República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014005919-5 B1

(22) Data do Depósito: 13/09/2012

(45) Data de Concessão: 08/06/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DO FLUIDO DE LIMITE DE ESCOAMENTO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, FLUIDO DE FRATURA HIDRÁULICA

(51) Int.Cl.: C09K 8/035; C09K 8/60; C09K 8/68.

(30) Prioridade Unionista: 13/09/2011 US 61/533887.

(73) Titular(es): LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC..

(72) Inventor(es): SHUI-JEN RAYMOND HSU; KRISHNAN CHARI; WEI-YEIH YANG; PRACHUR BHARGAVA; MURAT KADIR.

(86) Pedido PCT: PCT US2012055105 de 13/09/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/040174 de 21/03/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/03/2014

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DO FLUIDO DE LIMITE DE ESCOAMENTO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, FLUIDO DE FRATURA HIDRÁULICA, E, USO DA COMPOSIÇÃO DE FLUIDO DE LIMITE DE ESCOAMENTO Uma composição aquosa estável contendo um polímero reticulado, não iônico, anfifílico capaz de formar um fluido de limite de escoamento na presença de um tensoativo é descrito. O fluido de limite de escoamento é capaz de colocar os materiais insolúveis em suspensão na forma de particulados e/ou gotículas que requerem suspensão ou estabilização.

COMPOSIÇÃO DO FLUIDO DE LIMITE DE ESCOAMENTO, FLUIDO DE PERFURAÇÃO, E, FLUIDO DE FRATURA HIDRÁULICA

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção diz respeito a modificadores de reologia e mais especificamente a um fluido de limite de escoamento que compreende a microgel responsivo tensoativo. Adicionalmente, esta invenção também diz respeito à formação de um composições de tensoativo responsivas a microgel reológicas e de fase estável que podem ser usadas em uma faixa de pH ampla a particulados em suspensão e materiais insolúveis.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Somos circundados na vida diária por fluidos de limite de escoamento. Simplesmente estabelecido, fluido de limite de escoamentos permanecem estacionários até uma tensão suficiente ser colocada no fluido no ponto em que o fluido fluirá. Isto pode ser pensado como a resistência inicial para fluir sob tensão e também é referido como o valor de escoamento. O limite de escoamento é uma quantidade mensurável similar a, mas não dependente na viscosidade. Enquanto certo modificador de reologia pode espessar ou intensificar a viscosidade de uma composição em que este está incluído, isto não tem necessariamente propriedades de limite de escoamento desejável.

[0003] Uma propriedade de limite de escoamento desejável é crítica para atingir certas características físicas e estéticas em um meio líquido, tal como a suspensão indefinida de partículas, gotículas líquidas insolúveis ou a estabilização de bolhas de gás dentro de um meio líquido. As partículas dispersadas em um meio líquido permanecerão em suspensão se o limite de escoamento (valor de escoamento) do meio for suficiente para superar o efeito da gravidade ou flutuação naquelas partículas. Gotículas líquidas insolúveis podem ser prevenidas de aumentar e coalescer e as bolhas de gás podem ser

colocadas em suspensão e uniformemente distribuídas em um meio líquido usando-se o valor de escoamento como uma ferramenta de formulação. Um exemplo de um fluido de limite de escoamento é um microgel modificador de reologia que é usado, em geral, para ajustar ou modificar as propriedades reológicas de composições aquosas. Tais propriedades incluem, sem limitação, viscosidade, taxa de fluxo, estabilidade para mudar a viscosidade durante o tempo e a capacidade de colocar as partículas em suspensão por períodos indefinidos de tempo. Estes são úteis em diversas aplicações consumidoras e industriais. Uma aplicação consumidora importante inclui seu uso na formulação de produtos de cuidado pessoal tais como lavagens corporais, cremes para pele, pastas de dente, xampus, géis capilares e outros cosméticos. Em aplicações industriais, estes são úteis como fluidos de tratamento subterrâneos na indústria de óleo e gás como um componente em fluidos de perfuração e fratura. Tipicamente, estes compreendem polímeros quimicamente reticulados têm uma funcionalidade responsiva a pH que é sensível em base ou ácido. Os polímeros podem ser misturados em outros ingredientes em uma formulação e então neutralizados pela adição de um agente de neutralização, tal como um ácido ou uma base. Espessadores sensíveis ao ácido são ativados no contato com um agente ácido, enquanto espessadores sensíveis à base são ativados em contato com um agente alcalino. Na neutralização, os polímeros intumescem-se significantemente para formar uma rede de acúmulo embalada próxima de maneira aleatória (RCP) de partículas de microgel reticuladas intumescidas que comunicam um perfil reológico desejado, isto é, limite de escoamento, módulo elástico e viscosidade, bem como claridade ótica para a formulação.

[0004] Estes tipos de modificadores de reologia são bem conhecidos na técnica. Por exemplo, a Patente U. S. N° 2,798,053; 2,858,281; 3,032,538 e 4,758,641 descreve polímeros de ácido carboxílico reticulado com base em monômeros de ácido acrílico, ácido maléico, ácido itacônico ou ácido

metacrílico. Patente U. S. N° 6,635,702 descreve copolímeros de acrilato intumescível em álcali reticulado que compreende um ou mais monômeros de ácido carboxílico e um ou mais monômeros vinílicos não ácidos. Patente U. S. N° 7,378,479 descreve um polímero intumescível em ácido reticulável contendo pelo menos um substituinte amino básico que é catiônico em pH baixo, pelo menos um substituinte hidrofobicamente modificado de polioxialquileno derivado de um monômero vinílico associativo, e pelo menos um substituinte de polioxialquileno derivado de um monômero de tensoativo de vinila semi-hidrofóbico. Uma característica chave destes microgéis responsivos ao pH é o aumento muito grande em diâmetro (ou tamanho) de partículas poliméricas reticuladas individuais na neutralização. A eficiência de intumescimento alta permite que os formuladores atinjam o limite de escoamento desejada e viscosidade usando-se quantidades relativamente pequenas de polímero resultante em custo em uso baixo. Dalmont, Pinprayoon and Saunders (*Langmuir* vol. 24, página 2834, 2008) mostram que as partículas individuais em uma dispersão de microgel de um copolímero de acrilato de etila e ácido metacrílico reticulado com diacrilato de butanodiol aumenta em diâmetro por pelo menos um fator de 3 na ativação ou neutralização de pH. O nível de intumescimento causa um aumento na fração volumétrica de pelo menos 27 (3^3). Uma rede comprimida é atingida na neutralização (ou ativação) com uma concentração relativamente baixa de polímero (menor do que 3 % em peso).

[0005] Embora os microgéis responsivos ao pH forneçam fluido de limite de escoamentos com a eficiência alta que é desejada pelo formulador, estes sofrem de uma desvantagem principal. As propriedades reológicas não são uniformes através de uma faixa ampla em pH e mostram mudanças acentuadas como uma função de pH. Para superar estas dificuldades, vários espessantes não iônicos foram propostos. Patente U. S. N°4,722,962 descreve espessadores associativos não iônicos que compreende um monômero

monoetilenicamente insaturado solúvel em água e um monômero de uretano não iônico. Estes polímeros fornecem aumentos na viscosidade ou espessamento de formulações aquosas que são relativamente independentes de pH mas os polímeros não são reticulados e as interações puramente associativas não criam um limite de escoamento.

