Wu y Zhou no ilustran cómo crear un fluido con tensión de fluencia pseudoplástico con alta claridad óptica.
- Hidi, Napper y Sangster (Macromolecules, vol. 28, página 6042, 1995) describen el efecto del tensioactivo sobre el hinchamiento de microgeles de homopolímero de poli(acetato de vinilo) en agua. Para microgeles que no están entrecruzados informan de un incremento en el diámetro en un factor de 3 a 4 que corresponde a un cambio de 30 a 60 veces en volumen de las partículas originales en presencia de dodecil (lauril) sulfato de sodio. Sin embargo, el hinchamiento se reduce drásticamente para partículas entrecruzadas. En este caso, observan un aumento del diámetro solo en un factor de 1,4. Una vez más, Hidi, Napper y Sangster no ilustran cómo crear un fluido con tensión de fluencia pseudoplástico con alta claridad óptica.
- Además de proporcionar los perfiles de reología necesarios, la suspensión de sólidos y/o materiales insolubles en un sistema de fase estable es igualmente importante para un modificador de la reología. En la extracción de petróleo y gas, los fluidos de tratamiento subterráneo (p. ej., fluidos de perforación y fractura) suelen modificarse con agentes gelificantes para proporcionar propiedades reológicas deseadas. Los agentes gelificantes incluyen cualquier sustancia que sea 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 activas, el fluido de perforación debe poseer una estructura suficiente para llevar los lodos de formación a la superficie y también tener las propiedades de pseudoplasticidad por cizallamiento necesarias para ser bombeable. Durante periodos de no perforación, el fluido de perforación puede permanecer estacionario en el taladro durante horas o incluso días. Durante este período, la sedimentación de los sólidos arrastrados puede ser problemática si el líquido no tiene suficiente estructura para soportar tanto las partículas grandes como las pequeñas.
- La fractura se utiliza para aumentar la producción de hidrocarburos tales como el petróleo o el gas natural de formaciones subterráneas. En este procedimiento, un fluido de fractura que contiene un agente gelificante se inyecta a través de un pozo y se impele contra los estratos de formación a una 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 fractura también porta un agente de apuntalamiento a la zona de la fractura. Las partículas apuntalantes permanecen en la fractura de ese modo "apuntalando" la fractura abierta cuando el pozo está en producción. El material apuntalante se selecciona típicamente a partir de arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, cuentas de poliestireno y similares. Considerando que suficientes propiedades reológicas son importantes en los fluidos de tratamiento utilizados en la fractura, la capacidad de suspensión satisfactoria es necesaria para el transporte de los materiales apuntalantes al sitio de la fractura dentro de la formación.
- Las condiciones son duras dentro de una formación subterránea y un agente gelificante debe ser estable frente a variaciones de temperatura, ambientes salobres, amplios intervalos de pH, y cambios en las fuerzas de cizallamiento.

Se han encontrado diversos problemas con los fluidos de tratamiento subterráneo en aplicaciones en el campo del petróleo, incluyendo la falta de estabilidad térmica del gel tras la exposición a diferentes temperaturas y pH, así como a condiciones de alto cizallamiento. Esto puede dar como resultado cambios en las propiedades reológicas del gel que pueden afectar en última instancia a la capacidad del fluido para suspender lodos de perforación y/o materiales apuntalantes. Si los materiales particulados se pierden prematuramente del fluido de tratamiento, esto puede tener un efecto perjudicial en la perforación y el desarrollo de la formación. Además, la inestabilidad de gel puede dar como resultado una mayor pérdida de fluido en la formación disminuyendo así la eficiencia de la operación.

Las composiciones para el cuidado personal que pueden suspender partículas y/u otros materiales insolubles en agua son muy deseables. Estos materiales confieren o contribuyen a una variedad de beneficios para el usuario, incluyendo pero no limitados a la exfoliación, la estética visual, y/o la encapsulación y liberación de agentes beneficiosos después de su 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 se suspenden en composiciones para el cuidado personal utilizando sistemas estructurantes tales como polímeros de acrilato, gomas estructurantes (por ejemplo, goma xantana), almidón, agar, hidroxil alquil celulosa, etc. Sin embargo, la adición de cuentas o partículas a las composiciones para el cuidado personal 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 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 a una falta de estabilidad general del producto. En un aspecto, cuando las partículas añadidas son menos densas que 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 mayor que la de la fase continua, las partículas tienden a gravitar hacia la parte inferior de dicha fase ("sedimentación"). Cuando se desea suspender partículas grandes (p. ej., partículas de polietileno, cuentas de guar, etc.), el nivel de polímero utilizado se incrementa típicamente para proporcionar una mayor estructura a las cuentas suspendidas. Una consecuencia de espesar un líquido para proporcionar la estructura a las cuentas 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 pseudoplasticidad del agente 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 convencionalmente estructurados son a menudo opacos o turbios oscureciendo de este modo las cuentas suspendidas por el consumidor, lo que afecta negativamente a la estética del producto.

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

Los tensioactivos aniónicos se utilizan a menudo como agentes detergentes en limpiadores y productos de limpieza debido a sus excelentes propiedades de limpieza y formación de espuma. Los ejemplos de los tensioactivos aniónicos tradicionalmente utilizados en estas formulaciones incluyen, por ejemplo, alquilsulfonatos y alquilbencenosulfonatos. Mientras que los tensioactivos aniónicos y, en particular, los sulfatos y sulfonatos aniónicos son agentes desensibilizadores eficientes, éstos son irritantes oculares graves y son capaces de causar irritación dérmica leve a moderada a algunas personas sensibilizadas. De acuerdo con ello, se ha convertido cada vez más importante para los consumidores que las composiciones de limpieza acuosas sean suaves en cuanto a que no irriten los ojos y la piel cuando estén en uso. Los fabricantes se esfuerzan por ofrecer productos de limpieza suaves que también incorporen agentes beneficiosos y/o estéticos insolubles 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 en las que se incluyen, un problema importante en el uso de estos tensioactivos es que es difícil de obtener propiedades de tensión de fluencia deseables en un sistema etoxilado.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.139.770 describe el uso de homopolímeros entrecruzados de vinilpirrolidona en formulaciones que contienen tensioactivos tales como champú acondicionador para obtener viscosidades relativamente altas. Sin embargo, la patente no ilustra cómo crear un fluido con tensión de fluencia con alta claridad óptica que es también pseudoplástico.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.663.258 describe la preparación de copolímeros entrecruzados de vinilpirrolidona/acetato de vinilo. Se obtienen viscosidades altas cuando el polímero se combina con agua, pero no hay ninguna ilustración sobre el uso del polímero para crear un fluido con tensión de fluencia que sea activado por tensioactivo.

5 La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.645.476 describe un polímero soluble en agua preparado a partir de la polimerización por radicales libres de un macrómero etoxilado modificado de forma hidrófoba combinado con un segundo monómero copolimerizable seleccionado entre 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 entrecruzados y son polimerizados a partir de macrómeros etoxilados modificados de forma hidrófoba combinados con ácido acrilamidometilpropanosulfónico neutralizado. Las viscosidades de las soluciones acuosas al 1% del polímero varían preferiblemente de 20.000 mPa·s a 100.000 mPa·s. No existe ninguna ilustración de un polímero activado por tensioactivo desprovisto de unidades repetitivas de macrómeros etoxilados modificadas de forma hidrófoba que proporcione un fluido con tensión de fluencia que exhiba buenas propiedades de suspensión sin un aumento sustancial de la viscosidad.

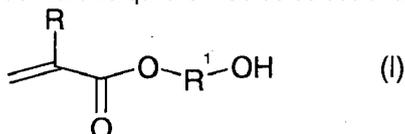
El documento EP 0825200 describe un modificador de la reología polimérico asociativo basado en acrilato preparado por polimerización de un éster de alquilo C₁-C₆ de ácido acrílico y/o un éster de alquilo C₁-C₆ de ácido metacrílico, un monómero seleccionado entre un compuesto heterocíclico sustituido con vinilo que contiene al menos uno de un átomo de nitrógeno o azufre, (met)acrilamida, un (met)acrilato de mono- o di-alquil(C₁-C₄)aminoalquilo C₁-C₄, una mono o di-alquil(C₁-C₄)aminoalquil(C₁-C₄)(met)acrilamida, y un monómero asociativo.

25 Sigue existiendo un desafío no solo para demostrar la capacidad de suspender eficazmente partículas dentro de composiciones que contienen microgeles estables, sino también exhibir una suavidad deseable, perfiles de reología deseables, claridad y características estéticas a través de un amplio intervalo de condiciones de temperatura y pH a bajos niveles de uso del polímero. En consecuencia, existe una necesidad de un fluido con tensión de fluencia basado en partículas de microgel polimérico en donde la concentración de polímero es no más de 5% en peso basándose en el peso de la composición en la que se incluye y que tiene un valor de la tensión de fluencia de al menos 0,1 Pa, en donde la tensión de fluencia, el módulo de elasticidad y la claridad óptica son sustancialmente independientes del pH. También existe una necesidad de proporcionar fluidos con tensión de fluencia formulados con tensioactivos suaves, tales como, por ejemplo, tensioactivos que contienen radicales de óxido de etileno.

Compendio de la invención

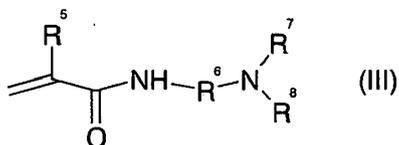
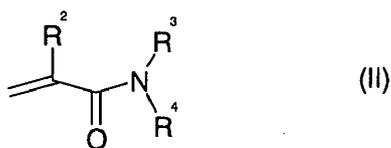
35 En particular, la presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

1. Una composición de fluido con tensión de fluencia que comprende agua, al menos un polímero anfífilo no iónico y al menos un tensioactivo en donde la concentración de dicho polímero oscila de 0,5 a 5% en peso y la concentración de dicho tensioactivo oscila de 1 a 30% en peso (base en peso activa), basándose en el peso total de la composición, en donde dicho polímero se polimeriza a partir de una composición de monómero que comprende al menos un monómero hidrófilo y al menos un monómero hidrófobo, en donde dicho monómero hidrófilo se selecciona entre metacrilatos de hidroxialquilo C1-C5, N-vinilamidas, monómeros que contienen un grupo amino, o mezclas de los mismos; en donde dicho monómero hidrófobo se selecciona entre ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen 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 1 a 22 átomos de carbono, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monómeros asociativos, monómeros semi-hidrófobos o mezclas de los mismos.
2. Una composición de acuerdo con la realización 1 en donde la concentración de dicho polímero oscila de 0,5 a 3% en peso.
3. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho metacrilato de hidroxialquilo C1-C5 se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



55 en donde R es hidrógeno o metilo y R¹ es un radical alquileno divalente que contiene 1 a 5 átomos de carbono, en el que el radical alquileno puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos metilo.

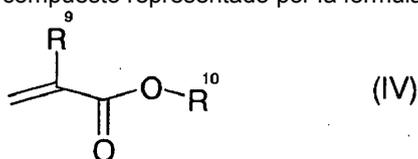
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho monómero que contiene un grupo amino se selecciona entre (met)acrilamida, acrilamida de diacetona y al menos un monómero representado estructuralmente por las siguientes fórmulas:



5 en donde R² es hidrógeno o metilo, R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C1 a C5 e hidroxialquilo C1 a C5, y R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C1 a C5 o hidroxialquilo C1 a C5, R⁵ es hidrógeno o metilo, R⁶ es alquilenos C1 a C5, R⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C1 a C5, y R⁸ se selecciona independientemente entre alquilo C1 a C5; o sus mezclas.

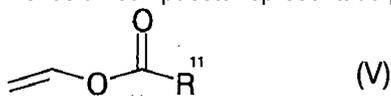
10 5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha N-vinilamida se selecciona entre una N-vinil-lactama que contiene de 4 a 9 átomos en el radical anular de la lactama, en donde los átomos de carbono del anillo, opcionalmente, pueden estar sustituidos con uno o más grupos amino inferior C1 a C3.

15 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho éster de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 carbonos se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



en donde R⁹ es hidrógeno o metilo y R¹⁰ es alquilo C₁ a C₂₂.

20 7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho éster de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



en donde R¹¹C es un grupo alifático C₁ a C₂₂ que puede ser un alquilo o alquilenos.

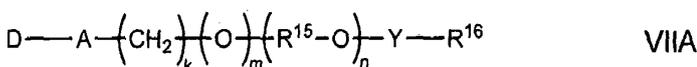
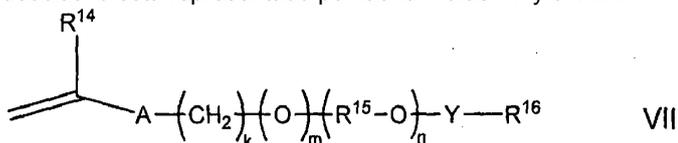
25 8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho éter de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 22 átomos de carbono se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



en donde R¹³ es un alquilo C₁ a C₂₂.

30 9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquilenos, y (iii) una porción de grupo final hidrófobo que contiene 8 a 30 átomos de carbono.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



40 en 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), -NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-; Ar es un arileno divalente (p. ej., 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 radical vinilo

15. Una composición de acuerdo con la realización 14, en donde b es 0.
16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho polímero se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de dichos monómero o monómeros hidrófilos y al menos 5% en peso de dichos monómeros hidrófobos.
- 5 17. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de entrecruzamiento que está presente en una cantidad suficiente para ser incorporado a dicho polímero de 0,01 a 1% en peso, basándose en el peso seco del polímero.
18. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho monómero de entrecruzamiento contiene un promedio de 3 radicales insaturados entrecruzables.
- 10 19. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de entrecruzamiento que está presente en una cantidad suficiente para ser incorporado a dicho polímero de 0,01 a 0,3% en peso, basándose en el peso seco del polímero.
20. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un monómero de entrecruzamiento se selecciona entre polialiléteres de trimetilopropano, polialiléteres de pentaeritritol, polialiléteres de sacarosa, o mezclas de los mismos.
- 15 21. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un monómero de entrecruzamiento se selecciona entre dialiléter de pentaeritritol, trialiléter de pentaeritritol, tertrialiléter de pentaeritritol; o sus mezclas.
22. Una composición de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho polímero está en forma de partículas que exhiben hinchamiento meseta de al menos un factor de 2,5 en la dimensión lineal en presencia de laurilsulfato de sodio y cloruro de sodio 0,1% en peso.
- 20 23. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo se selecciona entre un tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero, no iónico, o mezclas de los mismos.
- 25 24. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo se selecciona entre un tensioactivo aniónico.
25. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo se selecciona entre un tensioactivo aniónico y un tensioactivo anfótero.
- 30 26. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo aniónico es etoxilado.
27. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 3 moles de etoxilación.
- 35 28. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo aniónico contiene un promedio de 1 a 2 moles de etoxilación.
29. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un agente tensioactivo aniónico se selecciona entre dodecilsulfato de sodio, laurilsulfato de sodio, lauril éter sulfato de sodio, o mezclas de los mismos.
- 40 30. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un tensioactivo anfótero es cocamidopropilbetaina.
31. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el al menos un polímero y el al menos un tensioactivo están sustancialmente libres de radicales óxido de etileno.
32. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la concentración de tensioactivo es de menos de 25% en peso (activo), basándose en el peso del fluido con tensión de fluencia.
- 45 33. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la concentración de tensioactivo oscila de 6 a 20% en peso (materia activa), basándose en el peso de la composición total.
34. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la razón de tensioactivo aniónico a 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 35. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la cantidad de sólidos de polímero oscila de 1 a 3% en peso, basándose en el peso de la composición total.
36. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 0,1 Pa.
- 55 37. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 0,5 Pa.
38. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 1 Pa.
39. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho fluido con tensión de fluencia es capaz de suspender cuentas de un tamaño entre 0,5 y 1,5 mm durante al menos un mes a 23°C en donde la diferencia en la gravedad específica entre el material de cuentas y el agua está entre +/- 0,01 y 0,5.
- 60 40. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en 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 en donde la diferencia en la gravedad específica entre las cuentas de microcápsulas y el agua está entre +/- 0,2 y 0,5.

41. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia es sustancialmente independiente del pH en el intervalo de pH de 2 a 14.

42. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia es sustancialmente independiente del pH en el intervalo de pH de 3 a 10.

43. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el porcentaje de transmisión óptica es de al menos 10%.

44. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el porcentaje de transmisión óptica es de al menos 20%.

45. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, que comprende además partículas de mica.

46. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores que tiene apariencia nacarada.

47. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la viscosidad es inferior a 2 Pa · s a una velocidad de cizallamiento de 3 segundos recíprocos.

48. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, que tiene un índice de pseudoplasticidad de menos de 0,5 a velocidades de cizallamiento entre 0,1 y 1 segundos recíprocos.

49. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en 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.

50. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho polímero es un polímero en emulsión.

51. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicho polímero es un polímero en emulsión.

52. Una composición de acuerdo con la realización 51, en donde dicha tensión de fluencia es de al menos 0,1 Pa.

53. Una composición de acuerdo con la realización 52, en donde dicha tensión de fluencia se mide a una frecuencia fija seleccionada entre un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 0,001 Hz.

54. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 53, en 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 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 (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

55. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 54, en 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 a 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 entre un monómero asociativo, un monómero semi-hidrófobo, o mezclas de los mismos (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

56. Una composición de acuerdo con la realización 54 en donde dicho (met)acrilato de hidroxialquilo C1-C4 es metacrilato de hidroxietilo, dicho acrilato de alquilo C1-C12 se selecciona entre metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, o mezclas de los mismos, dicho éster vinílico de un ácido carboxílico C1-C10 se selecciona entre formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-octanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, o mezclas de los mismos; o sus mezclas.

57. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 55 ó 56, en donde dicho polímero en emulsión se polimerizan a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, y un monómero seleccionado entre metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, un monómero asociativo, un monómero semi-hidrófobo, o mezclas de los mismos.

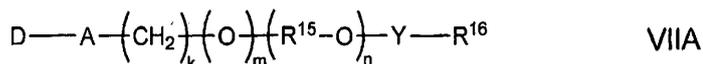
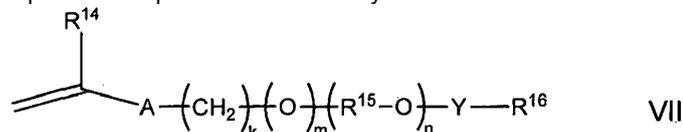
58. Una composición de acuerdo con la realización 57, en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado entre un monómero asociativo y/o semi-hidrófobo.

59. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 56 ó 57, en 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.

60. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 55, 57 o 58, en 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 entre un monómero asociativo y/o semi-hidrófobo.

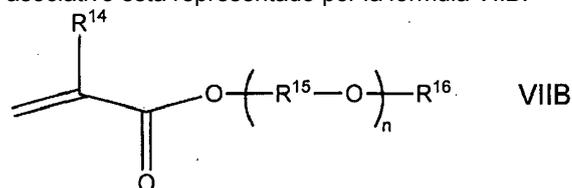
61. Una composición de acuerdo con la realización 60, en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo final hidrófobo que contiene 8 a 30 átomos de carbono.

62. Una composición de acuerdo con la realización 61, en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 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; D representa un radical vinilo o alilo; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ es un radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero; un copolímero al azar o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileno C2-C4, R^{15} es un radical alquileno divalente seleccionado entre 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 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es $-\text{R}^{15}\text{O}$, $-\text{R}^{15}\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$; R^{16} es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C8-C30 lineal, un alquilo C8-C30 ramificado, un alquilo C8-C30 carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C2-C30, un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C2-C30 sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R^{16} comprenden opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, grupo bencilo, un grupo estirilo, y un grupo halógeno.

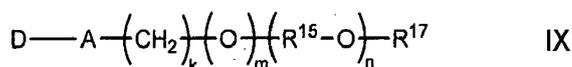
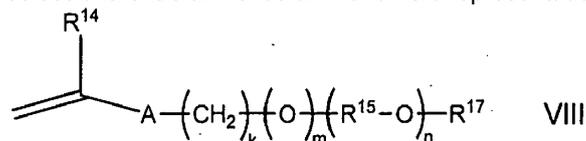
63. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 61 ó 62, en donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIIB:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; R^{15} es un radical alquileno divalente seleccionado independientemente entre C_2H_4 , C_3H_6 , y C_4H_8 y n representa un número entero que oscila de 10 a 60, $(\text{R}^{15}-\text{O})$ puede estar dispuesto en una configuración al azar o de bloques; R^{16} es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C8-C30 lineal, un alquilo C8-C30 ramificado, un alquilo C8-C30 carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C2-C30, un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C2-C30 sustituido con arilo, en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R^{16} comprenden 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.

64. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 59 a 63, en donde dicho monómero semi-hidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo final seleccionado entre hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

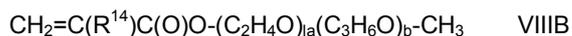
65. Una composición de acuerdo con la realización 64, en donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VII y IX:



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

-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 radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileno C2-C4, R¹⁵ es un radical 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 entre hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado; y D representa un radical vinilo o alilo.

66. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 60 a 65, donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



en donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero 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 oscila 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 puede ser 0 al mismo tiempo.

67. Una composición de acuerdo con la realización 66, en donde b es 0.

68. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 55, 57, 58, 60 a 67 en donde dicho monómero asociativo se selecciona entre (met)acrilato de laurilo polietoxilado, (met)acrilato de cetilo polietoxilado, (met)acrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, (met)acrilato de behenilo polietoxilado, (met)acrilato de ceritilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado, (met)acrilato de melisilo polietoxilado, en donde la porción polietoxilada del monómero contiene de 2 a 50 unidades de óxido de etileno, y dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre (met)acrilato de metoxipolietilenglicol o (met)acrilato de polietilenglicol, en donde la porción polietoxilada del monómero contiene 2 a 50 unidades de óxido de etileno.

69. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 68, en donde dicho agente de entrecruzamiento se selecciona a partir de un monómero que tiene un promedio de 3 grupos funcionales insaturados entrecruzables.

70. Una composición de acuerdo con la realización 69, en donde dicho agente de entrecruzamiento es trialiléter de pentaeritritol.

71. Una composición de acuerdo con la realización 70, en donde dicho trialiléter de pentaeritritol está presente en una cantidad que oscila de 0,01 a 0,3 (basándose en el peso seco del polímero).

72. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 71, en donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un coloide protector.

73. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51-72, en donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de poli(alcohol vinílico).

74. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 73, en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza en presencia de poli(alcohol vinílico)parcialmente hidrolizado.

75. Una composición de acuerdo con la realización 74, en donde dicho poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado se hidroliza en el intervalo de 80 a 90%.

76. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 75, en 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 y/o semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y al menos un agente de entrecruzamiento .

77. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 76, que comprende un fluido con tensión de fluencia:

a) agua;

b) de 1 a 5% en peso al menos un polímero en 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 C1-C15 (basándose en el peso total de 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 (basándose en el peso total de monómero);

iii) de 0,5 al 5% en peso de un monómero asociativo y/o semi-hidrófobo; y

iv) de 0,01 al 1% en peso, en un aspecto o de 0,1 a 0,3% en peso, de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero); y

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

78. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con la realización 77, en donde dicho monómero i) es el metacrilato de hidroxietilo.
79. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 o 78, en donde dichos monómeros ii) son acrilato de n-butilo y acrilato de etilo.
- 5 80. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 79, en donde el acrilato de etilo está presente en una cantidad que oscila de 35 a 50% en peso de la mezcla de monómeros.
81. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 10 80, en donde el acrilato de butilo está presente en una cantidad que oscila de 10 a 20% en peso de la mezcla de monómeros.
82. Un fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77-81, en donde dicho monómero asociativo se selecciona entre metacrilato de behenilo polietoxilado.
83. Un fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 82 en donde dicho monómero asociativo contiene de 2 a 30 moles de etoxilación.
- 15 84. Un fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 71 a 83, donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona entre metacrilato de metoxipolietilenglicol.
85. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 84 en 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.
- 20 86. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 85, en donde la razón de dicho tensioactivo aniónico con respecto a dicho tensioactivo anfótero oscila de 10:1 a 2:1 (peso/peso).
87. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 25 86, en donde dicho tensioactivo aniónico se selecciona entre las sales de sodio o de amonio de dodecilsulfato, laurilsulfato, lauretsulfato, o mezclas de los mismos.
88. Una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 77 a 87 en donde dicho tensioactivo anfótero es cocamidopropil betaína.
89. Una composición en cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende adicionalmente un electrolito.
- 30 90. Una composición de acuerdo con la realización 89 en donde dicho electrolito se selecciona entre pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio, citrato de sodio o 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.
- 35 91. Una composición de acuerdo con la realización 90, en donde la cantidad de electrolito oscila de 0,1 a 4% en peso, basándose en el peso de la composición total.
92. Una composición de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 51 a 91, que comprende adicionalmente un material insoluble, un material particulado, o combinaciones de los mismos.
- 40 93. Una composición de acuerdo con la realización 92, en donde dicho material particulado se selecciona entre mica, mica recubierta, pigmentos, exfoliantes, agentes anti-caspa, arcilla, arcilla hinchable, laponita, microesponjas, cuentas de cosméticos, microcápsulas de cosméticos, escamas, o mezclas de los mismos.
94. Una composición de acuerdo con la realización 92, en donde dicho material particulado se selecciona entre arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, cuentas de poliestireno, o mezclas de los mismos.
- 45 95. Una composición de acuerdo con la realización 92, en donde dicho material insoluble se selecciona entre burbujas de gas, liposomas, siliconas, o sus mezclas.
96. Un fluido de perforación para su uso en la perforación de formaciones subterráneas que comprende una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 92.
- 50 97. Un fluido de fractura hidráulica para su uso para fracturar formaciones subterráneas que comprende una composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a de 92.
98. Un fluido de fractura hidráulica de acuerdo con la realización 97, que comprende adicionalmente un agente de sostén.
99. Uso de la composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 95 como modificador de la reología.
- 55 100. Uso de la composición de fluido con tensión de fluencia de cualquiera de las realizaciones 1 a 95 incluida en un fluido de perforación para la perforación de formaciones subterráneas o incluida en un fluido de fractura hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.

60 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.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "polímero anfífilo" significa que el material polimérico tiene porciones hidrófilas e hidrófobas distintas. "Hidrófilo" significa típicamente una porción que interactúa

intramolecularmente con agua y otras moléculas polares. "Hidrófobo" significa típicamente una porción que interacciona preferentemente con aceites, grasas u otras moléculas no polares en lugar de medios acuosos.

5 Según se utiliza en la presente memoria, el término "monómero hidrófilo" significa un monómero que es sustancialmente soluble en agua. "Sustancialmente soluble en agua" se refiere a un material que es soluble en agua destilada (o equivalente), a 25°C, a una concentración de 3,5% en peso en un aspecto, y soluble a 10% en peso en otro aspecto (calculado sobre una base en peso de agua más monómero).

10 Según se utiliza en la presente memoria, el término "monómero hidrófobo" significa un monómero que es sustancialmente insoluble en agua. "Sustancialmente insoluble en agua" se refiere a un material que no es soluble en agua destilada (o equivalente) de agua, a 25°C, a una concentración de aproximadamente 3% en peso en un aspecto, y no soluble a aproximadamente 2,5% en peso en otro de aspecto (calculado sobre una base en peso de agua más monómero).

15 Por "no iónico" se entiende que un monómero, composición de monómero o un polímero polimerizado a partir de una composición de monómero están desprovistos de radicales iónicos o ionizables ("no ionizables").

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

20 Un radical iónico o ionizado es cualquier radical que ha sido neutralizado con un ácido o una base.

25 Por "sustancialmente no iónico" se entiende que el monómero, composición de monómero o polímero polimerizado 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 mayor aspecto, menos de 0,5% en peso en un aspecto adicional, menos de 0,1% en peso en un aspecto adicional, y menos de 0,05% en peso en un aspecto adicional, de un radical ionizable y/o un radical ionizado.

30 Para el propósito de la memoria descriptiva el prefijo "(met)acril" incluye "acril", así como "metacril". Por ejemplo, el término "(met)acrilamida" incluye tanto acrilamida como metacrilamida.

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 es un gráfico del tamaño medio de partícula de un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, en el fluido con tensión de fluencia del Ejemplo 12 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 del aumento de la amplitud de la fuerza oscilatoria (Pa) para la formulación de fluido con tensión de fluencia del Ejemplo 13. El gráfico muestra el punto de cruce de G' y G'' correspondiente al valor de la tensión de fluencia de la formulación.

40 La Fig. 3 es un gráfico de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') como una función del aumento de amplitud de la fuerza oscilatoria para un fluido con tensión de fluencia formulado a partir del polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado del Ejemplo 9.

Descripción de las realizaciones ilustrativas

45 Si bien se han expresado los intervalos en peso de solapamiento para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar contenidos en las composiciones de la invención para realizaciones y aspectos de la invención seleccionados, debería ser fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente en las composiciones descritas será seleccionada a partir de su intervalo descrito de tal manera que la cantidad de cada componente se ajuste de modo que la suma de todos los componentes en la composición totalizará 100 por ciento peso. Las cantidades empleadas variarán con el propósito y carácter del producto deseado y pueden ser determinadas fácilmente por un experto en la técnica.

55 Se ha descubierto inesperadamente que se obtienen fluidos con tensión de fluencia muy eficientes con excelente pseudoplasticidad y claridad óptica a lo largo de un amplio intervalo de pH si ciertos polímeros anfífilos, no iónicos, químicamente entrecruzados se mezclan con tensioactivos en agua. Se ha determinado que el entrecruzamiento ofrece el equilibrio perfecto entre la rigidez mecánica de las partículas y la expansión en medios tensioactivos acuosos. Los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención presentan alto hinchamiento activado por tensioactivo en agua con incrementos de diámetro de partícula de al menos un factor de 2,5 en un aspecto y al menos 2,7 en otro aspecto. Además, microgeles hinchados a partir de los polímeros de la invención interactúan unos con otros en los medios acuosos con tensioactivo para crear materiales vítreos blandos (MVB) con una alta tensión de fluencia y flujo de pseudoplasticidad que es sustancialmente independiente del pH.

60

Polímero anfífilo

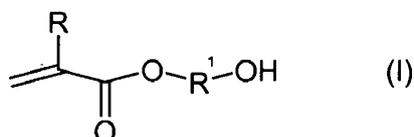
Los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados, útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de componentes monoméricos que contienen insaturación polimerizable por radicales libres. En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados, útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición de monómeros que comprende al menos un monómero no iónico, insaturado hidrófilo, al menos un monómero hidrófobo insaturado, y al menos un monómero de entrecruzamiento poliinsaturado. En un aspecto, el copolímero se puede polimerizar a partir de una composición de monómeros que comprende cualquier razón en peso de monómero no iónico, insaturado hidrófilo con respecto al monómero hidrófobo insaturado.

En una realización, los copolímeros pueden ser polimerizados a partir de una composición monomérica que tiene típicamente una razón de monómero hidrófilo a monómero hidrófobo de 5:95% en peso a 95:5% en peso, de 15:85% en peso a 85:15% en peso en otro aspecto, y de 30:70% en peso a 70:30% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso total de los monómeros hidrófilos e hidrófobos presentes. El componente monomérico hidrófilo se puede seleccionar a partir de un único monómero hidrófilo o una mezcla de monómeros hidrófilos, y el componente monomérico hidrófobo se puede seleccionar a partir de un único monómero hidrófobo o una mezcla de monómeros hidrófobos.

Monómero hidrófilo

Los monómeros hidrófilos adecuados para la preparación de las composiciones de polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados, de la invención se seleccionan de, pero no se limitan a metacrilatos de hidroxialquilo C1-C5; N-vinilamidas de cadena abierta y cíclicas (N-vinil-lactamas que contienen 4 a 9 átomos en el radical anular de lactama, en donde los átomos de carbono del anillo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo inferior tales como metilo, etilo o propilo); monómeros vinílicos que contienen un grupo amino seleccionados entre (met)acrilamida, N-alquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas, N,N-dialquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas, N-alquil(C₁-C₅)aminoalquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas y N,N-dialquil(C₁-C₅)aminoalquil(C₁-C₅)(met)acrilamidas, en donde los radicales alquilo en los grupos amino disustituidos pueden ser iguales o diferentes, y en donde los radicales 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 se pueden utilizar mezclas de los monómeros anteriores.

Los metacrilatos de hidroxialquilo C1-C5 se pueden representar estructuralmente mediante la siguiente fórmula:

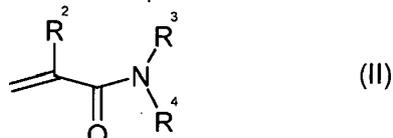


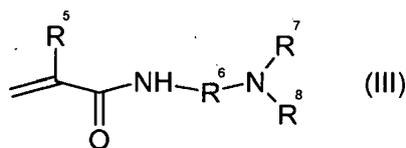
en donde R es hidrógeno o metilo y R¹ es un radical alquileo divalente que contiene 1 a 5 átomos de carbono, en donde el radical alquileo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos metilo: los monómeros representativos incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo,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

Las N-vinilamidas de cadena abierta representativas incluyen N-vinilformamida, N-metil-N-vinilformamida, N-(hidroximetil)-N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilmetilacetamida, N-(hidroximetil)-N-vinilacetamida, y mezclas de las mismas.