[0006] Além dos microgéis responsivos ao pH, microgéis responsivos a temperatura são conhecidos na técnica. Senff e Richtering (*Journal of Chemical Physics*, vol. 111, página 1705, 1999) descrevem a mudança em tamanho de partículas de microgel de poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) não iônicas quimicamente reticuladas como uma função de temperatura. As partículas intumescem-se, na maioria, por um fator de 2,5 de diâmetro (15 vezes em termos de fração de volume) quando a temperatura é reduzida de 35° C a 10° C. Embora isto represente um grau significante de intumescimento, o uso de temperatura para ativar microgéis é indesejável. Um método de ativação é necessária permitindo a troca de uma suspensão de fluxo livre a um fluido de limite de escoamento acumulado sob condições ambiente.

[0007] Wu and Zhou (*Journal of Polymer Science*: Part B: Polymer Physics, vol,34, página 1597, 1996) descreve o efeito do tensoativo no intumescimento de partículas de microgel de homopolímero de PNIPAM quimicamente reticulado em água. O uso de tensoativo para ativar os microgéis é atrativo por causa de muitas formulações conterem tensoativos como coingredientes. Entretanto, a eficiência de intumescimento relatada por Wu and Zhou é extremamente baixa. O tensoativo aniônico dodecila (laurila) sulfato de sódio aumenta o tamanho de partículas de PNIPAM reticuladas por apenas um fator de 1.4 em temperatura ambiente. Além disso, Wu and Zhou não explicam como criar a fluido de limite de escoamento de afinamento de cisalhamento com claridade ótica alta.

[0008] Hidi, Napper and Sangster (*Macromolecules*, vol,28, página

6042, 1995) descreve o efeito do tensoativo no intumescimento de microgéis de homopolímero de poli (acetato de vinila) em água. Para os microgéis que não são reticulados relata-se um aumento em diâmetro por um fator de 3 a 4 que corresponde a uma mudança de dobra de 30 a 60 em volume das partículas originais na presença de dodecila (laurila) sulfato de sódio. Entretanto, o intumescimento é drasticamente reduzida para partículas reticuladas. Neste caso, observa-se um aumento em diâmetro por apenas um fator de 1,4. Mais uma vez, Hidi, Napper and Sangster não explicam como criar a fluido de limite de escoamento de afinamento de cisalhamento com claridade ótica alta.

[0009] À parte de fornecer os perfis de reologia necessários, a suspensão de materiais sólidos e/ou insolúveis em um sistema estável de fase é igualmente importante a um modificador de reologia. Na perfuração para óleo e gás, fluidos de tratamento subterrâneos (por exemplo, fluidos de perfuração e fratura) são tipicamente modificados com agentes formadores de gel para fornecer propriedades reológicas desejadas. Os agentes formadores de gel incluem qualquer substância que é capaz de aumentar a viscosidade de um fluido, por exemplo, pela formação de um microgel. Os agentes não devem apenas possuir propriedades reológicas desejadas em termos de fluxo de fluido e capacidade de bombeamento, mas também devem ter a capacidade de colocar os sólidos em suspensão sob as condições tanto dinâmicas quanto estáticas. Durante as operações de perfuração ativas, o fluido de perfuração deve possuir estrutura suficiente para realizar os cisalhamentos de formação à superfície e também tem as propriedades de afinamento de cisalhamento necessário para ser bombeável. Durante os períodos sem perfuração, o fluido de perfuração pode permanecer estacionário no furo do poço por horas ou ainda em um período. Durante este período, sedimentação de sólidos incluídos pode ser problemática se o fluido não ter estrutura o bastante para suportar material particulado tanto grande quanto pequeno.

[0010] A fratura é usada para intensificar a produção de hidrocarbonetos, tais como petróleo ou gás natural a partir das formações subterrâneas. Neste processo, um fluido de fratura contendo um agente formador de gel é injetado através de um furo de poço e forçado contra as camadas de formação por pressão alta suficiente para fazer com que a camada quebre e frature desse modo, liberando o hidrocarboneto preso na formação. O fluido de fratura também carrega um estruturante ao local de fratura. As partículas de fluido permanecem na fratura, desse modo, "escorando" a fratura aberta quando o poço está em produção. O material estruturante é tipicamente selecionado de areia, bauxita sinterizada, esferas de vidro, pérolas de poliestireno e outros. Visto que as propriedades reológicas suficientes são importantes em fluidos de tratamento usados na fratura, capacidade de suspensão satisfatória é necessária para o transporte dos materiais propelentes ao local de fratura dentro da formação.

[0011] As condições são severas dentro de uma formação subterrânea e um agente de formação de gel deve ser estável nas variações na temperatura, ambientes salobros, amplia a variação de pH e mudanças nas forças de cisalhamento.

[0012] Vários problemas foram encontrados com fluidos de tratamento subterrâneos em aplicações de campo de óleo, incluindo a perda de estabilidade térmica do gel na exposição à temperaturas e pH variantes, bem como condições de cisalhamento alto. Isto pode resultar em mudanças nas propriedades reológicas do gel que pode afetar ultimamente a capacidade do fluido para colocar em suspensão o furo do poço e ou os materiais estruturantes. Se os materiais particulados forem perdidos prematuramente a partir do tratamento do fluido, isto pode ter um efeito nocivo na perfuração e desenvolvimento da formação. Além disso, a instabilidade do gel pode resultar em perda mais alta do fluido na formação desse modo, diminuindo a eficiência da operação.

[0013] As composições de cuidado pessoal que podem colocar partículas e/ou outros materiais insolúveis em suspensão são muito desejáveis. Estes materiais comunicam ou contribuem a uma variedade de benefícios ao usuário que incluem, mas não limitam-se à esfoliação, estética visual e/ou a encapsulação e a liberação de agentes benéficos no uso. A suspensão de particulado e materiais insolúveis como agentes ativos e estéticos em composições de cuidado pessoal estão se tornando aumentadamente populares com os formuladores. Tipicamente, as partículas são colocadas em suspensão em composições de cuidado pessoal usando-se sistemas estruturadores tais como polímeros de acrilato, gomas estruturadoras (por exemplo, goma xantana), amido, ágar, hidróxi alquil celulose, etc. Entretanto, a adição de pérolas ou partículas a composições de cuidado pessoal tende a ser problemática. Por exemplo, um problema é que as partículas ou materiais insolúveis muito frequentemente tendem a ser de uma densidade diferente do que a fase contínua da composição em que estes são adicionados. Este desacordo na densidade pode levar à separação das partículas a partir da fase contínua e uma perda de estabilidade do produto total. Em um aspecto, quando as partículas adicionadas são menos densas do que aquele da fase contínua da composição, as partículas tendem a subir ao topo de tal fase ("desnatação"). Em outro aspecto, quando as partículas adicionadas têm uma densidade maior do que aquela da fase contínua, as partículas tendem a depositar-se na parte inferior de tal fase ("sedimentação"). Quando as partículas grandes são desejadas serem colocadas em suspensão (por exemplo, partículas de polietileno, pérolas de guar, etc.), o nível de polímero usado é tipicamente aumentado para fornecer estrutura aumentada para pérolas colocadas em suspensão. As consequências do espessamento de um líquido para fornecer estrutura para pérolas colocadas em suspensão causam um aumento significante na viscosidade do líquido e uma diminuição correspondente na capacidade de escoamento, uma propriedade que nem

sempre é desejada. Produtos altamente viscosos são tipicamente difíceis de se aplicar e enxaguar, especialmente o perfil de afinamento de cisalhamento do agente de formação de viscosidade é deficiente. As viscosidades altas também podem afetar adversamente a embalagem, dispensa, dissolução e a espumação e as propriedades sensoriais do produto. Além disso, líquidos convencionalmente estruturados são frequentemente opacos ou turvos desse modo, obscurescendo as pérolas colocadas em suspensão a partir do consumidor, que afetam adversamente o apelo estético do produto.