Las N-vinilamidas cíclicas representativo (también conocidas como N-vinil-lactamas) incluyen N-vinil-2-pirrolidinona, N-(1-metilvinil)pirrolidinona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-5-metilpirrolidinona, N-vinil-3,3-dimetilpirrolidinona, N-vinil-5-etilpirrolidinona y N-vinil-6-metilpiperidona, y mezclas de las mismas. Además, también se pueden emplear monómeros que contienen un radical N-vinil lactama colgante, por ejemplo, (met)acrilato de N-vinil-2-etil-2-pirrolidinona.

Los monómeros de vinilo que contienen grupos amino incluyen (met)acrilamida, acrilamida de diacetona 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 en donde R² es hidrógeno o metilo, R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁ a C₅ e hidroxialquilo C₁ a C₅, y R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C₁ a C₅ o hidroxialquilo C₁ a C₅.

La Fórmula (III) representa N-alquil(C₁-C₅)aminoalquil(C₁-C₅)(met)acrilamida o N,N-dialquil(C₁-C₅)aminoalquil(C₁-C₅)(met)acrilamida en donde R⁵ es hidrógeno o metilo, R⁶ es alquilenos C₁ a C₅, R⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C₁ a C₅, y R⁸ se selecciona independientemente entre alquilo C₁ a C₅.

Las 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.

Las 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-metil,N-etil(met)acrilamida, y mezclas de las mismas.

Las 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 las mismas.

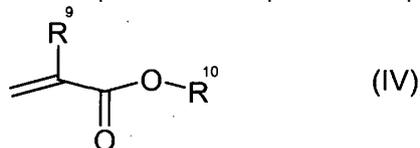
Monómero hidrófobo

Los monómeros hidrófobos adecuados para la preparación de las composiciones de polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan de, pero no se limitan a uno o más de los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen 1 a 30 átomos de carbono; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 22 átomos de carbono; compuestos de vinilo aromáticos que contienen 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 semi-hidrófobo

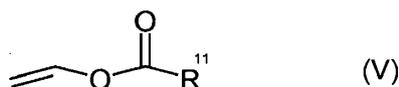
Opcionalmente, se puede utilizar al menos un monómero semi-hidrófobo en la preparación de los polímeros anfífilos de la invención. Un monómero semi-hidrófobo es similar en estructura a un monómero asociativo, pero tiene un grupo terminal sustancialmente no hidrófobo seleccionado entre hidroxilo o un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

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



en donde R⁹ es hidrógeno o metilo y R¹⁰ es alquilo C₁ a C₂₂. Los monómeros representativos de acuerdo con 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:



en donde R¹¹ es un grupo alifático C₁ a C₂₂ que puede ser un alquilo o alquenilo. Los monómeros representativos de acuerdo con 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 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.

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



en donde R¹³ es un alquilo C₁ a C₂₂. Los monómeros representativos de fórmula (VI) incluyen metil vinil éter, etil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, decil vinil éter, lauril vinil éter de, estearil vinil éter, behenílico vinil éter, y mezclas de los mismos.

Los monómeros vinílicos aromáticos representativos incluyen pero no se limitan a estireno, alfa-metil-estireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, vinilnaftaleno, y mezclas de los mismos.

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

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

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

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

La porción de sección media (ii) es un segmento de polioxialquileno de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional unidades repetitivas de óxido de alquileno C₂-C₄. La porción de sección media (ii) incluye segmentos de polioxietileno, polioxipropileno, y polioxibutileno, y combinaciones de los mismos 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 unidades de óxido de etileno, propileno y/o butileno, dispuestas en secuencias al azar o en bloques de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

La porción del grupo final hidrófobo (iii) del monómero asociativo es un radical hidrocarbonado que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburo: un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo C₈-C₃₀ carbocíclico, un fenil-alquilo C₂-C₃₀ sustituido, un fenilo sustituido con aralquilo, y grupos alquilo C₂-C₃₀ sustituidos con arilo.

Los ejemplos de porciones de grupo final hidrófobo adecuadas no limitantes (iii) de los monómeros asociativos son grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, tales como caprilo (C₈), Iso-octilo (C₈ ramificado), decilo (C₁₀), laurilo (C₁₂), miristilo (C₁₄), cetilo (C₁₆), cetearilo (C₁₆-C₁₈), estearilo (C₁₈), isoestearilo (C₁₈ ramificado), araquidilo (C₂₀), behenilo (C₂₂), lignocerilo (C₂₄), cerotilo (C₂₆), montanilo (C₂₈), melisilo (C₃₀), y similares.

Los ejemplos de grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono que derivan 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 C₁₀-C₃₀ hidrogenados, tales como geraniol hidrogenado (C₁₀ ramificado), Farnesol hidrogenado (C₁₅ ramificado), Fitol hidrogenado (C₂₀ ramificado), y similares.

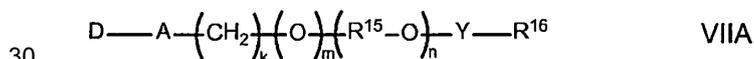
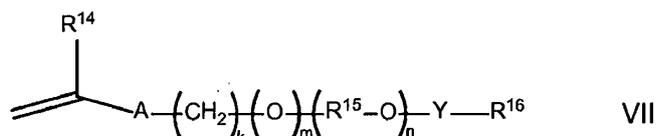
5 Los ejemplos no limitantes adecuados de grupos fenilo sustituidos con alquilo C₂-C₃₀ incluyen octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isooctilfenilo, sec-butilfenilo, y similares.

Los grupos alquilo C₂-C₄₀ sustituidos con arilo incluyen, sin limitación a los mismos, estirilo (p. ej., 2-feniletilo), diestirilo (p. ej., 2,4-difenilbutilo), triestirilo (p. ej., 2,4,6-trifenilhexilo), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, triestirilfenolilo, y similares.

10 Los grupos alquilo carbocíclicos 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, ciclododecilo, adamantilo, decahidronaftilo, y grupos derivados de materiales carbocíclicos naturales, tales como pineno, retinol hidrogenado, alcanfor, alcohol de isobornilo, y similares.

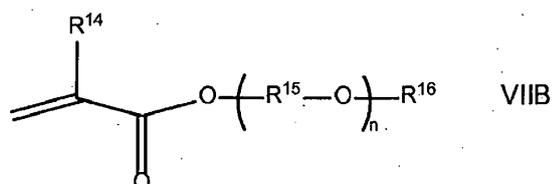
20 Los monómeros asociativos útiles pueden ser preparados mediante cualquier método conocido en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núms. 4.421.902 de Chang et al.; Núm. 4.384.096 de Sonnabend; Núm. 4.514.552 de Shay et al.; Núm. 4.600.761 de Ruffner et al.; Núm. 4.616.074 de Ruffner; Núm. 5.294.692 de Barron et al.; Núm. 5.292.843 de Jenkins et al.; Núm. 5.770.760 de Robinson; y Núm. 5.412.142 de Wilkerson, III et al.

25 En un aspecto, los monómeros asociativos ilustrativos incluyen los representados por las fórmulas (VII) y (VIIa) de la siguiente manera:



35 en 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 (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero de 0 a 30, y m es 0 ó 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 radical vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileno C₂-C₄, R¹⁵ es un radical alquileno divalente seleccionado entre 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 -R¹⁵O¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo C₈-C₃₀ carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R¹⁶ comprenden opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, grupo bencilo, un grupo feniletilo, y un grupo halógeno.

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



50 en donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un radical alquileno divalente seleccionado independientemente de C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈ y n representa un número entero 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) puede estar dispuesto en una configuración al azar o de bloques; R¹⁶ es un alquilo

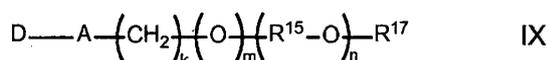
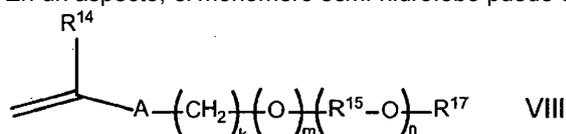
sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C8-C30 lineal, un alquilo C8-C30 ramificado, un alquilo C8-C30 carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C2-C30, y un alquilo C2-C30 sustituido con arilo.

Los monómeros representativos bajo la fórmula (VII) incluyen metacrilato de laurilo polietoxilado (LEM), metacrilato de cetilo polietoxilado (CEM), metacrilato de cetearilo polietoxilado (CSEM), (met)acrilato de estearilo polietoxilado, metacrilato de araquidilo polietoxilado, (met)acrilato de behenilo polietoxilado (BEM), (met)acrilato de cerotilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado, (met)acrilato de melisilo polietoxilado, (met)acrilato de fenilo polietoxilado, (met)acrilato de nonilfenilo polietoxilado, metacrilato de ω -triestirilfenilo polioxi-etileno, donde la porción 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; (met)acrilato de octiloxi polietilenglicol (8) polipropilenglicol (6), (met)acrilato de fenoxi polietilenglicol (6) polipropilenglicol (6), y (met)acrilato de nonilfenoxi polietilenglicol polipropilenglicol.

Los monómeros semi-hidrófobos de la invención son estructuralmente similares al monómero asociativo descrito anteriormente, pero tienen una porción de grupo terminal sustancialmente no hidrófobo. El monómero semi-hidrófobo tiene una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización por adición con los otros monómeros de la invención; una porción de sección media de polioxi-alquileo (ii) para conferir propiedades hidrófilas y/o hidrófobas selectivas al polímero producto y una porción de grupo terminal semi-hidrófobo (iii). La porción del grupo terminal insaturado (i) que suministra el grupo vinilo u otro grupo terminal etilénicamente insaturado para la polimerización por adición deriva preferiblemente de un ácido mono-carboxílico α,β -etilénicamente insaturado. Alternativamente, la porción de grupo final (i) puede derivar de un residuo alil éter, un residuo vinil éter o un residuo de un monómero de uretano no iónico.

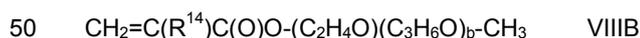
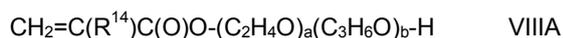
La sección media de polioxi-alquileo (ii) comprende específicamente un segmento de polioxi-alquileo, que es sustancialmente similar a la porción de polioxi-alquileo de los monómeros asociativos descritos anteriormente. En un aspecto, las porciones de polioxi-alquileo (ii) incluyen unidades de polioxi-etileno, polioxi-propileno, y/o polioxi-butileno 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 unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, dispuestas en secuencias al azar o en bloques.

En un aspecto, el monómero semi-hidrófobo puede estar representado por las siguientes fórmulas:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar es un arileno divalente (p. ej., 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 radical polioxi-alquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileo C2-C4, R^{15} es un radical alquileo divalente seleccionado entre 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 entre hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado (p. ej., metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, y terc-butilo); y D representa un radical vinilo o alilo.

En un aspecto, el monómero semi-hidrófobo de la fórmula VIII puede estar representado por las siguientes fórmulas:



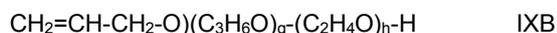
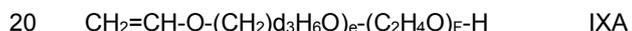
en donde R^{14} es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero de 0 ó 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45, en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero de 0 ó 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45, en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, sujeto a la condición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

Ejemplos de monómeros semi-hidrófobos de fórmula VIII A incluyen metacrilato de polietilenglicol disponible bajo los nombres de productos Blemmer[®] PE-90 (R^{14} = metilo, a = 2, b = 0), PE-200 (R^{14} metilo, a = 4,5, b = 0), y PE-350 (R^{14} = metilo a = 8, b = 0.); metacrilato de polipropilenglicol disponible bajo los nombres de producto 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 polipropilenglicol polietilenglicol disponible bajo los nombres de producto Blemmer[®] 50PEP-300 (R¹⁴ = metilo, a = 3,5, b = 2,5), 70PEP-350B (R¹⁴ = metilo, a = 5, b = 2); acrilato de polietilenglicol disponible bajo los nombres de producto 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 bajo los nombres de producto 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 de fábrica de NOF Corporation, Tokio, Japón.

Los ejemplos de los monómeros semi-hidrófobos de fórmula VIII B incluyen metacrilato de metoxipolietilenglicol disponible bajo los nombres de producto Visiomer[®] MPEG MA 750 W (R¹⁴ = metilo, a = 17, b = 0), MPEG MA 1005 W (R¹⁴ = metilo, a = 22, b = 0), MPEG MA 2005 W (R¹⁴ = metilo, a = 45, b = 0), y MPEG MA 5005 W (R¹⁴ = metilo, a = 113, b = 0) de Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Alemania); Bisomer[®] MPEG 350 MA (R¹⁴ = metilo, a = 8, b = 0), y 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).

En un aspecto, el monómero semi-hidrófobo expuesto en la fórmula IX puede estar representado por las siguientes fórmulas:



en 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 del 3 al 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 5 a 50 en un aspecto, y de 8 a 40, en otro aspecto; e, f, g, y h pueden ser 0 sujetos a la condición de que e y f no pueden ser 0 al mismo tiempo, y g y h no puede ser 0 al mismo tiempo.

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

En los monómeros asociativo y semi-hidrófobo de la invención, la porción de sección media de polioxialquileo contenida en estos monómeros se puede utilizar para adaptar el carácter hidrófilo y/o el carácter hidrófobo de los polímeros en los que están incluidos. Por ejemplo, las porciones de sección media ricas en radicales óxido de etileno son más hidrófilas mientras que las porciones de la sección media ricas en radicales óxido de propileno son más hidrófobas. Mediante el ajuste de las cantidades relativas de óxido de etileno con respecto a los radicales de óxido de propileno presentes en estos monómeros las propiedades hidrófilas e hidrófobas de los polímeros en los que se incluyen estos monómeros se pueden adaptar como se desee.

La cantidad de monómero asociativo y/o semi-hidrófobo utilizada 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 entre los monómeros asociativos y/o semi-hidrófobos descritos anteriormente en cantidades que oscilan de 0,01 a 15% en peso en un aspecto, de 0,1% en peso a 10% en peso en otro aspecto, de 0,5 a 8% en peso en otro aspecto más y de 1, 2 o 3 a 5% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso de los monómeros totales.

60 Monómero ionizable

En un aspecto de la invención, las composiciones de polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención pueden ser polimerizadas a partir de una composición de monómeros que incluye 0 a 5% en peso de un monómero ionizable y/o ionizado, basándose en el peso de los monómeros totales, siempre y cuando el valor de la tensión de

fluencia de los fluidos con tensión de fluencia en los que se incluyen los polímeros de la invención no sea perjudicialmente afectado (es decir, el valor de la tensión de fluencia del fluido no cae por debajo de 0,1 Pa).

5 En otro aspecto, las composiciones de polímeros anfífilos de la invención pueden ser polimerizadas 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 otro aspecto adicional, menos de 0,1% en peso en otro aspecto más, y menos de 0,05% en peso en un aspecto adicional, de un radical ionizable y/o uno ionizado, basándose en el peso de los monómeros totales.

10 Los monómeros ionizables incluyen monómeros que tienen un radical neutralizable con álcali y monómeros que tienen un radical neutralizable con ácido. Los monómeros neutralizables con álcali incluyen ácidos monocarboxílico y dicarboxílicos olefinicamente insaturados y sus sales 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 el ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico (monómero AMPS[®]), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico; y sales de los mismos.

15 Los monómeros neutralizables con ácido incluyen monómeros olefinicamente insaturados que contienen un átomo de nitrógeno alcalino capaz de formar una sal o un radical cuaternizado después de la adición de un ácido. Por ejemplo, estos monómeros incluyen vinilpiridina, vinilpiperidina, vinilimidazol, vinilmetilimidazol, (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminometilo y metacrilato, (met)acrilato de dimetilaminoneopentil, (met)acrilato de dimetilaminopropil, y (met)acrilato de dietilaminoetilo.

Monómero de entrecruzamiento

25 En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados 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 no iónico, hidrófilo, al menos un monómero hidrófobo no iónico, insaturado, y mezclas de los mismos y un tercer monómero que comprende al menos un monómero de entrecruzamiento poliinsaturado. El monómero o los monómeros de entrecruzamiento se utilizan para polimerizar entrecruzamientos covalentes en la cadena principal del polímero. En un aspecto, el monómero de entrecruzamiento es un compuesto poliinsaturado que contiene al menos 2 radicales insaturados. En otro aspecto, el monómero de entrecruzamiento contiene al menos 3 radicales insaturados. Los compuestos poliinsaturados ilustrativos 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, 2,2'-bis(4-(acriloxi-propiloxifenil)propano, y 2,2'-bis(4-(acriloxidietoxi-fenil)propano; compuestos de tri(met)acrilato tales como, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de tritrimetilolmetano, y tri(met)acrilato de tetrametilolmetano, compuestos de tetra(met)acrilato tales como tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de tetrametilolmetano, y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; compuestos de hexa(met)acrilato tales como hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; compuestos alílicos tales como (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, y maleato de dialilo; éteres alílicos de sacarosa que tienen de 2 a 8 grupos alilo por molécula, éteres alílicos de pentaeritritol tales como dialiléter de pentaeritritol, trialiléter de pentaeritritol, y tetraaliléter de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos; aliléteres de trimetilolpropano tales como dialiléter de trimetilolpropano, trialiléter de trimetilolpropano, y sus combinaciones. Otros compuestos poliinsaturados adecuados incluyen divinilglicol, divinilbenceno, y metilbisacrilamida.

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

35 Se pueden utilizar también mezclas de dos o más de los compuestos poliinsaturados anteriores para entrecruzar los polímeros anfífilos, no iónicos de la invención. En un aspecto, la mezcla de monómero de entrecruzamiento insaturado contiene un promedio de 2 radicales insaturados. En otro aspecto, la mezcla de monómeros de entrecruzamiento contiene un promedio de 2,5 radicales insaturados. En otro aspecto más, la mezcla de monómeros de entrecruzamiento contiene un promedio de 3 radicales insaturados. En un aspecto adicional, la mezcla de monómeros de entrecruzamiento contiene un promedio de 3,5 radicales insaturados.

40 En una realización de la invención, el componente de monómero de entrecruzamiento se puede utilizar en una cantidad que oscila 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, basándose en el peso seco del polímero no iónico, anfífilo de la invención.

En otra realización de la invención, el componente de monómero de entrecruzamiento contiene un promedio de 3 radicales insaturados y se puede utilizar en una cantidad que oscila de 0,01 a 0,3 partes% 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 otro aspecto adicional, y de 0,1 a 0,15% en peso en otro aspecto, basándose en el peso total del polímero no iónico, anfífilo de la invención.

En un aspecto, el monómero de entrecruzamiento se selecciona entre tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato trimetiloetano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano, trialileter de pentaeritrol y polialiléteres de sacarosa que tienen 3 grupos alilo por molécula.

Síntesis de polímero anfífilo

El polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, de la presente invención se puede preparar utilizando técnicas de polimerización en emulsión de radicales libres convencionales. Los procedimientos de polimerización se llevan a cabo en ausencia de oxígeno en una atmósfera inerte tal como nitrógeno. La polimerización puede llevarse a cabo en un sistema disolvente adecuado tal como agua. Se pueden emplear cantidades mínimas de un disolvente hidrocarbonado, disolvente orgánico, así como mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización se inician mediante cualquier medio que se traduzca en la generación de un radical libre adecuado. Se pueden utilizar radicales derivados térmicamente, en los que se genera la especie de radical a partir de disociación térmica, homolítica de peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, peroxiésteres, peróxido de hidrógeno y compuestos azoicos. Los iniciadores pueden ser solubles en agua o insolubles 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, basándose en el peso total del polímero seco.

Los iniciadores solubles en agua de radicales libres ilustrativos 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 azoicos solubles en agua, tales como compuestos de 2,2'-azobis(terc-alquilo) que tienen un sustituyente que se solubiliza en agua en el grupo alquilo. Los compuestos solubles en aceite de radicales libres ilustrativos incluyen, pero no se limitan a 2,2'-azobisisobutironitrilo, y similares. Los peróxidos y perácidos pueden ser activados opcionalmente con agentes reductores, tales como bisulfito de sodio, formaldehído de sodio, o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina, y similares.

En un aspecto, los catalizadores de polimerización azoicos incluyen los iniciadores de polimerización de radicales libres Vazo[®], disponibles de DuPont, como Vazo[®]44 (2,2'-azobis(2-(4,5-dihidroimidazolilo)propano), Vazo[®]56 (2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)), Vazo[®]67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)), y Vazo[®]68 (4,4'-azobis(ácido 4-cianoalélico)).

Opcionalmente, se puede emplear el uso de sistemas iniciadores redox conocidos como iniciadores de la 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 peroxodisulfúrico, típicamente, se utilizan a un nivel de 0,01% a 3,0% en peso, basándose en el peso seco de polímero. Los reductores adecuados incluyen, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos de ácidos que contienen azufre, tales como sulfito, bisulfito, tiosulfato, hidrosulfito, sulfuro, hidrosulfuro o ditionito de sodio, ácido formadinosulfínico, 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 se utilizan sales de los ácidos anteriores típicamente a un nivel de 0,01% a 3,0% en peso, basándose en el peso seco de polímero. En un aspecto, se pueden utilizar combinaciones de peroxodisulfatos con bisulfitos de metal alcalino o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y bisulfito de amonio. En otro aspecto, se pueden utilizar combinaciones de compuestos que contienen peróxido de hidrógeno (hidroperóxido de t-butilo) como oxidante con ascórbico o ácido eritórbico como reductor. La razón de compuesto que contiene peróxido de reductor está dentro del intervalo de 30:1 a 0,05:1.

En los procedimientos de polimerización en emulsión puede ser ventajoso estabilizar las gotitas o partículas de monómero/polímero por medio agentes auxiliares tensioactivos. Típicamente, estos son emulsionantes o coloides protectores. Los emulsionantes utilizados pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. Los ejemplos de emulsionantes aniónicos son ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de alquilfenoles y etersulfatos de alcoholes grasos. Los ejemplos de los emulsionantes no

iónicos utilizables son etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcoholes primarios, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de alcanolamida, etoxilatos de aminas grasas, copolímeros en bloque de OE/OP y alquilpoliglucósidos. Los ejemplos de los emulsionantes catiónicos y anfóteros utilizados son alcoxilatos de aminas cuaternizadas, alquilbetainas, alquilamidobetainas y sulfobetainas.

5 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) parcialmente hidrolizado, poli(éter vinílico), 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 a concentraciones de 0,05 a 20% en peso, basándose en el peso de los monómeros totales.

15 La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan 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 alquilmercaptanos C_1-C_{18} , tales como de terc-butilmercaptano, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, hexadecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, octadecilmercaptano; mercaptoalcoholes, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol; ácidos mercaptocarboxílicos, tales como el ácido tioglicólico y ácido 3-mercaptopropiónico; ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos, tales como tioglicolato de butilo, tioglicolato de isooctilo, tioglicolato de dodecilo, 3-mercaptopropionato de isooctilo, y 3-mercaptopropionato de butilo; tioésteres; disulfuros de alquilo C_1-C_{18} ; arildisulfuros; tioles polifuncionales tales como trimetilolpropano-tris-(3-mercaptopropionato), tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetra(tioglicolato) de pentaeritritol, tetra(tiolactato) de pentaeritritol, hexa-(tioglicolato) de dipentaeritritol, y similares; fosfitos e hipofosfitos; aldehídos C_1-C_4 , 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; y agentes de transferencia de cadena catalíticos, tales como, por ejemplo, complejos de cobalto (p. ej., quelatos de cobalto (II)).

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

35 Procedimiento de Emulsión

En un aspecto ilustrativo de la invención, el polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado se polimeriza a través de un procedimiento de emulsión. El procedimiento de emulsión se puede llevar a cabo en un solo reactor o en múltiples reactores como es bien conocido en la técnica. Los monómeros se pueden añadir en forma de una mezcla por lotes o cada monómero se puede dosificar al reactor en un procedimiento por etapas. Una mezcla típica en la polimerización en emulsión comprende agua, uno o varios monómeros, un iniciador (normalmente soluble en agua) y un emulsionante. Los monómeros se pueden polimerizar en emulsión en un procedimiento de polimerización de una sola etapa, de dos etapas o de múltiples etapas de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica de polimerización en emulsión. En un procedimiento de polimerización de dos etapas, se añaden los monómeros de la primera etapa 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 utiliza el disolvente orgánico es de menos de 5% en peso del medio acuoso. Los ejemplos adecuados de los disolventes orgánicos miscibles con agua incluyen, sin limitación, ésteres, éteres de alquilenglicol, ésteres de alquilenglicoleter, alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, y similares.

50 Para facilitar la emulsificación de la mezcla de monómero, 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 en peso activa) que oscila 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, basándose en el 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 que oscila de 0,01% a 3% en peso basándose en el peso total de monómero. La polimerización puede llevarse a cabo en un medio acuoso o alcohólico acuoso. Los tensioactivos para facilitar la polimerización en emulsión incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros, y catiónicos, así como mezclas de los mismos. Más comúnmente, se pueden utilizar 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 alquilsulfatos (C_6-C_{18}), alquiletersulfatos (C_6-C_{18}) (p. ej., laurilsulfato de sodio y lauret sulfato de sodio), sales de amino y de metales alcalinos de ácido dodecilbencenosulfónico, tales como

dodecibencenosulfonato de sodio y dodecibencenosulfonato de dimetiletanolamina, alquil(C₆-C₁₆)fenoxibencenosulfonato de sodio, alquilo(C₆-C₁₆)fenoxibencenosulfonato de disodio, dialquil(C₆-C₁₆)fenoxibenceno sulfonato de disodio, lauret-3-sulfosuccinato de disodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, di-sec-butil-naftalenosulfonato de sodio, dodecildifeniletersulfonato de disodio, n-octadecil-sulfosuccinato de disodio, ésteres fosfato de etoxilatos de alcoholes 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 miristílico, 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 alquifenoles, tales como etoxilatos de octilfenol; y copolímeros en bloque de polioxietileno polioxipropileno, y similares. Los etoxilatos de alcoholes grasos adicionales adecuado 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 bloques 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 oscilar entre 2 y por encima en un aspecto, y de 2 a 150, en otro aspecto.

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

En una realización de la invención, el coloide protector o emulsionante auxiliar se selecciona a partir de poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis que oscila 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 bajo atmósfera inerte a una solución de tensioactivo emulsionante (p. ej., tensioactivo aniónico) en agua. Se pueden añadir coadyuvantes de procesamiento opcionales según se desee (p. ej., coloides protectores, emulsionante o emulsionantes 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 bajo atmósfera inerte una cantidad deseada de agua y agente tensioactivo aniónico adicional y coadyuvantes de procesamiento opcionales. El contenido del segundo reactor se calienta agitando la mezcla. Después de que el contenido del segundo reactor alcanza una temperatura en el intervalo de 55 a 98°C, se inyecta un iniciador de radicales libres a la solución acuosa de tensioactivo así formada en el segundo reactor, y la emulsión de monómeros del primer reactor se dosifica gradualmente al segundo reactor durante un periodo que oscila típicamente de aproximadamente una media aproximadamente cuatro horas. La temperatura de reacción se controla en el intervalo de 45 a 95°C. Después de completarse la adición de monómero, se puede añadir opcionalmente una cantidad adicional de iniciador de radicales libres al segundo reactor, y la mezcla de reacción resultante se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 45 a 95°C a lo largo de un periodo de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización para obtener la emulsión de polímero.

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan a partir 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 (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 70% en peso de al menos un acrilato de alquilo C1-C12, de 5 a 40% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C1-C10 (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

En otro aspecto, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan a partir de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de metacrilato de hidroxietilo, de 15 a 35% en peso de acrilato de etilo, de 5 a 25% en peso acrilato de butilo, de 10 a 25% en peso de un éster de vinilo de un ácido carboxílico C₁-C₅ seleccionado entre 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 de entrecruzamiento que tiene un promedio de al menos 3 grupos insaturados entrecruzables (basándose en el peso seco del polímero).

En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan a partir de un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 30 a 60% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C1-C4 (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), 15 a 70% en peso de al menos un acrilato de alquilo C1-C12 (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 semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

5 En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados, de la invención se seleccionan a partir 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 (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 60% en peso de al menos un acrilato de alquilo C1-C12 (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 semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

10 En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados, de la invención se seleccionan a partir 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 (p. ej., 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 semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso en seco del polímero).

15 En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan a partir 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 semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01-1% en peso al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso del polímero seco).

20 Fluidos con tensión de fluencia

25 En un aspecto ilustrativo de la invención, el fluido con tensión de fluencia de la invención comprende: i) al menos uno o varios polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados descritos anteriormente; ii) al menos un tensioactivo seleccionado entre al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo catiónico, al menos un tensioactivo anfótero, al menos un tensioactivo no iónico, y combinaciones de los mismos; y iii) agua.

30 En otro aspecto ilustrativo de la invención, el fluido con tensión de fluencia de la invención comprende: i) al menos uno o varios polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados descritos anteriormente; ii) al menos un tensioactivo aniónico; y iii) agua.

35 En otro aspecto ilustrativo de la invención, el fluido con tensión de fluencia de la invención comprende: i) al menos uno o varios polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados descritos anteriormente; ii) al menos un tensioactivo aniónico y al menos un agente tensioactivo anfótero; y iii) agua.

40 Sorprendentemente, los presentes polímeros anfífilos pueden ser activados por un agente tensioactivo para proporcionar un fluido con tensión de fluencia estable con propiedades reológicas y estéticas deseables con capacidad para suspender partículas y materiales insolubles en un medio acuoso durante períodos indefinidos de tiempo independiente del pH. El valor de la tensión de fluencia, el módulo de elasticidad y claridad óptica son sustancialmente independientes del pH en las composiciones en las que se incluyen. El fluido con tensión de fluencia de la invención es útil en el intervalo de pH de 2 a 14 en un aspecto, de 3 al 11 en otro aspecto, y de 4 a 9 en un aspecto adicional. A diferencia de los polímeros entrecruzados que responden al pH (sensibles a ácidos o bases) que requieren neutralización con un ácido o una base para conferir un perfil reológico deseado, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de los perfiles reológicos de la invención son sustancialmente independiente del pH. Por sustancialmente independiente del pH se entiende que el fluido con tensión de fluencia dentro del cual se incluye el polímero de la invención confiere un perfil reológico deseado (p. ej., una tensión de fluencia 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 2 Pa en un aspecto adicional) a través de un amplio intervalo de pH (p. ej., de 2 a 14) en donde la desviación típica en los valores de tensión de fluencia en todo el intervalo de pH es menor de 1 Pa en un aspecto, menos de 0,5 Pa, en otro aspecto, y menos de 0,25 Pa en un aspecto adicional de la invención.

50 En un aspecto ilustrativo de la invención, el fluido con tensión de fluencia comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico opcional, y agua.

55 En otro aspecto ilustrativo, la tensión de fluencia del fluido comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional, y agua.

60 En otro aspecto ilustrativo más, la tensión de fluencia del fluido comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo aniónico etoxilado, un tensioactivo no iónico opcional, y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es 2.

En un aspecto ilustrativo adicional, la tensión de fluencia del fluido comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo aniónico etoxilado, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional, y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es 2.

5 En un aspecto ilustrativo más, la tensión de fluencia del fluido comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, un tensioactivo no iónico opcional, y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es 2.

10 En otro aspecto ilustrativo, el fluido con tensión de fluencia comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo no etoxilado aniónico, al menos un tensioactivo etoxilado aniónico, al menos un agente tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional, y agua. En un aspecto, el grado medio de etoxilación en el tensioactivo aniónico puede variar de 1 a 3. En otro aspecto, el grado medio de etoxilación es 2.

15 La cantidad de polímero anfífilo utilizado en la formulación del fluido con tensión de fluencia de la invención oscila de 0,5 a 5% en peso de sólidos poliméricos (100% de polímero activo) basándose en el peso de la composición total. En otro aspecto, la cantidad de polímero anfífilo utilizada en la formulación oscila de 0,75% en peso a 3,5% en peso. En otro aspecto más, la cantidad de polímero anfífilo empleada en el fluido con tensión de fluencia oscila de 1 a 3% en peso. En un aspecto adicional, la cantidad de polímero anfífilo empleada en el fluido con tensión de fluencia oscila de 1,5% en peso a 2,75% en peso. En un aspecto adicional, la cantidad de polímero anfífilo utilizada en el fluido con tensión de fluencia oscila de 2 a 2,5% en peso. El polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado utilizado en la formulación de los fluidos con tensión de fluencia de la invención es un polímero en emulsión.