[0014] Muitos espessadores comuns, tais como goma xantana, carboximetilcelulose (CMC), carragenina e homopolímeros de ácido acrílico e os copolímeros são aniônicos e, portanto, podem reagir com os tensoativos catiônicos e causam a precipitação do catiônico e espessador ou reduzem a eficácia do tensoativo catiônico. Os espessadores não iônicos, tais como hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) podem fornecer viscosidade em sistemas catiônicos, entretanto, muito poucas propriedades de suspensão são comunicadas ao fluido. Os espessadores catiônicos, tais como Poliquatérnio-10 (HEC cationicamente modificado) e o guar catiônico fornece espessamento nos sistemas catiônicos mas não suspensão. Alguns polímeros acrílicos são eficazes em sistemas catiônicos espessantes, mas estes podem ser limitados por pH, requerem concentrações altas, tem custo em uso alto e frequentemente têm limites estreitos de compatibilidade com os materiais catiônicos.

[0015] Os tensoativos aniônicos são frequentemente usados como agentes detersivos em purificadores e produtos de limpeza por causa de suas propriedades de limpeza e espumação excelentes. Os tensoativos aniônicos exemplares tradicionalmente utilizados nestas formulações incluem, por exemplo, sulfatos de alquila e alquil benzeno sulfonatos. Enquanto os tensoativos aniônicos e, em particular, os sulfatos e os sulfonatos aniônicos sejam agentes detersivos eficientes, estes são irritantes oculares severos e

capazes de causar irritação dérmica brandas a moderadas a algumas pessoas sensibilizadas. Consequentemente, tem se tornado aumentadamente importantes aos consumidores que as composições purificadoras aquosas sejam brandas em que estes não irritam os olhos e a pele quando em uso. Os fabricantes estão se esforçando para fornecer produtos purificadores brandos que também incorporam o benefício insolúvel e/ou agentes estéticos que requerem a suspensão estável. É conhecido que a irritação causada pelos sulfatos e sulfonatos aniônicos pode ser reduzida pela utilização das suas formas etoxiladas. Enquanto os tensoativos etoxilados podem mitigar a irritação ocular e da pele em composições em que estes são incluídos, um problema principal no uso destes tensoativos é que é difícil obter propriedades de limite de escoamento desejável em um sistema etoxilado.

[0016] Patente U. S. N°5,139,770 descreve o uso de homopolímeros reticulados de vinil pirrolidona em tensoativos contendo formulações tais como xampu condicionador para obter viscosidade relativamente altas. Entretanto, a patente não explica como criar a fluido de limite de escoamento com claridade ótica alta que também é afinamento de cisalhamento.

[0017] Patente U. S. N°5,663,258 descreve a preparação de copolímeros reticulados of vinil pirrolidona/acetato de vinila. As viscosidades altas são obtidas quando o polímero é combinado com água mas não existe explicação sobre o uso do polímero para a criação de um fluido de limite de escoamento que é ativado pelo tensoativo.

[0018] A Patente U. S. N° 6,645,476 descreve um polímero solúvel em água preparado a partir da polimerização do radical livre de um macrômero etoxilado hidrofobicamente modificado em combinação com um segundo monômero copolimerizável selecionada de ácidos insaturados e seus sais e/ou uma miríade de outros monômeros incluindo N-vinil lactams e acetato de vinila. Os polímeros preferidos são reticulados e são polimerizados a partir dos macrômeros etoxilados hidrofobicamente modificados em

combinação com ácido acrilamidolmetipropanossulfônico. As viscosidades de soluções aquosas a 1 % do polímero varia preferivelmente de 20.000 mPa·s a 100.000 mPa·s. Não existe explicação de um polímero ativado por tensoativo desprovido de unidades de repetição de macrômero etoxilado hidrofobicamente modificado fornecendo um fluido de limite de escoamento que apresentam boas propriedades de suspensão sem um aumento substancial na viscosidade.

[0019] Permanece um desafio de não apenas demonstrar a capacidade para colocar eficazmente as partículas em suspensão dentro de composições contendo microgel estável, mas também apresentam suavidade desejável, perfis de reologia desejáveis, claridade e características estéticas através de uma ampla faixa de temperatura e condições de pH em níveis de uso de polímero baixo. Consequentemente, existe uma necessidade para um fluido de limite de escoamento com base em partículas de microgel polimérico em que a concentração de polímero não é maior do que 5 % em peso com base no peso da composição em que este está incluído e tendo valor de limite de escoamento de pelo menos 0,1 Pa, em que o limite de escoamento, módulo elástico e claridade ótica são substancialmente independentes de pH. Existe uma necessidade de fornecer fluido de limite de escoamentos formulados com tensoativos brandos, tais como, por exemplo, tensoativos contendo porções de óxido de etileno.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0020] Em um aspecto, formas de realização da presente invenção dizem respeito a polímeros reticulados, não iônicos, anfifílicos que são intumescidos na presença de um tensoativo. Em outro aspecto, uma forma de realização da invenção diz respeito a um fluido de limite de escoamento que compreende um polímero anfifílico não iônico reticulado e um tensoativo.

[0021] Ainda, em outro aspecto, uma forma de realização da invenção diz respeito a uma composição aquosa espessada que compreende a polímero

reticulado, não iônico, anfifílico e pelo menos um tensoativo, em que a concentração do polímero não é maior do que 5 % em peso com base no peso total da composição e o pelo menos um tensoativo não é maior do que 30 % em peso da composição, o limite de escoamento da composição é de pelo menos 0,1 Pa com um índice de afinamento de cisalhamento menor do que 0,5 em taxas de cisalhamento entre cerca de 0,1 e cerca de 1 segundos recíprocos e em que o limite de escoamento, módulo elástico e claridade ótica da composição são substancialmente independentes de pH na faixa de cerca de 2 a cerca de 14.

[0022] Ainda, em outro aspecto, uma forma de realização da invenção diz respeito a uma composição aquosa espessada que compreende a polímero reticulado, não iônico, anfifílico e pelo menos um tensoativo, em que a concentração do polímero não é maior do que 5 % em peso com base no peso total da composição e o pelo menos um tensoativo não é maior do que 30 % em peso da composição, em que a razão do desvio padrão à média dos valores medidos para o limite de escoamento, módulo elástico e claridade ótica é menor do que 0,3 em um aspecto e menor do que 0,2 em outro aspecto na faixa de pH de cerca de 2 a cerca de 14.

[0023] Ainda, em outro aspecto, uma forma de realização da invenção diz respeito a uma composição aquosa espessada que compreende a polímero reticulado, não iônico, anfifílico e pelo menos um tensoativo, em que a concentração do polímero não é maior do que 5 % em peso com base no peso total da composição, e pelo menos um tensoativo não é maior do que 30 % em peso da composição, o limite de escoamento da composição é de pelo menos 0,1 Pa com um índice de afinamento de cisalhamento menor do que 0,5 em taxas de cisalhamento entre cerca de 0,1 e cerca de 1 segundos recíprocos e em que o limite de escoamento, módulo elástico e claridade ótica da composição são substancialmente independentes de pH na faixa de cerca de 2 a cerca de 14 e em que a composição é capaz de colocar as pérolas colocadas em suspensão de um tamanho entre 0,5 e 1,5 mm em que a diferença na

gravidade específica das pérolas com relação à água está na faixa de 0,2 a 0,5 por um período de pelo menos 4 semanas em temperatura ambiente.

[0024] Ainda, em outro aspecto, uma forma de realização da invenção diz respeito a uma composição aquosa espessada que compreende um polímero anfifílico não iônico reticulado e um ou mais tensoativos, em que a concentração do polímero não é maior do que 5 % em peso com base no peso total da composição, em que a concentração total do tensoativo não é maior do que 30 % em peso da composição, o limite de escoamento da composição é de pelo menos 0,1 Pa com um índice de afinamento de cisalhamento menor do que 0,5 em taxas de cisalhamento entre cerca de 0,1 e cerca de 1 segundos recíprocos e em que o limite de escoamento, módulo elástico e claridade ótica da composição são substancialmente independentes de pH na faixa de cerca de 2 a cerca de 14 e em que a composição é capaz de colocar as pérolas colocadas em suspensão de um tamanho entre 0,5 e 1,5 mm onde a diferença na gravidade específica das pérolas com relação à água está na faixa de 0,2 a 0,5 por um período de pelo menos 4 semanas em temperatura ambiente e em que um dos tensoativos contém porções de óxido de etileno e o dito tensoativo é maior do que 75 % em peso do tensoativo total.

[0025] As composições de polímero reticulado, não iônico, anfifílico bem como o fluido aquoso espessado que compreende composições poliméricas anfifílicas não iônicas e o pelo menos um tensoativo da presente invenção pode compreender adequadamente, consiste de ou consiste essencialmente dos componentes, elementos e delineações de processo descritos aqui. A invenção descrita ilustrativamente aqui adequadamente, pode ser praticada na ausência de qualquer elemento que não é especificamente descrito aqui.

[0026] A não ser que de outra maneira estabelecido, todas as porcentagens, partes e razões expressadas aqui são fundamentadas no peso total dos componentes contidos nas composições da presente invenção.

[0027] Como usado aqui, o termo "polímero anfifílico" significa que o material polimérico tem porções hidrofílicas e hidrofóbicas distintas. "Hidrofílico" tipicamente significa uma porção que interage de maneira intramolecular com a água e outras moléculas polares. "Hidrofóbico" tipicamente significa uma porção que interage preferivelmente com óleos, gorduras ou outras moléculas não polares em vez dos meios aquosos.

[0028] Como usado aqui, o termo "monômero hidrofílico" significa um monômero que é substancialmente solúvel em água. "substancialmente solúvel em água" refere-se a um material que é solúvel em água destilada (ou equivalente), a 25° C, em uma concentração de cerca de 3,5 % em peso em um aspecto e solúvel em torno de 10 % em peso em outro aspecto (calculado em uma base em peso de água mais monômero).

[0029] Como usado aqui, o termo "monômero hidrofóbico" significa um monômero que é substancialmente insolúvel em água. "substancialmente insolúvel em água" refere-se a um material que não é solúvel em água destilada (ou equivalente), a 25° C, em uma concentração de cerca de 3 % em peso em um aspecto e não é solúvel em torno de 2,5 % em peso em outro aspecto (calculado em uma base em peso de água mais monômero).

[0030] Por "não iônico" é entendido que um monômero, composição polimérica ou um polímero polimerizado a partir da composição polimérica é desprovido de porções iônicas ou ionizáveis ("não ionizável").

[0031] Uma porção ionizável é qualquer grupo que pode ser feito iônico pela neutralização com um ácido ou uma base.

[0032] Uma porção iônica ou ionizada e qualquer porção que foi neutralizada por um ácido ou uma base.

[0033] Por "substancialmente não iônico" é entendido que o monômero, composição polimérica ou polímero polimerizado a partir da composição polimérica contém menos do que 5 % em peso em um aspecto, menor do que 3 % em peso em outro aspecto, menor do que 1 % em peso em

outro aspecto, menor do que 0,5 % em peso ainda em outro aspecto, menor do que 0,1 % em peso em um aspecto adicional e menor do que 0,05 % em peso em outro aspecto, de uma porção ionizável e/ou uma ionizada.

[0034] A partir do propósito do relatório descritivo o prefixo "(met)acrila" inclui "acrila" bem como "metacrila". Por exemplo, o termo "(met)acrilamida" inclui tanto acrilamida quanto metacrilamida.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0035] Fig. 1 é uma plotagem do tamanho de partícula médio de um polímero reticulado, não iônico, anfifílico no fluido de limite de escoamento do Exemplo 12 formulado com dodecil sulfato de sódio (SDS) em várias concentrações.

[0036] Fig. 2 é uma plotagem dos módulos elásticos (G') e módulos viscosos (G'') como uma função de aumentar a amplitude de tensão osciladora (Pa) para a formulação de fluido de limite de escoamento do Exemplo 13. A plotagem mostra o ponto de cruzamento de G' e G'' que corresponde ao valor do limite de escoamento da formulação.

[0037] Fig. 3 é uma plotagem dos módulos elásticos (G') e módulos viscosos (G'') como uma função de aumentar a amplitude de tensão osciladora para um fluido de limite de escoamento formulado a partir do polímero reticulado, não iônico, anfifílico do Exemplo 9.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO EXEMPLARES

[0038] As formas de realização exemplares de acordo com a presente invenção serão descritas. Várias modificações, adaptações ou variações das formas de realização exemplares descritos aqui podem tornar-se evidentes para aqueles habilitados na técnica como tais são descritos. Será entendido que todas as tais modificações, adaptações ou variações que contam com as explicações da presente invenção e através das quais estas explicações avançaram na técnica, são considerados estarem dentro do escopo e espírito da presente invenção.

[0039] Enquanto o peso de sobreposição varia para os vários componentes e ingredientes que podem estar contidos nas composições da invenção foram expressas para formas de realização selecionadas e aspectos da invenção, deve estar facilmente evidente que a quantidade específica de cada componente nas composições descritas serão selecionadas de suas faixas descritas, tal que a quantidade de cada componente é ajustada tal que a soma de todos os componentes na composição totalizarão 100 por cento em peso. As quantidades utilizadas variarão com o propósito e o caráter do produto desejado e pode ser facilmente determinado por uma pessoa habilitada na técnica.

[0040] Foi inesperadamente descoberto que os fluidos de limite de escoamento altamente eficientes com afinamento de cisalhamento excelente e claridade ótica em uma faixa de pH ampla são obtidos se certos polímeros quimicamente reticulados, não iônicos, anfifílicos são misturados com tensoativos em água. Foi determinado que a reticulação fornece o equilíbrio exato entre a rigidez mecânica das partículas e expansão em meios de tensoativo aquoso. Os polímeros reticulados, não iônicos, anfifílicos da invenção apresentam intumescimento ativado por tensoativo alta em água que aumenta o diâmetro da partícula de pelo menos um fator de 2,5 em um aspecto e pelo menos 2,7 em outro aspecto. Além disso, os microgéis intumescidos com base em os polímeros da invenção interagem um com o outro em meios de tensoativo aquoso para criar materiais vítreos macios (SGMs) com rendimento de escoamento alto e fluxo de afinamento de cisalhamento que é substancialmente independente de pH.