25 Los agentes tensioactivos utilizados para formular los fluidos con tensión de fluencia de la invención se pueden seleccionar entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, y sus mezclas.

30 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 alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alquilsulfonatos, alcarilsulfonatos, α -olefina-sulfonatos, alquilamidossulfonatos, alcarilpolietersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilmonogliceriletersulfatos, alquilmonogliceridosulfatos, alquilmonogliceridosulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamidossulfosuccinatos; alquilsulfoacetatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alquilamidoetercarboxilatos, N-alquilaminoácidos, N-acilaminoácidos, alquilpéptidos, N-acilotauratos, alquilisetonatos, sales carboxilato en donde el grupo acilo deriva de ácidos grasos; y las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreo, amonio, amina, y trietanolamina de los mismos.

45 En un aspecto, se selecciona la fracción de cationes de las sales anteriores entre sales de sodio, potasio, magnesio, amonio, mono-, di- y trietanolamina, y mono-, di-, y tri-isopropilamina. Los grupos alquilo y acilo de los tensioactivos anteriores contienen de 6 a 24 átomos de carbono en un aspecto, de 8 a 22 átomos de carbono en otro aspecto y de 12 a 18 átomos de carbono en 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/u 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.

50 Los ejemplos de los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a las sales de sodio, potasio, litio, magnesio, y sales de amonio de lauret sulfato, tridecet sulfato, miret sulfato, C₁₂-C₁₃ paret sulfato, C₁₂-C₁₄ paret sulfato, y C₁₂-C₁₅ paret sulfato, etoxilado con 1, 2, 3, 4 o 5 moles de óxido de etileno; lauril sulfato, coco sulfato, tridecil sulfato, miristil sulfato, cetil sulfato, cetearil sulfato, estearil sulfato, oleil sulfato, y sebo sulfato de sodio, potasio, litio, magnesio, amonio y trietanolamina, lauril sulfosuccinato de disodio, lauret sulfosuccinato de disodio, cocoil isetonato de sodio, olefina(C₁₂-C₁₄)sulfonato de sodio, lauret-6 carboxilato de sodio, metil cocoil taurato de sodio, cocoil glicinato de sodio, miristil sarcosinato de sodio, dodecibenceno sulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, cocoil glutamato de sodio, miristoil glutamato potasio, monolauril fosfato 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 aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono.

60 Los tensioactivos catiónicos pueden ser cualquiera de los tensioactivos catiónicos conocidos o previamente utilizados 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, supra, y Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., Vol. 23, págs. 478-541. Las clases adecuadas de agentes tensioactivos catiónicos incluyen, pero no se limitan a alquil aminas, alquil imidazolin, aminas etoxiladas, compuestos cuaternarios, y ésteres cuaternizados. Además, los óxidos de alquilaminas pueden funcionar como un tensioactivo catiónico a un pH bajo.

Los tensioactivos de alquilamina pueden ser sales de alquil(C₁₂-C₂₂)aminas grasas primarias, secundarias y terciarias, sustituidas o no sustituidas, y sustancias referidas a veces como "amidoaminas". Los ejemplos no limitantes de alquilaminas y sales de las mismas incluyen dimetil cocamina, dimetil palmitamina, dioctilamina, dimetil estearamina, dimetil sojamina, sojamina, miristil amina, tridecil amina, etil estearilamina, N-sebopropano diamina, estearilamina etoxilada, dihidroxietil estearilamina, araquidilbehenilamina, dimetil lauramina, hidrocloreto de estearilamina, cloruro de sojamina, formiato de estearilamina, dicloruro de N-sebopropano diamina, y amodimeticona.

Los ejemplos no limitantes de amidoaminas y sales de las mismas incluyen estearamidopropil dimetilamina, citrato de estearamidopropil dimetilamina, palmitamidopropil dietilamina, y lactato de cocamidopropil dimetilamina.

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

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

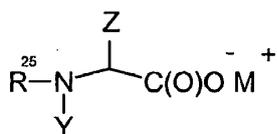
Entre los compuestos de amonio cuaternario útiles como tensioactivos catiónicos, algunos corresponden a la fórmula general: (R²⁰R²¹R²²R²³N⁺) E⁻, En donde R²⁰, R²¹, R²² y R²³ se seleccionan independientemente entre un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo aromático, alcoxi, polioxialqueno, alquilamido, hidroxialquilo, arilo o alquilarilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono en la cadena alquímica; y E⁻ es un anión formador de sal tal como los seleccionados entre 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, por ejemplo, los de 12 carbonos, o superiores, pueden ser saturados o insaturados. En un aspecto, los grupos arilo se seleccionan entre fenilo y bencilo.

Los tensioactivos de amonio cuaternario ilustrativos incluyen, pero no se limitan a cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de dicetil dimetil amonio, cloruro de dihexadecil dimetil amonio, cloruro de estearil dimetil bencil amonio, cloruro de dioctadecil dimetil amonio, cloruro de dieicosil dimetil amonio, cloruro de didocosil dimetil amonio, cloruro de dihexadecil dimetil amonio, acetato de dihexadecil dimetil amonio, cloruro de behenil trimetil amonio, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio, y cloruro de di(cocoalquil) dimetil amonio, cloruro de disebodimetil amonio, cloruro de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, acetato de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, metilsulfato de disebo dimetil amonio, fosfato de disebo dipropil amonio, y nitrato de disebo dimetil amonio.

A pH bajo, los óxidos de amina se pueden protonar y se comportan de manera similar a las N-alquil aminas. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, óxido de dimetil-dodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietil)amina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido de di(2-hidroxietil)tetradecilamina, óxido de dimetilhexadecilamina, óxido de behenamina, óxido de cocamina, óxido de deciltetradecilamina, óxido de dihidroxietilalcoxi(C₁₂-C₁₅)propilamina, óxido de dihidroxietil cocamina, óxido de dihidroxietil lauramina, óxido de dihidroxietil estearamina, óxido de dihidroxietil amina de sebo, óxido de amina de semilla de palma hidrogenado, óxido de amina de sebo hidrogenado, óxido de hidroxietil hidroxipropil alcoxi(C₁₂-C₁₅)propilamina, 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 dimetil lauramina, óxido de trifosfonometilamina de potasio, óxido de sojamidopropilamina, óxido de cocamidopropilamina, óxido de estearamina, óxido de amina de sebo, y mezclas de los mismos.

También se pretende que el término "tensioactivo anfótero" según se utiliza en la presente memoria, abarque tensioactivos zwitteriónicos, que son bien conocidos por los formuladores expertos en la técnica como un subconjunto de los tensioactivos anfóteros. Los ejemplos no limitantes de los tensioactivos anfóteros se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, supra, y McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, supra. Los ejemplos adecuados incluyen pero no se limitan a los aminoácidos (p. ej., N-alquilaminoácidos y N-acilaminoácidos), betaínas, sultaínas, y alquilanfocarboxilatos.

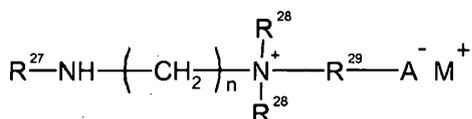
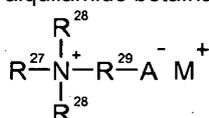
Los tensioactivos basados aminoácidos adecuados en la práctica de la presente invención incluyen los tensioactivos representados por la fórmula:



5 en donde R²⁵ representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado que tiene 10 a 22 átomos de carbono o un grupo acilo que contiene un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado que tiene 9 a 22 átomos de carbono, Y es hidrógeno o metilo, Z se selecciona entre hidrógeno, -CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₄OH, -CH₂OH, -CH(OH)CH₃, -(CH₂)₄NH₂, -(CH₂)₃NHC(NH)NH₂, -CH₂C(O)O⁻M⁺, -(CH₂)₂C(O)O⁻M⁺. M es un catión formador de sal. En un aspecto, R²⁵ representa un radical seleccionado entre un grupo alquilo C₁₀ a C₂₂ lineal o ramificado, un grupo alquenilo C₁₀ a C₂₂ lineal o ramificado, un grupo acilo representado por R²⁶C(O)-, en donde R²⁶ se selecciona entre un grupo alquilo C₉ a C₂₂ lineal o ramificado, un grupo alquenilo C₉ a C₂₂ lineal o ramificado. En un aspecto, M⁺ es un catión seleccionado entre sodio, potasio, amonio, y trietanolamina (TEA).

15 Los tensioactivos de aminoácidos 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. Los tensioactivos de N-acilaminoácidos representativos son, pero no se limitan a las sales mono- y di-carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de ácido glutámico N-acilado, por ejemplo, cocoil glutamato de sodio, lauroil glutamato de sodio, miristoil glutamato de sodio, palmitoil glutamato de sodio, estearoil glutamato de sodio, cocoil glutamato de disodio, estearoil glutamato de disodio, cocoil glutamato de potasio, lauroil glutamato de potasio, y miristoil glutamato potasio; las sales carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de alanina N-acilada, por ejemplo, cocoil alaninato de sodio, y lauroil alaninato de TEA; las sales de carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de glicina N-acilada, por ejemplo, cocoil glicinato de sodio, y cocoil glicinato de potasio; las sales de carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de sarcosina N-acilada, por ejemplo, lauroil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, oleoil sarcosinato de sodio, y lauroil sarcosinato de amonio; y mezclas de los tensioactivos anteriores.

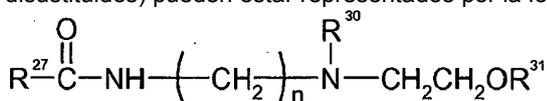
25 Las betaínas y sultaínas útiles en la presente invención se seleccionan entre alquil betaínas, alquilamino betaínas, alquilamido betaínas y, así como las correspondientes sulfobetaínas (sultaínas) representadas por las fórmulas:



30 en donde R²⁷ es un grupo alquilo o alquenilo C₇-C₂₂, cada R²⁸ independientemente 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 alquenilo C₁₁-C₁₈. En un aspecto, R²⁸ es metilo. En un aspecto, R²⁹ es metileno, etileno o hidroxipropileno. En un aspecto, n es 3. En un aspecto adicional, M se selecciona entre sodio, potasio, magnesio, amonio y cationes mono-, di- y trietanolamina.

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

40 Los alquilanfocarboxilatos tales como los alquilanfocetatos y alquilanfopropionatos (carboxilatos mono- y disustituidos) pueden estar representados por la fórmula:



45 en donde R²⁷C es un grupo alquilo o alquenilo C₇-C₂₂, R³⁰ es -CH₂ARRULLO⁻METRO⁺, -CH₂CH₂ARRULLO⁻METRO⁺, O-CH₂CH(OH)CH₂ARRULLO⁻METRO⁺, R³¹ es hidrógeno o -CH₂ARRULLO⁻METRO⁺ y M es un catión seleccionado de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y trietanolamina.

Los alquilanfocarboxilatos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, cocoanfocetato de sodio, lauroanfocetato de sodio, capriolfanfocetato de sodio, cocoanfodiacetato de disodio, lauroanfodiacetato de disodio, capriolfanfodiacetate de disodio, capriolfanfodiacetato de disodio, cocoanfodipropionato de disodio, lauroanfodipropionato de disodio, capriolfanfodipropionato de disodio, y capriolfanfodipropionato de disodio.

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, supra; y McCutcheon's, *Functional Materials*, North American, supra. Los ejemplos adicionales de tensioactivos no iónicos se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.285.841, de Barrat et al., y la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.284.532, de Leikhim et al. Los tensioactivos no iónicos tienen típicamente una porción hidrófoba, tal como un grupo alquilo de cadena larga o un grupo arilo alquilado, y una porción hidrófila que contiene varios grados de etoxilación y/o propoxilación (p. ej., de 1 a 50) radicales 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, polietilenglicoléteres de metil glucosa, polietilenglicoléteres de sorbitol, copolímeros en bloques de óxido de etileno -óxido de propileno, ésteres etoxilados de ácidos grasos, productos de condensación de óxido de etileno con aminas o amidas de cadena larga, productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes, y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquilpolisacáridos, etoxilatos de alcoholes, copolímeros en bloques, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de ceto/alcohol olefílico, etoxilatos de alcohol cetearílico, etoxilatos de alcohol decílico, etoxilatos de dinonilfenol, etoxilatos de dodecilfenol, etoxilatos protegidos terminalmente, derivados de eteramina, alcanolamidas etoxiladas, ésteres de etilenglicol, alcanolamidas de ácidos grasos, alcoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alcohol laurílico, etoxilatos de alcoholes mono-ramificados, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de oleilamina, alcoxilatos de copolímeros al azar, etoxilatos de ésteres de sorbitán, etoxilatos de ácido esteárico, etoxilatos de estearilamina, etoxilatos de ácidos grasos de aceite de sebo, etoxilatos de amina de sebo, etoxilatos de tridecanol, dioles acetilénicos, polioxietilensorbitoles, y sus mezclas. Varios ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metilglucet-10, PEG-20diestearato metil glucosa, PEG-20sesquiestearato de metil glucosa, cetet-8, cetet-12, dodoxinol-12, lauret-15, PEG-20aceite de ricino, polisorbato 20, estearat-20, polioxietileno-10ceteleter, polioxietileno-10estearileter, polioxietileno-20ceteleter, polioxietileno-10oleileter, polioxietileno-20oleileter, un nonilfenol etoxilado, octilfenol etoxilado, dodecilfenol etoxilado, o alcohol graso (C₆-C₂₂) etoxilado, incluyendo de 3 a 20 radicales de óxido de etileno, polioxietileno-20isohehexadecileter, polioxietileno-23laurato de glicerol, polioxietileno-20 estearato de glicerilo, PPG-10 éter de metilglucosa, PPG-20 éter de metilglucosa, monoésteres de polioxietileno-20 sorbitan, polioxietileno-80 aceite de ricino, polioxietileno-15 tridecil eter, polioxietileno-6 tridecil eter, lauret-2, lauret-3, lauret-4, PEG-3 aceite de ricino, dioleato de PEG 600, dioleato de PEG 400, poloxámeros tales como poloxámero 188, polisorbato 21, polisorbato 40, polisorbato 60, polisorbato 61, polisorbato 65, polisorbato 80, polisorbato 81, polisorbato 85, caprilato de sorbitán, cocoato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, dioleato de sorbitán, diestearato de sorbitán, éster de ácido graso de sorbitán, isoestearato de sorbitán, laurato de sorbitán, oleato de sorbitán, palmitato de sorbitán, sesquisoestearato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, sesquiestearato de sorbitán, estearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de sorbitán, undecilenato de sorbitán, o mezclas de los mismos.

También se pueden emplear tensioactivos no iónicos de alquil glucósido 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 los Estados Unidos Núms. 5.527.892 y 5.770.543 describen alquilglucósidos 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 de Cognis Corporation, de Ambler, Pennsylvania.

En otro aspecto, los tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a, metilglucósidos alcoxilados tales como, por ejemplo, metilglucet-10, metilglucet-20, PPG-10 éter de metilglucosa, y PPG-20 éter de metilglucosa, disponible de Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucam®E10, Glucam®E20, Glucam®P10, y Glucam®P20, respectivamente; y también son adecuados metilglucósidos alcoxilados modificados de forma hidrófoba, tales como PEG 120 dioleato de metil glucosa, PEG-120 trioleato metil glucosa, y PEG-20 sesquiestearato de metil glucosa, disponible de Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucamate®CE-120, Glucamate™ LT, y Glucamate™ SSE-20, respectivamente. Otros metilglucósidos alcoxilados modificados de forma hidrófoba ilustrativos se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 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) utilizada en la formulación del fluido con tensión de fluencia de la invención oscila de 1 a 30% en peso basándose en el peso de la composición total del líquido con tensión de fluencia. 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 del al menos un tensioactivo empleado en el fluido con tensión de fluencia oscila de 5 a 22% en peso. En un aspecto adicional, la cantidad del al menos un tensioactivo utilizado oscila de 6 a 20% en peso. En un aspecto adicional más, la cantidad de al menos un tensioactivo es 10, 12, 14, 16, y 18% en peso basándose en el peso total del fluido con tensión de fluencia.

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

En una realización, el valor de la tensión de fluencia del fluido es de al menos 0,1 Pa, en un aspecto, 0,5 Pa en un aspecto, al menos 1 Pa en otro aspecto y al menos 1,5 Pa en un aspecto adicional. En otra realización, la tensión de fluencia del fluido oscila de 0,1 a 20 Pa en un aspecto, de 0,5 Pa a 10 Pa en otro aspecto, de 1 a 3 Pa en un aspecto adicional, y de 1,5 a 3,5 en otro aspecto adicional .