Polímero Anfifílico

[0041] Os polímeros reticulados, não iônicos, anfifílicos úteis na prática da invenção são polimerizados a partir dos componentes monoméricos que contêm insaturação polimerização de radical livre. Em uma forma de realização, os polímeros reticulados, não iônicos, anfifílicos úteis na prática

da invenção são polimerizados a partir da composição polimérica que compreende pelo menos um monômero insaturado hidrofílico não iônico, pelo menos um monômero hidrofóbico insaturado e pelo menos um monômero de reticulação poliinsaturado. Em um aspecto, o copolímero pode ser polimerizado a partir da composição polimérica que compreende qualquer razão em peso de monômero insaturado hidrofílico não iônico para o monômero hidrofóbico insaturado.

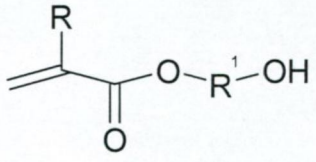
[0042] Em uma forma de realização, os copolímeros podem ser polimerizados a partir da composição polimérica tipicamente têm uma razão de monômero hidrofílico para monômero hidrofóbico de cerca de 5:95 % em peso a cerca de 95:5 % em peso, de cerca de 15:85 % em peso a cerca de 85:15 % em peso em outro aspecto e de cerca de 30:70 % em peso a cerca de 70:30 % em peso em outro aspecto, com base no peso total dos monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos presentes. O componente de monômero hidrofílico pode ser selecionado de um monômero hidrofílico simples ou uma mistura de monômeros hidrofílicos e o componente de monômero hidrofóbico pode ser selecionada de um monômero hidrofóbico simples ou uma mistura de monômero hidrofóbicos.

Monômero hidrofílico

[0043] Os monômeros hidrofílicos adequados para a preparação das composições de polímero reticulado, não iônico, anfifílico da invenção são selecionados, mas não são limitados a (met)acrilatos de hidróxi alquila (C_1-C_5); N-vinilamidas de cadeia aberta e cíclicas (N-vinillactams contendo de 4 a 9 átomos na porção de anel de lactam, em que os átomos de carbono do anel podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais grupos alquila inferiores tais como metila, etila ou propila); grupo amino contendo monômeros de vinila selecionada de (met)acrilamida, N-alquila (C_1-C_5) (met)acrilamidas, N,N-dialquila (C_1-C_5) (met)acrilamidas, N-alquila (C_1-C_5) aminoalquila (C_1-C_5) (met)acrilamidas e N,N-dialquila (C_1-C_5) aminoalquila

(C_1-C_5) (met)acrilamidas, em que as porções alquila nos grupos amino dissubstituídos podem ser os mesmos ou diferentes e em que as porções alquila nos grupos amino monossubstituídos e dissubstituídos pode ser opcionalmente substituídos por um grupo hidroxila; outros monômeros incluem álcool vinílico; vinil imidazol e (met)acrilonitrila. Misturas dos monômeros precedentes também podem ser utilizadas.

[0044] Os (met)acrilatos de hidróxi alquila (C_1-C_5) podem ser estruturalmente representados pela seguinte fórmula:



(I)

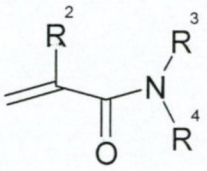
em que R é hidrogênio ou metila e R^1 é uma porção de alquileno bivalente contendo de 1 a 5 átomos de carbono, em que a porção de alquileno pode ser opcionalmente substituída por um ou mais grupos metila. Os monômeros representativos incluem 2-hidroxietil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato e misturas destes.

[0045] N-vinilamidas de cadeia aberta representativas incluem N-vinilformamida, N-metil-N-vinilformamida, N-(hidroximetila)-N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilmetilacetamida, N-(hidroximetila)-N-vinilacetamida e misturas destes.

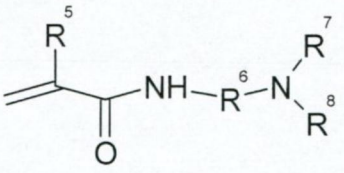
[0046] N-vinilamidas cíclicas representativas (também conhecido como N-vinillactams) incluem N-vinil-2-pirrolidinona, N-(1-metil vinila) pirrolidinona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-caprolactam, N-vinil-5-metil pirrolidinona, N-vinil-3,3-dimetil pirrolidinona, N-vinil-5-etil pirrolidinona e N-vinil-6-metil piperidona e misturas destes. Adicionalmente, monômeros contendo uma porção de um N-vinil lactam pendente também podem ser utilizados, por exemplo, (met)acrilato de N-vinil-2-etil-2-pirrolidona.

[0047] O grupo amino contendo monômeros de vinila incluem (met)acrilamida, diacetona acrilamida e monômeros que são estruturalmente

representados pelas seguintes fórmulas:



(II)



(III)

[0048] A Fórmula (II) representa N-alquila (C_1-C_5) (met)acrilamida ou N,N-dialquila (C_1-C_5) (met)acrilamida em que R^2 é hidrogênio ou metila, R^3 independentemente é selecionado de hidrogênio, alquila C_1 a C_5 e hidroxialquila C_1 a C_5 e R^4 independentemente é selecionado de é alquila C_1 a C_5 ou hidroxialquila C_1 a C_5.

[0049] A Fórmula (III) representa N-alquila (C_1-C_5) aminoalquila (C_1-C_5) (met)acrilamida ou N,N-dialquila (C_1-C_5) aminoalquila (C_1-C_5) (met)acrilamida em que R^5 é hidrogênio ou metila, R^6 é alquileno C_1 a C_5, R^7 independentemente é selecionado de hidrogênio ou alquila C_1 a C_5 e R^8 independentemente é selecionado de alquila C_1 a C_5.

[0050] N-alquil(met)acrilamidas representativas incluem mas não limitam-se a N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, N-(2-hidroxietila)(met)acrilamida, N-(3-hidroxipropila)(met)acrilamida e misturas destes.

[0051] N,N-dialquil(met)acrilamidas representativas incluem mas não limitam-se a N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N,N-(di-2-hidroxietila)(met)acrilamida, N,N-(di-3-hidroxipropila)(met)acrilamida, N-metila,N-etil(met)acrilamida e misturas destes.

[0052] N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas representativas incluem mas não limitam-se a N,N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, N,N-

dietilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida e misturas destes.

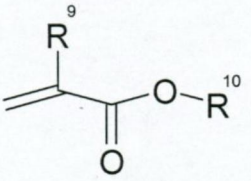
Monômero hidrofóbico

[0053] Os monômeros hidrofóbicos adequados para a preparação das composições de polímero reticulado, não iônico, anfifílico da invenção são selecionados, mas não são limitados a um ou mais de ésteres de ácido (met)acrílico com álcoois contendo de 1 a 30 átomos de carbono; vinil ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos contendo de 1 a 22 átomos de carbono; vinil ésteres de álcoois contendo de 1 a 22 átomos de carbono; vinil aromáticos contendo de 8 a 20 átomos de carbono; haletos de vinila; haletos de vinilideno; alfa-monoolefinas lineares ou ramificadas contendo de 2 a 8 átomos de carbono; um monômero associativo tem um grupo final hidrofóbico contendo de 8 a 30 átomos de carbono e misturas destes.

Monômero semi-hidrofóbico

[0054] Opcionalmente, pelo menos um monômero semi-hidrofóbico pode ser usado na preparação dos polímeros anfifílicos da invenção. Um monômero semi-hidrofóbico é similar em estrutura a um monômero associativo, mas tem um grupo final substancialmente não hidrofóbico selecionada de hidroxila ou uma porção contendo de 1 a 4 átomos de carbono.