Opcionalmente, los fluidos con tensión de fluencia 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 alcalinotérreos 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 de electrolito utilizada 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, basándose en el peso de la composición total.

El fluido con tensión de fluencia debe ser fácilmente vertible con un índice de pseudoplasticidad de menos de 0,5 a velocidades de cizallamiento entre 0,1 y 1 segundo recíproco, y una transmisión óptica de al menos 10%. El fluido con tensión de fluencia de la invención se puede utilizar combinado con un modificador de la reología (espesante) para mejorar el valor de fluencia de un líquido espesado. En un aspecto, el fluido con tensión de fluencia de la invención se puede combinar con un modificador de la reología no iónico, cuyo modificador de la reología cuando se utiliza por sí solo no tiene un valor de tensión de fluencia suficiente. Cualquier modificador de la reología es adecuado, siempre y cuando sea soluble en agua, estable y no contenga grupos iónicos o ionizables. Los modificadores de la reología adecuados incluyen, pero no se limitan a gomas naturales (p. ej., gomas de poligalactomanano seleccionadas entre fenogreco, casia, algarroba, tara y guar), celulosa modificada (p. ej., etilhexilcelulosa (EHEC), hidroxibutilmetilcelulosa (HBMC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y cetilhidroxietilcelulosa); y sus mezclas metilcelulosa, polietilenglicoles (p. ej., PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), poli(alcohol vinílico), poli(acrilamidas (homopolímeros y copolímeros), y uretanos etoxilados modificados de forma hidrófoba (HEUR). El modificador de reología se puede utilizar en una cantidad que oscila de 0,5 a 25% en peso en un aspecto, de 1 a 15% en peso en otro aspecto, y de 2 a 10% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso del peso total de la composición.

Los fluidos con tensión de fluencia de la invención se pueden utilizar en cualquier aplicación que requiera propiedades de tensión de fluencia. Los fluidos con tensión de fluencia se pueden utilizar solos o combinados con otros fluidos para mejorar los valores de su tensión de fluencia.

En una realización, los fluidos con tensión de fluencia de la invención pueden ser utilizados para suspender materiales particulados y gotitas insolubles dentro de una composición acuosa. Tales fluidos son útiles en el sector del petróleo y el gas, el cuidado personal y las industrias para el cuidado del hogar.

En la industria del petróleo y gas, los fluidos con tensión de fluencia de la invención se pueden utilizar para mejorar el valor de la tensión de fluencia de los fluidos de perforación y de fractura hidráulica, y se pueden emplear para suspender lodos de perforación y agentes de apuntalamiento de la fractura, tales como, por ejemplo, arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, cuentas de poliestireno, y similares.

En la industria del cuidado personal, los fluidos con tensión de fluencia de la invención pueden ser utilizados para mejorar las propiedades de tensión de fluencia de las composiciones detergentes, composiciones para el cuidado del cabello y la piel, así como cosméticos, y pueden ser utilizados para suspender siliconas insolubles, opacificantes y agentes perlescentes (p. ej., mica, mica recubierta), pigmentos, exfoliantes, agentes anticaspa, arcilla, arcilla

hinchable, laponita, burbujas de gas, liposomas, microesponjas, cuentas cosméticas, microcápsulas cosméticas y escamas. Los fluidos con tensión de fluencia 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.

5 Las composiciones estables mantienen una reología uniforme, agradable, con buenas propiedades de pseudoplasticidad sin aumentos o disminuciones significativos de la viscosidad, sin separación de fases, por ejemplo, sedimentación o formación nata (ascenso a la superficie), o pérdida de claridad durante periodos prolongados de tiempo, tal como durante al menos un mes a 45°C.

10 Los componentes de cuentas ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, cuentas de agar, cuentas de alginato, cuentas de jojoba, cuentas de gelatina, cuentas de Styrofoam™, poliacrilato, polimetacrilato de metilo (PMMA), cuentas de polietileno, Unospheres™ y cuentas cosméticas Nipearlis™ (Induchem USA, Inc., Nueva York, Nueva York), microcápsulas Lipocapsule™, Liposphere™ y Lipopearl™ (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH), y escamas de entrega dérmica Confeti II™ (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY). Las cuentas se pueden utilizar como materiales estéticos o se pueden utilizar para encapsular agentes beneficiosos para protegerlos de los efectos del deterioro del medio ambiente o para la entrega, la liberación y el rendimiento óptimos en el producto final.

15 En un aspecto, las cuentas cosméticas oscilan en tamaño de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 mm. En otro aspecto, la diferencia en la gravedad específica de la cuenta y el agua es de entre aproximadamente +/- 0,01 y 0,5, en un aspecto, y de aproximadamente +/- 0,2 a 0,3 g/ml en otro aspecto.

20 En un aspecto, las microcápsulas oscilan en tamaño de 0,5 a 300 µm. En otro aspecto, la diferencia en la gravedad específica entre las microcápsulas y el agua es de +/- 0,01 a 0,5. Los ejemplos no limitantes de las cuentas de microcápsulas se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 7.786.027.

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

30 Si bien los intervalos en peso solapantes para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar contenidos en los fluidos con tensión de fluencia de la invención se han expresado para realizaciones y aspectos de la invención seleccionados, debería ser fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente en las composiciones será seleccionada a partir de su intervalo descrito de tal manera que la cantidad de cada componente se ajuste de modo que la suma de todos los componentes en la composición totalizará 100 por ciento en peso. Las cantidades empleadas variarán con el propósito y carácter del producto deseado y pueden ser determinadas fácilmente por un experto en la técnica de la formulación y a partir de la bibliografía.

35 Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que tienen meramente propósito ilustrativo. Salvo que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se proporcionan en peso.

40 En los ejemplos se utilizan las siguientes abreviaturas y nombres comerciales.

Abreviaturas

AA	Ácido Acrílico
AMD	Acrilamida
Monómero AMPS®	2-Acrilamido-2-Metilpropanosulfónico, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
AN	Acilonitrilo
APE	Alilpentaeritritol
n-BA	Acrilato de n-Butilo
BDGMA	Metacrilato de Butildiglicol
BEM	Sipomer® Metacrilato de Behenilo Etoxilado (25), Rhodia
i-BMA	Metacrilato de iso-butilo
s-BMA	Metacrilato de sec-butilo
Chembetaine™ CAD	Cocamidopropilbetaína (tensoactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (activo en 35%)

ES 2 556 041 T3

CSEM	Visiomer® C18 PEG 1105 MA W Polietilenglicol (25) Metacrilato de Cetearilo, Evonik Röhm GmbH
CYCLO	Ciclohexano
Celvol® 502 PVA	poli(alcohol vinílico) (% de hidrólisis = 87-89%), Celanese Corporation
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 Lauroxi Polietilenglicol, NOF Corporación
LMA	Metacrilato de Laurilo
MA	Acrilato de Metilo
MAA	Ácido Metacrílico
MA EO/PO-300	Blemmer® 50PEP-300 Metacrilato de Polietilenglicol (3,5) Polipropilenglicol (2,5), NOF Corporación
MA EO/PO-800	Blemmer® 55PET-800 Metacrilato de Polietilenglicol (10) Polipropilenglicol (5), NOF Corporación
MAMD	Metacrilamida
MMA	Metacrilato de metilo
MPEG 350	Bisomer® 350 MA Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (8), GEO Specialty Chemicals
MPEG 400	Blemmer® PME-400 Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (9), NOF Corporación
MPEG S10 W	Bisomer® S10 W Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (23), GEO Specialty Chemicals
NPEA-1300	Blemmer® ANE-1300, Acrilato de Nonilfenoxi Polietilenglicol (30), NOF Corporación
OEO/POMA	Blemmer® 50POEP-800B Metacrilato de Octoxi Polietilenglicol (8) Polipropilenglicol (6), NOF Corporation (hidrófobo = 2-etilhexilo)
PEA	Blemmer® AAE-300 Acrilato de Fenoxi Polietilenglicol (5,5), NOF Corporación
PEO/POMA	Blemmer® 43PAPE-600B Metacrilato de Fenoxi Polietilenglicol (6) Polipropilenglicol (6), NOF Corporación
SEM-400	Blemmer® PSE-400 Metacrilato de Estearoxi Polietilenglicol (9), NOF Corporación
SEM-1300	Blemmer® PSE-1300 Metacrilato de Estearoxi Polietilenglicol (30), NOF Corporación
SMA	Metacrilato de estearilo
STYSEM-25	Sipomer®, Metacrilato de ω-Triestirilfenil Polioxietileno (25))
Sulfochem™ ALS-K	Laurilsulfato de amonio (agente tensioactivo aniónico conservado con conservante Kathon® CG de Rohm and Haas Company), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (activo en 30%)
Sulfochem™ ES-2	Lauret Sulfato de Sodio - 2 moles de etoxilación (tensioactivo aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (activo en 26%)
Sulfochem™ SLS	Lauril Sulfato de Sodio (tensioactivo aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (activo en 30%)
Sulfochem™ TLS	Lauril Sulfato de TEA (tensioactivo aniónico) Lubrizol Advanced Materials, Inc. (activo en 40%)
TBHP	terc-butyl hidroperóxido de t-butilo
Virginia	Acetato de Vinilo

VA-10	Decanoato de Vinilo
VP	N-vinilpirrolidona
i-PAMD	iso-Propilacrilamida
MAMD	Metacrilamida

Ejemplo 1

5 Un polímero de emulsión polimerizado 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 entrecruzado con APE (0,08% en peso basándose en el peso del polímero seco) se sintetiza de la siguiente manera.

10 Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 16,67 gramos de Sulfochem™ tensioactivo SLS (de aquí en adelante SLS), 250 gramos de EA, 50 gramos de n-BA, 50 gramos de MMA, 0,57 gramos de APE al 70%, y 150 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbico en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de tensioactivo SLS, y a continuación se calienta a 60°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade el iniciador A al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 180 minutos. Después de la terminación de la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbico y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de ácido eritórbico y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de una 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 (mPa.s), y un tamaño de partícula de 209 nm.

Ejemplo 2

35 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 entrecruzado con APE (0,08% en peso basándose en el peso del polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

40 Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 175 gramos de EA, 100 gramos de n-BA, 0,57 gramos de APE al 70%, y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbico en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de SLS, y 25 gramos de poli(alcohol vinílico) (que tiene un peso molecular promedio de 13.000-23.000 Daltons e hidrolizado en 87 a 89% de Sigma-Aldrich Co.). El recipiente del reactor se calienta a 60°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade el iniciador A al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del agente reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 180 minutos. Después de la terminación de la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbico y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de ácido eritórbico y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de una 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), y un tamaño de partícula de 109 nm.

Ejemplo 3

Un polímero en 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 entrecruzado con APE (0,08% en peso basándose en el peso del polímero seco) se prepara por medio de un método similar al del Ejemplo 2, excepto que se utilizan 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), y un tamaño de partícula de 101 nm.

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 entrecruzado con APE (0,35% en peso basándose en el peso del polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Se prepara una premezcla de monómeros 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 prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% 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 recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de SLS, y a continuación se calienta a 60°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade el iniciador A al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción durante un periodo de 144 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B es proporcionado al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 180 minutos. Después de la terminación de la alimentación de la premezcla de monómeros, se dosifican 25 gramos de MMA al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 6 minutos. Después de la terminación de la alimentación del agente reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico y 0,1 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. 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 recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una 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 6 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 94 nm. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de un agente de entrecruzamiento (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 entrecruzado con APE (0,53% en peso basándose en el peso del polímero seco) se prepara mediante un método similar al Ejemplo 4 excepto que se utilizan 2,65 gramos de APE. La emulsión de polímero tiene 26,31% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 5 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 94 nm. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de agente de entrecruzamiento (APE).

Ejemplo 6 (comparativo)

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 ningún agente de entrecruzamiento se prepara mediante un método similar al del Ejemplo 2, excepto que no se utiliza ningún APE. La emulsión de polímero tiene 29,55% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 93 nm.

Ejemplo 7 (comparativo)

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 entrecruzado con APE (0,08% en peso basándose en el peso del polímero seco) es sintetizado por medio de un método similar al del Ejemplo 2. La emulsión de polímero tiene 29,73% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 93 nm.

Ejemplo 8

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 HEA, 35% en peso de HEMA, y entrecruzado con APE (0,06% en peso basándose en el peso del polímero seco) se prepara de la siguiente manera.

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 200 gramos de EA, 75 gramos de n-BA, 50 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), y 175 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% 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 recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de SLS al 30%, y 25 gramos de poli(alcohol vinílico) (que tienen un peso molecular medio 13.000-23.000 Daltons e hidrolizado en 87 a 89%). El recipiente del reactor se calienta a 60°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade el iniciador A al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del agente reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de 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 APE al 70% a la premezcla de monómeros. Después de la terminación de la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. 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 recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. 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 recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y el contenido se filtra a través de una 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 30,44% de sólidos poliméricos, una viscosidad de 17 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 99 nm.

Ejemplo 9

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 entrecruzado con APE (0,06% en peso basándose en el peso del polímero seco) se sintetiza de una manera similar a la 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 cambió a uno con un peso molecular medio de aproximadamente 9000-10000 Daltons e hidrolizado en 80%. La emulsión de polímero tiene 30,1% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 14 cps (mPa.s), y un tamaño de partícula de 135 nm.

Ejemplo 10

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 entrecruzado con APE (0,06% en peso basándose en el peso del polímero seco) se sintetiza de una manera similar a la del Ejemplo 9 excepto que se añade APE a la premezcla de monómeros en 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 y una viscosidad de 16 cps, un tamaño de partícula de 130 nm.

Ejemplos 11 a 17

El hinchamiento de las partículas de polímero individuales en las emulsiones de los Ejemplos 1 a 7 por el tensioactivo aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS), se determina mediante la preparación de muestras de ensayo que contienen 0,01% en peso del polímero (sólidos totales del polímero), 20 mM de cloruro de sodio a concentraciones de tensioactivo que oscilan de 0 a 6 mM en agua. En los casos en los que hay hinchamiento, el tamaño de partícula, medido por dispersión de luz dinámica (DLS), se mantuvo constante hasta una concentración de tensioactivo crítica pero aumentó monótonamente por encima de esta concentración a un valor meseta a las más altas concentraciones de tensioactivo. Haciendo referencia a la Figura 1 se obtiene una razón de hinchamiento o expansión para el polímero del Ejemplo 12 dividiendo el valor de meseta (250 nm) por el tamaño de la partícula por debajo del umbral de concentración crítica (93,5 nm) (razón de expansión del polímero: $250 \text{ nm}/93,5 \text{ nm} = 2,7$).

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. La tensión de fluencia, la viscosidad y el

índice de pseudoplasticidad de estas muestras se determinaron por medio de mediciones de cizallamiento oscilatorio y constante en un reómetro de tensión controlada (reómetro TA Instruments AR1000N, New Castle, DE) con geometría de cono y placa (cono de 40 mm con un ángulo de cono de 2 grados y hueco de 56 μm) a 25°C. Las mediciones oscilatorias se llevan a cabo a una frecuencia fija que oscila de 1 Hz a 0,001 Hz. Los módulos elásticos y viscoso (G' y G'' , respectivamente) se obtienen como una función de la amplitud de tensión creciente. En los casos en los que las partículas de polímero hinchadas crearon una red bloqueada, G' es mayor que G'' a bajas amplitudes de tensión pero disminuye a amplitudes más altas que cruzan G'' a causa de la rotura de la red. La tensión correspondiente al cruce de G' y G'' se observa como la tensión de fluencia. La Figura 2 ilustra el punto de cruce de G' (relleno denso) y G'' (sin relleno) (valor de tensión de fluencia) para el fluido con tensión de fluencia del Ejemplo 13. Se obtiene un gráfico de la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento a partir de las mediciones de cizallamiento constante. Se observa la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 3s^{-1} . El índice de pseudoplasticidad se obtiene a partir de un ajuste de la ley de potencia ($\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$) en el intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,1 a 1s^{-1} donde η es la viscosidad, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento, n es el índice de pseudoplasticidad y K es una constante. La claridad óptica (expresada como porcentaje de transmitancia o % de T) de las muestras se mide utilizando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 1, junto con la razón de expansión del polímero.