[0055] Em um aspecto da invenção, os ésteres de ácido (met)acrílico com álcoois contendo de 1 a 30 átomos de carbono podem ser representados pela seguinte fórmula:

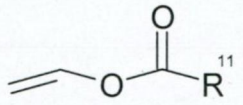


(IV)

em que R^9 é hidrogênio ou metila e R^{10} é alquila C_1 a C_{52}. Os monômeros representativos sob a fórmula (IV) incluem mas não limitam-se a metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato, sec-butil (met)acrilato, iso-butil (met)acrilato, hexil (met)acrilato), heptil (met)acrilato, octil

(met)acrilato, 2-etilexil (met)acrilato, decil (met)acrilato, isodecil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, tetradecil (met)acrilato, hexadecil (met)acrilato, estearil (met)acrilato, beenil (met)acrilato e misturas destes.

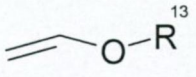
[0056] Vinil ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos contendo de 1 a 22 átomos de carbono podem ser representados pela seguinte fórmula:



(V)

em que R^{11} é um grupo alifático C_1 a C_{52} que pode ser um alquila ou alquenila. Os monômeros representativos sob a fórmula (V) incluem mas não limitam-se a acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, isobutirato de vinila, valerato de vinila, hexanoato de vinila, 2-metilexanoato de vinila, 2-etilexanoato de vinila, iso-octanoato de vinila, nonanoato de vinila, neodecanoato de vinila, decanoato de vinila, versatato de vinila, laurato de vinila, palmitato de vinila, estearato de vinila e misturas destes.

[0057] Em um aspecto, os vinil ésteres de álcoois contendo de 1 a 22 átomos de carbono podem ser representados pela seguinte fórmula:



(VI)

em que R^{13} é um alquila C_1 a C_{52}. Os monômeros representativos da fórmula (VI) incluem metil vinil éter, etil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilexil vinil éter, decil vinil éter, lauril vinil éter, estearil vinil éter, beenil vinil éter e misturas destes.

[0058] Os monômeros aromáticos de vinila representativos incluem mas não limitam-se a estireno, alfa-metilestireno, 3-metil estireno, 4-metil estireno, 4-propil estireno, 4-terc-butil estireno, 4-n-butil estireno, 4-n-decil estireno, vinil naftaleno e misturas destes.

[0059] Haletos de vinila e de vinilideno representativos incluem mas não limitam-se a cloreto de vinila e cloreto de vinilideno e misturas destes.

[0060] As alfa-olefinas representativas incluem, mas não limitam-se a etileno, propileno, 1-buteno, iso-butileno, 1-hexeno e misturas destes.

[0061] O monômero associativo da invenção tem uma porção de grupo final etilenicamente insaturado (i) para a polimerização de adição com os outros monômeros da invenção; uma porção de seção média de polioxialquileno (ii) para comunicar propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas seletivas ao polímero do produto e uma porção de grupo de extremidade hidrofóbica (iii) para fornecer propriedades hidrofóbicas seletivas ao polímero.

[0062] A porção (i) que fornece o grupo final etilenicamente insaturado pode ser um resíduo derivado de um ácido monocarboxílico α,β-etilenicamente insaturado. Alternativamente, a porção (i) do monômero associativo pode ser um resíduo derivado de um éter alílico ou vinil éter; um monômero de uretano substituído por vinila não iônico, tal como descrito na Patente U. S. Reeditada N° 33,156 ou A Patente U. S. N° 5,294,692; ou um produto de reação de uréia substituída por vinila, tal como descrito na Patente U. S. N° 5,011,978; as descrições relevantes de cada um são incorporadas aqui por referência.

[0063] A porção de seção média (ii) é um segmento de polialquileno of cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 10 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 15 a cerca de 60 em outro aspecto de unidades de óxido de alquileno C_5-C_4 de repetição. A porção de seção média (ii) inclui segmentos de polioxietileno, polioxipropileno e polioxibutileno e combinações destes que compreendem de cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 60 em outro aspecto de unidades de óxido de etileno, propileno e/ou butileno, dispostos em sequências aleatórias ou de bloco de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno.

[0064] A porção de grupo final hidrofóbico (iii) of o monômero associativo é uma porção de hidrocarboneto que pertence a uma das seguintes classes de hidrocarboneto: a alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-

C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído por alquila C_5-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e alquila C_5-C_{30} substituído por grupos arila.

[0065] Os exemplos não limitantes de porções de grupo final hidrofóbico adequado (iii) dos monômeros associativos são grupos alquila lineares ou ramificados tendo de cerca de 8 a cerca de 30 átomos de carbono, tal como caprila (C_8), iso-octila (ramificado C_8), decila (C_{10}), laurila (C_{12}), miristila (C_{14}), cetila (C_{16}), cetearila (C_{16}-C_{18}), estearila (C_{18}), isoestearila (ramificado C_{18}), araquidila (C_{50}), beenila (C_{52}), lignocerila (C_{54}), cerotila (C_{56}), montanila (C_{58}), melissila (C_{30}) e outros.

[0066] Os exemplos de grupos alquila lineares e ramificados tendo de cerca de 8 a cerca de 30 átomos de carbono que são derivados de uma fonte natural incluem, sem estar limitado a estes, grupos alquila derivados de óleo de amendoim hidrogenado, óleo de soja e óleo de canola (todos predominantemente C_{18}), óleo de sebo hidrogenado (C_{16}-C_{18}) e outros; e terpenóis C_{10}-C_{30} hidrogenado, tal como geraniol hidrogenado (ramificado C_{10}), farnesol hidrogenado (ramificado C_{15}), fitol hidrogenado (ramificado C_{50}) e outros.

[0067] Os exemplos não limitantes de grupos fenila substituídos por alquila C_5-C_{30} adequados incluem octilfenila, nonilfenila, decilfenila, dodecilfenila, hexadecilfenila, octadecilfenila, isooctilfenila, sec-butilfenila e outros.

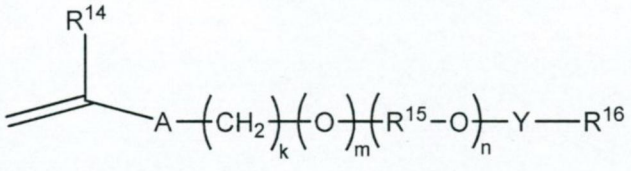
[0068] Os grupos alquila C_5-C_{40} substituídos por arila exemplares incluem, sem limitação a este, estirila (por exemplo, 2-feniletila), diestirila (por exemplo, 2,4-difenilbutila), triestirila (por exemplo, 2,4,6-trifenilexila), 4-fenilbutila, 2-metil-2-feniletila, tristirilfenolila e outros.

[0069] Os grupos alquila carbocíclicos C_8-C_{30} adequados incluem, sem estar limitado a estes, grupos derivados de esteróis a partir de fontes animais, tal como colesterol, lanosterol, 7-desidrocolesterol e outros; a partir de fontes vegetais, tal como fitoesterol, stigmasterol, campesterol e outros e

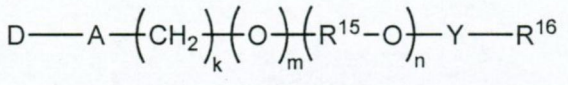
de fontes de levedura, tal como ergosterol, mycosterol e outros. Outros grupos finais hidrofóbicos de alquila carbocíclico úteis na presente invenção incluem, sem estar limitado a estes, ciclooctila, ciclododecila, adamantila, decaidronaftila e grupos derivados de materiais carbocíclicos naturais, tal como pineno, retinol hidrogenado, cânfora, álcool isobornílico e outros.