Tabla 1

Núm. de Ejemplo	Núm. de Polímero	Límite Elástico	Viscosidad (Pa.s)	Índice de Pseudo-plasticidad	% de T	Razón de Expansión del Polímero	Estabilidad en Suspensión (wks.)
11	1	2,7	1,1	0,26	28,5	2,9	16+
12	2	3,0	1,2	0,29	41,5	2,7	16+
13	3	1,6	1,0	0,3	52	3,0	16+
14 (comparativo)	4	NINGUNO	0,024	1,0	4,5	2,2	Falla
15 (comparativo)	5	NINGUNO	0,023	1,0	4,4	2,2	Falla
16 (comparativo)	6	NINGUNO	0,06	1,0	93	-	Falla
17 (comparativo)	7	NINGUNO	0,002	1,0	4,95	2,2	Falla

Está claro que las composiciones de los Ejemplos 11 a 13 (preparados con polímeros anfífilos entrecruzados que tienen razones de expansión superiores a 2,5) tienen una alta tensión de fluencia (mayor que 0,5 Pa), excelente pseudoplasticidad y una buena claridad óptica. Las formulaciones de los Ejemplos comparativos 14 y 15 están formuladas con polímeros que tienen nivel un relativamente alto de agente de entrecruzamiento y no son capaces de hincharse adecuadamente en el medio tensioactivo. Estas composiciones no muestran una tensión de fluencia o pseudoplasticidad y tienen viscosidades y claridad óptica extremadamente bajas.

El Ejemplo Comparativo 16 está formulado con un polímero que no contiene entrecruzamiento. En este caso hay alta claridad óptica, pero no atributos de tensión de fluencia o de pseudoplasticidad. El Ejemplo comparativo 17 está formulado con un polímero que tiene el nivel adecuado de agente de entrecruzamiento, pero un nivel demasiado bajo de monómero hidrófilo. Este polímero tampoco exhibe hinchamiento adecuado en el medio tensioactivo y no presenta atributos de tensión de fluencia o de pseudoplasticidad asociados con mala claridad óptica y bajas viscosidades.

La capacidad de un sistema polimérico para suspender materiales oleosos, gases y particulados activos y/o estéticamente agradables insolubles es importante desde el punto de vista de la eficacia y el atractivo del producto. La suspensión a largo plazo de cuentas de tamaño de 1,2 mm con una gravedad específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Suiza) se examina en los Ejemplos 12 a 17. Un vial de seis dram (aproximadamente 70 mm de alto x 25 mm de diámetro) se llena hasta el punto de 50 mm con cada formulación. Las cuentas se pesan en cada muestra (0,6% en peso basándose en el peso de la formulación total) y se agitan suavemente con una espátula de madera hasta que se dispersan uniformemente por cada muestra. Los viales se colocan en un banco de laboratorio a temperatura ambiente para envejecer a lo largo de un período de 16 semanas. La propiedad de suspensión de las cuentas de cada muestra se controla a diario. Los resultados de la suspensión se observan visualmente durante el período de prueba de 16 semanas. Las cuentas permanecen suspendidas (no suben ni se sedimentan) en las formulaciones de la invención. Las formulaciones de los Ejemplos Comparativos 14 a 17 fallan en que las cuentas se depositan en la parte inferior de los viales en el plazo de 2 semanas.

Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra el efecto de los tensioactivos aniónicos alternativos que contienen diferentes sales sobre la reología y la claridad óptica de fluidos con tensión de fluencia. Se preparan las composiciones acuosas que contienen 3% en peso (Sólidos de polímero totales) del polímero del Ejemplo 2 y 5% en peso de tensioactivo (material activo) enumeradas en la tabla de más abajo y la tensión de fluencia, la viscosidad, el índice de pseudoplasticidad y la claridad óptica se miden como en los Ejemplos 11 a 17. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Sal	Tensioactivo	Límite Elástico (Pa)	Viscosidad (Pa · s)	Índice de Pseudoplasticidad	% de T
Trietilamonio	Sulfochem™ TLS	3,3	15	0,18	10
Amonio	Sulfochem™ ALS-K	5,0	2,2	0,15	18

Está claro que los fluidos con tensión de fluencia que exhiben altas tensiones de fluencia, excelente pseudoplasticidad y aceptable claridad óptica se obtienen con diversos agentes tensioactivos aniónicos.

Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra una combinación de tensioactivo aniónico etoxilado y el tensioactivo anfótero de la reología y la claridad óptica de fluidos con tensión de fluencia que contienen los polímeros de la invención. Se preparan composiciones acuosas que contienen 3% en peso de sólidos poliméricos y 14% en peso de una mezcla de tensioactivos (tensioactivo aniónico al 12% en peso (activo), Sulfochem™ ES-2 y tensioactivo anfótero al 2% en peso (activo), Chembetaine™ CAD, mezclando el polímero y la combinación de tensioactivos. La tensión de fluencia, la viscosidad, el índice de pseudoplasticidad y la claridad óptica se miden como en los Ejemplos 11 a 17. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Núm. de polímero	Límite Elástico (Pa)	Viscosidad (Pa · s)	Índice de Pseudoplasticidad	% de T
Ej. 8	4,1	2,2	0,33	59
Ej. 9	6,8	2,3	0,24	32
Ej. 10	3,8	15	0,32	74

Los fluidos con tensión de fluencia que muestran altas tensiones de fluencia, excelente pseudoplasticidad y aceptable claridad óptica son obtenidos mediante el uso de polímeros de la invención combinados con una mezcla de tensioactivo aniónico y anfótero.

La Figura 3 es un gráfico que muestra mediciones de reología oscilatorias sobre el fluido con tensión de fluencia formulado anteriormente del polímero del Ejemplo 9. La línea vertical que pasa por el punto de G' (sin relleno) y G'' (relleno denso) en la parcela de cruce indica el límite entre una red bloqueada 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).

Ejemplo 20

La suspensión a largo plazo de cuentas de tamaño de 1,2 mm con un peso específico de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Suiza) se examina para los fluidos con tensión de fluencia ilustrados en la Tabla 4 (que incluye los polímeros de los Ejemplos 8, 9, y 10) de acuerdo con el método de los Ejemplos 11 a 17. Las cuentas permanecen suspendidas en las formulaciones de fluidos con tensión de fluencia expuestas en este ejemplo durante más de 4 meses a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

Ejemplo 21 (comparativo)

Este ejemplo ilustra el comportamiento de espesantes asociativos modificados de forma hidrófoba no iónicos 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 de forma hidrófoba (HMHEC) (Natrosol® Plus 330 PA de Ashland Chemical) se combinan con un tensioactivo de SDS para preparar composiciones que contienen 3% en peso de polímero (sólidos

poliméricos totales) y 5% en peso de tensioactivo (material activo) en agua. La reología de las composiciones se determina utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En ambos casos, se encuentra que las muestras no muestran un valor de tensión de fluencia.

5 Ejemplo 22

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

Se preparan varios ejemplos que contienen 2,5% en peso (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 10 y 14% en peso de una mezcla de tensioactivos (tensioactivo etoxilado aniónico al 12% en peso (material activo), Sulfochem[™] ES-2, y tensioactivo anfótero al 2% en peso (material activo) Chembetaine[™] CAD) y cloruro de sodio 10 mM en agua. Se formulan muestras idénticas con el Acrilates Crosspolymer-4 comparativo. El pH de estas muestras se ajusta a valores que oscilan de 3 a 12 utilizando soluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio (18% en peso/peso) o ácido cítrico (50% en peso/peso). La tensión de fluencia a una frecuencia de 1 Hz se mide utilizando los métodos de los Ejemplos 11 a 17. Los resultados para las composiciones formuladas con el polímero del Ejemplo 10 se muestran en la Tabla 4, y los resultados para las composiciones formuladas con el polímero comparativo que responde al pH se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4 (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 de tensión de fluencia enumerados en la Tabla 4 tienen un valor medio de 2,56 Pa y una desviación típica de 0,19 Pa mientras que los valores de tensión de fluencia enumerados en la Tabla 5 tienen un valor medio de 1,58 Pa y una desviación típica de 2,07 Pa. Resulta evidente que el polímero de la invención proporciona una tensión de fluencia significativamente más uniforme a lo largo de un amplio intervalo de pH en comparación con el polímero de control.

30

Tabla 5 (comparativo)

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 cuentas de 1,4 mm de tamaño con un peso específico de aproximadamente 1,3 (Unisphere[™] REL 551 de Induchem AG, Suiza) se examina de acuerdo con el método de los Ejemplos 11 a 17. Se ha encontrado que las cuentas permanecen suspendidas en todas las muestras ilustradas en la Tabla 4 durante más

de 4 meses a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), pero las cuentas no pudieron permanecer suspendidas en las cinco últimas muestras enumeradas en la Tabla 5.

Ejemplo 23

5

Este ejemplo ilustra el efecto de composiciones de la invención en el alineamiento de mica y la perlescencia.

Se preparan muestras que contienen 3% en peso de polímero y 5% en peso de dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua utilizando los polímeros del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2. Se añaden a estas muestras plaquetas de mica recubiertas con óxido de hierro (Colorona Copper Cosmetic Pigment, Núm. de producto 017378 de EM Industries, Inc.) a una concentración de 0,7 mg por ml. Se coloca en un portaobjetos de microscopio una gota de la muestra que contiene mica, cubierta con un cubreobjetos y se deja que se equilibre durante 5 minutos. El portaobjetos se coloca a continuación en la platina de un microscopio (Olympus BX51TRF) equipado con un polarizador, analizador y una cámara a color. Después de enfocar en campo brillante, el polarizador y el analizador se cruzan y se captura una imagen con la cámara a color. La imagen se descompone a continuación, en sus tres canales de color componentes: rojo, verde y azul. Utilizando soporte lógico de análisis de imagen (soporte lógico Image J, National Institute of Health), se cuentan el número total de plaquetas más oscuras que el fondo en el canal azul y el número total de plaquetas más brillante que el fondo en el canal rojo. Las plaquetas que no están alineadas bajo cizallamiento aparecen brillantes en el canal rojo cuando se observan con polarizadores cruzados. La fracción de plaquetas no alineadas bajo cizallamiento 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 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% de alineación de plaquetas de mica con desviaciones típicas de 5,2 y 5,3, respectivamente. Un alineamiento mayor de 80% proporciona la apariencia visual muy agradable de perlescencia.

25

Ejemplo 24

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

30

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 3,75 gramos de solución acuosa al 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 preparó mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% 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 recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 10 gramos de AOS al 40% y 25 gramos de Celvol[®] 502 PVA y a continuación se calienta a 65°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación se añade el iniciador A al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 150 minutos; simultáneamente, el reductor B se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 180 minutos. Después de la adición de premezcla de monómeros, se añade una solución de 0,40 gramos de APE al 70% y 3,6 gramos de n-BA al premezclador de monómeros. Después de la terminación de la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para eliminar los monómeros residuales del premezclador. Después de la terminación de la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 60°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,13 gramos de AOS al 40% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,13 gramos de AOS al 40% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el contenido del recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta de 3,5 a 4,5 con hidróxido de amonio al 28%.

Ejemplo 25

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

60

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de una solución acuosa al 30% de laurilsulfato de sodio (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 prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% 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 recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,33 gramos de SLS al 30% y 25 gramos de Celvol® 502 PVA, y el contenido se calienta a 65°C bajo un manto de nitrógeno y agitación adecuada. El iniciador A se añade al recipiente de reacción y esto está seguido de la adición del reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 150 minutos; simultáneamente, reductor B se dosifica al recipiente de reacción a lo largo de un período de 180 minutos. Después de la adición de la premezcla de monómeros, se añade una solución de 0,40 gramos de APE al 70% y 3,6 gramos de n-BA al premezclador de monómeros. Después de la terminación de la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para eliminar los monómeros residuales en el premezclador. Después de la terminación de la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. El recipiente de reacción se enfría a continuación a 60°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,17 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,17 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta de 3,5 a 4,5 con hidróxido de amonio al 28%. El látex de polímero resultante tenía un nivel de sólidos de 30%, una viscosidad de 16 cps (mPa·s), y tamaño de partícula de 125 nm.

Ejemplo 26

Se preparan muestras que contienen 2,5% (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 33 y 17% en peso de una mezcla de tensioactivos (tensioactivo aniónico al 14% en peso (material activo) Sulfochem™ ES-2, y tensioactivo anfótero al 3% en peso (Materia activa) Chembetaine™ CAD) y 0,1% en peso de cloruro de sodio en agua. El pH de estas muestras se ajusta a valores que oscilan de 3 a 12 utilizando soluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio (18% en peso/peso) o ácido cítrico (50% en peso/peso). La tensión de fluencia y la claridad óptica de cada muestra se miden y registran en la Tabla 12. La tensión de fluencia a una frecuencia de 1 Hz se mide en un reómetro de tensión controlada (reómetro TA instruments AR2000EX, New Castle, DE) con geometría de cono y placa (cono de 60 mm con un ángulo de cono de 2 grados y un hueco de 56 micras) a 25°C utilizando el método descrito en los Ejemplos 15 a 21. La claridad óptica (expresada como porcentaje de transmitancia o % de 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 6.

Tabla 6

pH	Límite Elástico (Pa)	Claridad óptica (% de 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 de tensión de fluencia tienen un valor medio de 6,3 con una desviación típica de 0,7. La razón de la desviación típica con respecto a la media es 0,11 en el intervalo de pH 3 a 12. Los valores de claridad óptica en tienen un valor medio de 76,9 y una desviación típica de 2,1. La razón de la desviación típica con respecto a la media es 0,03 en el intervalo de pH 3 a 12.

Ejemplo 27

Las muestras que contienen 2,5% (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 34 se preparan y se evalúan para determinar las propiedades de tensión de fluencia y claridad óptica como se describe en el Ejemplo 35. Los resultados se proporcionan en la Tabla 7.

Tabla 7

pH	Límite Elástico (Pa)	Claridad óptica (% de T)
3,7	10,1	42,1
4,4	8,9	38,4
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 de tensión de fluencia tienen un valor medio de 8,8 con una desviación típica de 0,8. La razón de la desviación típica con respecto a 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 típica de 2,0. La razón de la desviación típica con respecto a la media es 0,05 en el intervalo de pH 3 a 12.

Ejemplos 28-45

10 Los polímeros en emulsión de la invención se preparan a partir de los componentes monoméricos y las cantidades (% en peso basándose en el peso total de monómero) expuestos en la Tabla 14 de acuerdo con los procedimientos y condiciones del Ejemplo 24. Se utiliza un monómero de entrecruzamiento (APE) al 0,1% en peso (basándose en el peso total del polímero seco) en todos los ejemplos.

15 Tabla 8

Núm. de Ej.	HEMA	EA	n-BA	BEM	Monómero de AMPS®	AA	MAA	AMD	MAMD	SYTEM	CSEM	BDGMA	MPEG S10W	MPEG 350
28	45	35	15	5										
29	30	50	15	5										
30	45	30	15	10										
31	50	30	15	5										
32	45	38	15	2										
33	43	35	15	5	2									
34	43	35	15	5		2								
35	43	35	15	5			2							
36	43	35	15	5				2						
37	43	35	15	5					2					
38	45	35	15							5				
39	45	35	15	1						4				
40	45	30	20								5			
41	45	35	15									5		
42	45	35	15										5	
43	35	35	20	2									8	
44	37	35	20	3										5

Ejemplos 46-55

20 Polímeros en emulsión de la invención se preparan a partir de los componentes monoméricos y las cantidades (% en peso basándose en el peso total de monómero) expuestos en la Tabla 9 de acuerdo con los procedimientos y las condiciones del Ejemplo 24. Se utiliza un monómero de entrecruzamiento (APE) al 0,9% en peso (basándose en el peso total del polímero seco) en todos los ejemplos.

Tabla 9

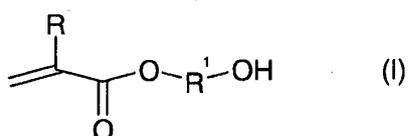
ES 2 556 041 T3

Núm. 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
46	45	35	15		5									
47	45	35	15			5								
48	42	35	15	3			5							
49	45	35	15					5						
50	44	35	15	1					5					
51	45	35	15							5				
52	45	35	15								5			
53	45	35	15									5		
54	45	35	15										5	
55	45	35	15											5

REIVINDICACIONES

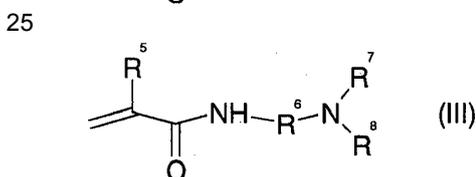
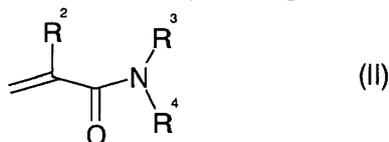
1. Una composición del fluido con tensión de fluencia que comprende agua menos un polímero anfifilo no iónico y al menos un agente tensioactivo, en donde la concentración de dicho polímero oscila de 0,5 a 5% en peso y la concentración de dicho tensioactivo oscila de 1 a 30% en peso (base en peso activa), basándose en el peso total de la composición, en donde dicho polímero se polimeriza a partir de una composición de monómero que comprende al menos un monómero hidrófilo y al menos un monómero hidrófobo, en donde dicho monómero hidrófilo se selecciona entre (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C5, N-vinilamidas, monómeros que contienen un grupo amino, o mezclas de los mismos; en donde dicho monómero hidrófobo se selecciona entre ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen 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 1 a 22 átomos de carbono, monómeros de vinilo aromáticos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monómeros asociativos, monómeros semi-hidrófobos o mezclas de los mismos.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho metacrilato de hidroxialquilo C1-C5 se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



en donde R es hidrógeno o metilo y R¹ es un radical alquileo bivalente que contiene 1 a 5 átomos de carbono, en donde el radical alquileo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos metilo.

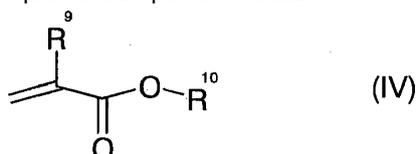
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde dicho monómero que contiene un grupo amino se selecciona entre (met)acrilamida, acrilamida de diacetona y al menos un monómero representado estructuralmente por las siguientes fórmulas:



en donde R² es hidrógeno o metilo, R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo a C₅ e hidroxialquilo C1 a C5, y R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C1 a C5 o hidroxialquilo C1 a C5, R⁵ es hidrógeno o metilo, R⁶ es alquileo C1 a C5, R⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C1 a C5, y R⁸ se selecciona independientemente entre alquilo C1 a C5; o sus mezclas.

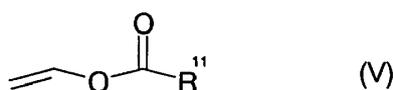
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha N-vinilamida se selecciona entre una N-vinil-lactama que contiene 4 a 9 átomos en el radical anillo de lactama, en donde los átomos de carbono del anillo, opcionalmente, pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁-C₃ inferior.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho éster de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen 1 a 30 de carbono se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



en donde R⁹ es hidrógeno o metilo y R¹⁰ es alquilo C₁ a C₂₂.

6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho éster vinílico de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



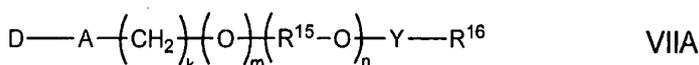
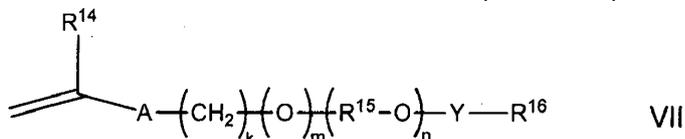
en donde R^{11} es un grupo alifático C_1 a C_{22} que puede ser un alquilo o alquenoilo.

7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho éter de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 22 átomos de carbono se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



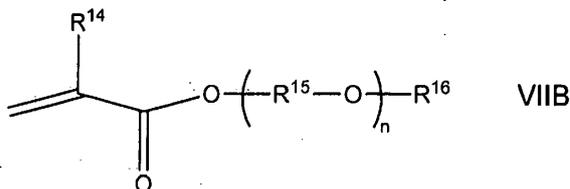
en donde R^{13} es un alquilo C_1 a C_{22} .

8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileo, y (iii) una porción de grupo final hidrófobo que contiene 8 a 30 átomos de carbono, o en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-0-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar es un arileno divalente (p. ej., 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 radical vinilo o alilo; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ es un radical polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileo C_2 - C_4 , R^{15} es un radical alquileo divalente seleccionado entre 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 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es $-\text{R}^{15}\text{O}^{15}\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$; R^{16} es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C_8 - C_{30} lineal, un alquilo C_8 - C_{30} ramificado, un alquilo C_8 - C_{30} carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C_2 - C_{30} , un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C_2 - C_{30} sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R^{16} comprenden 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

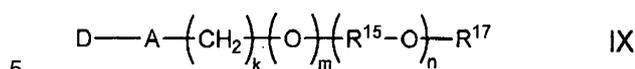
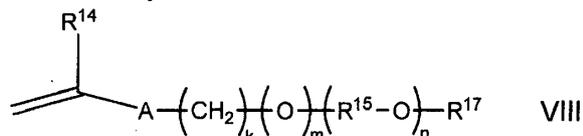
en donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIB:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; R^{15} es un radical alquileo divalente seleccionado independientemente entre C_2H_4 , C_3H_6 , y C_4H_8 , y n representa un número entero que oscila de 10 a 60, $(\text{R}^{15}-\text{O})$ puede estar dispuesto en una configuración al azar o de bloques; R^{16} es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C_8 - C_{30} lineal, un alquilo C_8 - C_{30} ramificado, un alquilo C_8 - C_{30} carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C_2 - C_{30} , un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C_2 - C_{30} sustituido con arilo, en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R^{16} comprenden 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.

9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicho monómero semi-hidrófobos comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileo, y (iii) una porción de grupo terminal seleccionado entre hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o

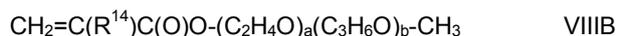
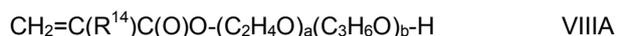
en donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



en 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 (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que oscila 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 radical polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileo C2-C4, R¹⁵ es un radical 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 entre hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado; y D representa un radical vinilo o alilo, o

en donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII A y VIII B:



en donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero 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 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.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha mezcla de monómeros comprende un monómero de entrecruzamiento que está presente en una cantidad suficiente para ser incorporado a dicho polímero de 0,01 a 1% en peso, basándose en el peso seco del polímero.

11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un monómero de entrecruzamiento se selecciona entre aliliteres de trimetilolpropano, aliliteres de pentaeritrol, aliliteres de sacarosa, o mezclas de los mismos, o

en donde el al menos un monómero de entrecruzamiento se selecciona entre dialil éter de pentaeritrol, trialiléter de pentaeritrol, tertralliléter de pentaeritrol; o sus mezclas.

12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 0,1 Pa, o en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 0,5 Pa, o en donde dicha tensión de fluencia de dicho fluido con tensión de fluencia es de al menos 1 Pa.

13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho polímero es un polímero en emulsión.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicha tensión de fluencia es de al menos 0,1 Pa, en donde dicha tensión de fluencia se mide a una frecuencia fija seleccionada entre un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 0,001 Hz.

15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en 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, 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 (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero), o

en 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, de 15 a 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 entre un monómero asociativo, un monómero semi-hidrófobo, o mezclas de los mismos (basándose en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 1% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero).

5 16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 15 en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, y un monómero seleccionado entre metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, un monómero asociativo, un monómero semi-hidrófobo, o mezclas de los mismos, o

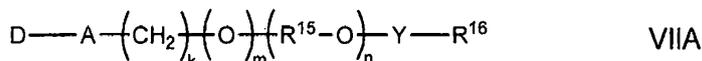
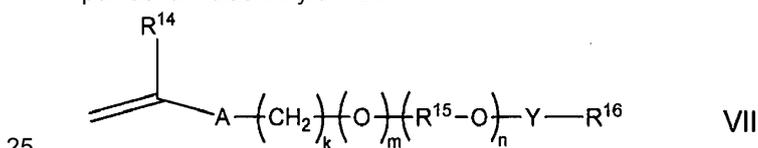
10 en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado entre un monómero asociativo y/o uno semi-hidrófobo, o

15 en 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, o

15 en 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 entre un monómero asociativo y/o uno semi-hidrófobo.

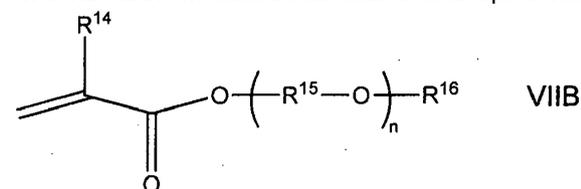
20 17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16 en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo final hidrófobo que contiene 8 a 30 átomos de carbono.

18. Una composición de acuerdo con la reivindicación 17 en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



30 en 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 (p. ej., 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 radical vinilo o alilo; (R¹⁵-O)_n es un radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileno C2-C4, R¹⁵ es un radical alquileno divalente seleccionado entre 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 -R¹⁵O¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C₈-C₁₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo C₈-C₃₀ carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R¹⁶ comprenden 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

40 en donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIB:

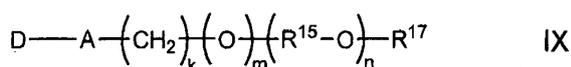
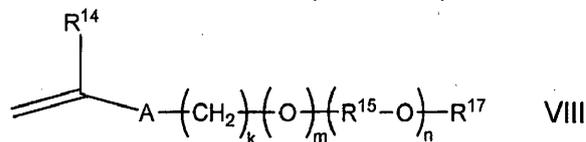


45 en donde R¹⁴ es hidrógeno o metilo; R¹⁵ es un radical alquileno divalente seleccionado independientemente entre C₂H₄, C₃H₆, y C₄H₈, y n representa un número entero que oscila de 10 a 60, (R¹⁵-O) Puede estar dispuesto en una configuración al azar o de bloques; R¹⁶ es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo C₈-C₃₀ lineal, un alquilo C₈-C₃₀ ramificado, un alquilo C₈-C₃₀ carbocíclico, un fenilo sustituido con alquilo C₂-C₃₀, un fenilo sustituido con aralquilo, y un alquilo C₂-C₃₀ sustituido con arilo, en donde el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo fenilo R¹⁶ comprenden 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

19. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde dicho monómero semi-hidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo final seleccionado entre hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

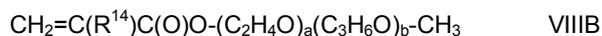
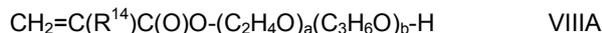
20. Una composición de acuerdo con la reivindicación 19, donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo; A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar es un arileno divalente (p. ej., 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 radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero en bloques de unidades de oxialquileno C2-C4, R^{15} es un radical alquileno divalente seleccionado entre 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 entre hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado;

y D representa un radical vinilo o alilo, o

en donde dicho monómero semi-hidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



en donde R^{14} es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero 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 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.

21. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, en donde dicho agente de entrecruzamiento se selecciona a partir de un monómero que tiene un promedio de 3 grupos funcionales insaturados entrecruzables.

22. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, en donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un coloide protector.

23. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, en 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, 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 semi-hidrófobo (basándose en el peso de los monómeros totales), y al menos un agente de entrecruzamiento.

24. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 23, que comprende fluido con tensión de fluencia:

a) agua;

b) de 1 a 5% en peso al menos un polímero en emulsión anfifilo 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 C₁-C₅ (basándose en el peso total de monómero);

ii) de 15 a 70% en peso de al menos dos monómeros diferentes seleccionados entre un monómero de (met)acrilato de alquilo C₁-C₅ (basándose en el peso total de monómero.);

iii) de 0,5 al 5% en peso de un monómero asociativo y/o uno semi-hidrófobo; y

iv) de 0,01 al 1% en peso, en un aspecto o desde 0,1 a 0,3% en peso, de al menos un agente de entrecruzamiento (basándose en el peso seco del polímero); y

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

- 5 25. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 24, que comprende adicionalmente un material insoluble, un material particulado, o combinaciones de los mismos.
- 10 26. Un fluido de perforación para su uso en la perforación de formaciones subterráneas que comprende la composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.
- 10 27. Un fluido de fractura hidráulica para su uso en la fractura de formaciones subterráneas que comprende la composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.
- 15 28. El uso de la composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 como modificador de la reología.
- 20 29. El uso de la composición de fluido con tensión de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 incluida en un fluido de perforación para la perforación de formaciones subterráneas o incluida en un fluido de fractura hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.

Fig. 1

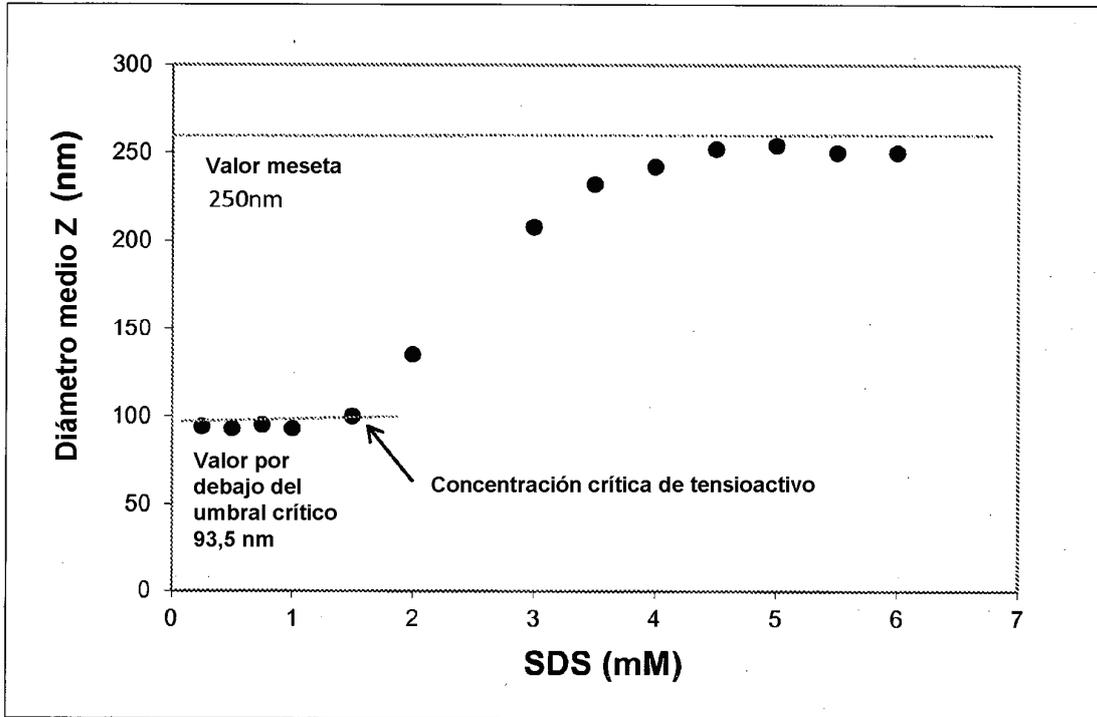


Fig. 2

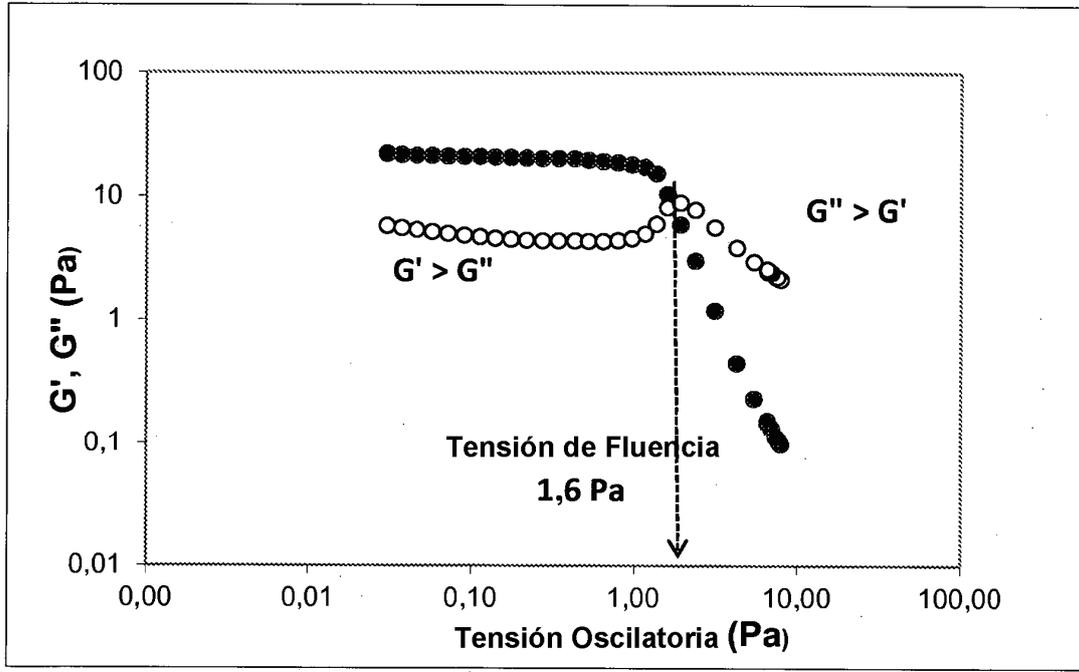


Fig. 3