[0070] Os monômeros associativos úteis podem ser preparados por qualquer método conhecido na técnica. Ver, por exemplo, Patentes U. S. N° 4,421,902 concedida a Chang *et al.*; No. 4,384,096 concedida a Sonnabend; No. 4,514,552 concedida a Shay *et al.*; No. 4,600,761 concedida a Ruffner *et al.*; No. 4,616,074 concedida a Ruffner; No. 5,294,692 concedida a Barron *et al.*; No. 5,292,843 concedida a Jenkins *et al.*; No. 5,770,760 concedida a Robinson; e No. 5,412,142 concedida a Wilkerson, III *et al.*; cujas descrições pertinentes são incorporadas aqui por referência.

[0071] Em um aspecto, os monômeros associativos exemplares incluem aqueles representados pelas fórmulas (VII) e (VIIA) como segue:



VII

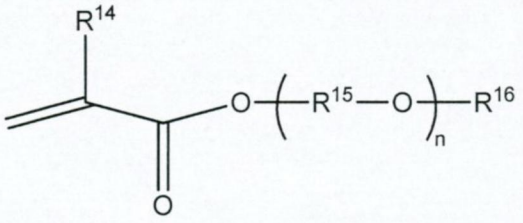


VIIA

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$,$-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$ ou $-CH_2CH_2NHC(O)-$; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de cerca de 0 a cerca de 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a cerca de 30, m é 1; D representa uma porção de vinila ou uma alila; $(R^{15}-O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que

pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero de bloco de unidades de oxialquileno C_5-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno bivalente selecionada de C_5H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes e n é um número inteiro na faixa de cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 10 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 15 a cerca de 60 em outro aspecto; Y é $-R^{15}O-$, $-R^{15}NH-$, -C(O)-, -C(O)NH-, $-R^{15}NHC(O)NH-$ ou -C(O)NHC(O)-; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído por alquila C_5-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e um alquila C_5-C_{30} substituído por arila; em que o grupo alquila R16, grupo arila, grupo fenila opcionalmente compreende um ou mais substituintes selecionados do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo alcoxila, grupo benzila grupo fenetila e um grupo halógeno.

[0072] Em um aspecto, o monômero associativo hidrofobicamente modificado é um (met)acrilato alcoxilado têm um grupo hidrofóbico contendo de 8 a 30 átomos de carbono representado pela seguinte fórmula:



VIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; R^{15} é uma porção de alquileno bivalente independentemente selecionada de C_5H_4, C_3H_6 e C_4H_8 e n representa um número inteiro que varia de cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 60 em outro aspecto, (R^{15}-O) pode estar disposto em uma configuração aleatória ou de bloco; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído por alquila C_5-C_{30} e um alquila C_5-C_{30} substituído por arila.

[0073] Os monômeros representativos sob a fórmula (VII) incluem

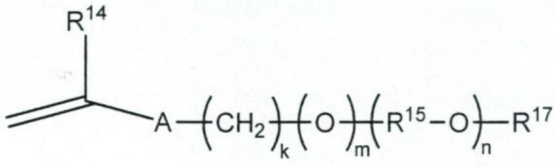
metacrilato polietoxilado de laurila (LEM), metacrilato polietoxilado de cetila (CEM), metacrilato polietoxilado de cetearila (CSEM), (met)metacrilato polietoxilado de estearila, (met)metacrilato polietoxilado de araquidila, metacrilato polietoxilado de beenila (BEM), (met)metacrilato polietoxilado de cerotila, (met)metacrilato polietoxilado de montanila, (met)metacrilato polietoxilado de melissila, (met)metacrilato polietoxilado de fenila, (met)metacrilato polietoxilado de nonilfenila, polioxietileno metacrilato de ω-tristirilfenila, onde a porção polietoxilada do monômero contém de cerca de 2 a cerca de 150 unidades de óxido de etileno em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 60 em outro aspecto; octilóxi polietilenoglicol (8) polipropilenoglicol (6) (met)acrilato, fenóxi polietileno glicol (6) polipropileno glicol (6) (met)acrilato e nonilfenóxi polietileno glicol polipropileno glicol (met)acrilato.

[0074] Os monômeros semi-hidrofóbicos da invenção são estruturalmente similares ao monômero associativo descrito acima, mas tem uma porção de grupo final substancialmente não hidrofóbico. O monômero semi-hidrofóbico tem uma porção de grupo final etilenicamente insaturado (i) para a polimerização de adição com os outros monômeros da invenção; uma porção de seção média de polioxialquileno (ii) para comunicar propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas seletivas ao polímero do produto e uma porção de grupo de extremidade semi-hidrofóbica (iii). A porção de grupo final insaturada (i) fornecendo o grupo final de vinila ou outro etilenicamente insaturado para a polimerização de adição é preferivelmente derivado de um ácido mono carboxílico α,β-etilenicamente insaturado. Alternativamente, a porção de grupo final (i) pode ser derivada de um resíduo de éter alílico, um resíduo de vinil éter ou um resíduo de um monômero de uretano não iônico.

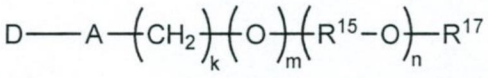
[0075] A seção média de polioxialquileno (ii) compreende especificamente um segmento de polioxialquileno, que é substancialmente similar à porção de polioxialquileno dos monômeros associativos descrito

acima. Em um aspecto, as porções de polioxialquileno (ii) incluem unidades de polioxietileno, polioxipropileno e/ou polioxibutileno que compreende de cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 60 em outro aspecto de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou unidades de óxido de butileno, dispostas em sequências aleatórias ou em bloco.

[0076] Em um aspecto, o monômero semi-hidrofóbico pode ser representado pelas seguintes fórmulas:



VIII



IX

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$,$-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$ ou $-CH_2CH_2NHC(O)-$; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de cerca de 0 a cerca de 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a cerca de 30, m é 1; $(R^{15}-O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero de bloco de unidades de oxialquileno C_5-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno bivalente selecionada de C_5H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes e n é um número inteiro na faixa de cerca de 2 a cerca de 150 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 120 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 60 em outro aspecto; R^{17} é selecionado de hidrogênio e um grupo alquila C_1-C_4 linear ou ramificado (por exemplo, metila, etila, propila, iso-propila, butila, iso-butila e terc-butila); e D representa uma porção de vinila ou uma alila.

[0077] Em um aspecto, o monômero semi-hidrofóbico sob a fórmula VIII podem ser representados pelas seguintes fórmulas:

$CH_2=C(R^{14})C(O)O-(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b-H$ VIIIA

$CH_2=C(R^{14})C(O)O-(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b-CH_3$ VIIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila e "a" é um número inteiro que varia de 0 ou 2 a cerca de 120 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 45 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de,25 em outro aspecto e "b" é um número inteiro que varia de cerca de 0 ou 2 a cerca de 120 em um aspecto, de cerca de 5 a cerca de 45 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de,25 em outro aspecto, submetido à condição que "a" e "b" não pode ser 0 ao mesmo tempo.

[0078] Os exemplos de monômeros semi-hidrofóbicos sob a fórmula VIIIA incluem metacrilato de polietilenoglicol disponível sob os nomes do produto Blemmer® PE-90 (R^{14} = metila, a = 2, b = 0), PE-200 (R^{14} = metila, a = 4,5, b = 0) e PE-350 (R^{14} = metil a = 8, b = 0,); metacrilato de polipropileno glicol disponível sob os nomes do produto Blemmer® PP-1000 (R^{14} = metila, b = 4-6, a = 0), PP-500 (R^{14} = metila, a = 0, b = 9), PP-800 (R^{14} = metila, a = 0, b = 13); polietilenoglicol metacrilato de polipropileno glicol disponível sob os nomes do produto Blemmer® 50PEP-300 (R^{14} = metila, a = 3,5, b = 2,5), 70PEP-350B (R^{14} = metila, a = 5, b = 2); acrilato de polietilenoglicol disponível sob os nomes do produto Blemmer® AE-90 (R^{14} = hidrogênio, a = 2, b = 0), AE-200 (R^{14} = hidrogênio, a = 2, b = 4,5), AE-400 (R^{14} = hidrogênio, a = 10, b = 0); acrilato de polipropilenoglicol disponível sob os nomes do produto Blemmer® AP-150 (R^{14} = hidrogênio, a = 0, b = 3), AP-400(R^{14} = hidrogênio, a = 0, b = 6), AP-550 (R^{14} = hidrogênio, a = 0, b = 9). Blemmer® é uma marca da NOF Corporation, Tóquio, Japão.

[0079] Os exemplos de monômeros semi-hidrofóbicos sob a fórmula VIIIB incluem metacrilato de metoxipolietilenoglicol disponível sob os nomes do produto Visiomer® MPEG 750 MA W (R^{14} = metila, a = 17, b = 0),

MPEG 1005 MA W (R^{14} = metila, a = 22, b = 0), MPEG 2005 MA W (R^{14} = metila, a = 45, b = 0) e MPEG 5005 MA W (R^{14} = metila, a = 113, b = 0) da Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Alemanha); Bisomer® MPEG 350 MA (R^{14} = metila, a = 8, b = 0) e MPEG 550 MA (R^{14} = metila, a = 12, b = 0) da GEO Specialty Chemicals, Ambler PA; Blemmer® PME-100 (R^{14} = metila, a = 2, b = 0), PME-200 (R^{14} = metila, a = 4, b = 0), PME400 (R^{14} = metila, a = 9, b = 0), PME-1000 (R^{14} = metila, a = 23, b = 0), PME-4000 (R^{14} = metila, a = 90, b = 0).

[0080] Em um aspecto, o monômero semi-hidrofóbico apresentado na fórmula IX podem ser representados pelas seguintes fórmulas:

CH_2=CH-O-$(CH_2)_d$-O-$(C_3H_6O)_e$-$(C_5H_4O)_f$-H IXA

CH_2=CH-CH_2-O-$(C_3H_6O)_g$-$(C_5H_4O)_h$-H IXB

em que d é um número inteiro de 2, 3 ou 4; e é um número inteiro na faixa de cerca de 1 a cerca de 10 em um aspecto, de cerca de 2 a cerca de 8 em outro aspecto e de cerca de 3 a cerca de 7 em outro aspecto; f é um número inteiro na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 em um aspecto, de cerca de 8 a cerca de 40 em outro aspecto e de cerca de 10 a cerca de 30 em outro aspecto; g é um número inteiro na faixa de 1 a cerca de 10 em um aspecto, de cerca de 2 a cerca de 8 em outro aspecto e de cerca de 3 a cerca de 7 em outro aspecto; and h é um número inteiro na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 em um aspecto e de cerca de 8 a cerca de 40 em outro aspecto; e, f, g e h pode ser 0 submetido à condição que e e f não pode ser 0 ao mesmo tempo e g e h não pode ser 0 ao mesmo tempo.

[0081] Os monômeros sob as fórmulas IXA e IXB estão comercialmente disponíveis sob os nomes comerciais Emulsogen® R109, R208, R307, RAL109, RAL208, e RAL307 vendidos pela Clariant Corporation; BX-AA-E5P5 vendidos pela Bimax, Inc. e combinações destes. EMULSOGEN7 R109 é um 1,4-butanodiol vinil éter aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=CH-

$O(CH_2)_4O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{10}H$; Emulsogen® R208 é um 1,4-butanodiol vinil éter aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=CH-$O(CH_2)_4O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{20}H$; Emulsogen® R307 é um 1,4-butanodiol vinil éter aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=CH-$O(CH_2)_4O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{30}H$; Emulsogen® RAL109 é um éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=$CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{10}H$; Emulsogen® RAL208 é um éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=$CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{20}H$; Emulsogen® RAL307 é um éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=$CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_5H_4O)_{30}H$; and BX-AA-E5P5 é um éter alílico aleatoriamente etoxilado/propoxilado tendo a fórmula empírica CH_2=$CHCH_2O(C_3H_6O)_5(C_5H_4O)_5H$.

[0082] Nos monômeros associativos e semi-hidrofóbicos da invenção, a porção de seção média de polioxialquileno contida nestes monômeros pode ser utilizada para adaptar a hidrofilicidade e/ou a hidrofobicidade dos polímeros em que estes estão incluídos. Por exemplo, porções de seção média ricas em porções de óxido de etileno são mais hidrofílicas enquanto as porções de seção média ricas em porções de óxido de propileno são mais hidrofóbicas. Ajustando-se as quantidades relativas de porções de óxido de etileno para óxido de propileno presentes nestes monômeros as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas dos polímeros em que em que estes monômeros estão incluídos podem ser adaptados como desejado.

[0083] A quantidade de monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico utilizada na preparação dos polímeros da presente invenção pode variar amplamente e depende, entre outras coisas, nas propriedades reológicas e estéticas finais desejadas no polímero. Quando utilizada, a mistura de reação monomérica contém um ou mais monômeros selecionada dos monômeros associativos e/ou semi-hidrofóbicos descritos acima em quantidades variantes

de cerca de 0,01 a cerca de 15 % em peso em um aspecto, de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 10 % em peso em outro aspecto, de cerca de 0,5 a cerca de 8 % em peso ainda, em outro aspecto e de cerca de1, 2 ou 3 a cerca de 5 % em peso em outro aspecto, com base no peso do total dos monômeros.

Monômero ionizável

[0084] Em um aspecto da invenção, as composições de polímero reticulado, não iônico, anfifílico da invenção podem ser polimerizadas a partir da composição polimérica incluindo de 0 a 5 % em peso de um monômero ionizável e/ou ionizado, com base no peso do total dos monômeros, contanto que o valor de limite de escoamento do fluido de limite de escoamento em que os polímeros da invenção estão incluídos não são nocivamente afetados (isto é, o valor de limite de escoamento do fluido não cai abaixo de 0,1 Pa).

[0085] Em outro aspecto, as composições poliméricas anfifílicas da invenção podem ser polimerizadas a partir da composição polimérica que compreende menor do que 3 % em peso em um aspecto, menor do que 1 % em peso em outro aspecto, menor do que 0,5 % em peso ainda em outro aspecto, menor do que 0,1 % em peso em um aspecto adicional e menor do que 0,05 % em peso em outro aspecto, de uma porção ionizável e/ou uma ionizada, com base no peso do total dos monômeros.

[0086] Os monômeros ionizáveis incluem monômeros que têm uma porção neutralizável de base e monômeros tendo uma porção neutralizável ácida. Os monômeros neutralizáveis de base incluem ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos olefinicamente insaturados e seus sais contendo de 3 a 5 átomos de carbono e anidridos destes. Os exemplos incluem ácido (met)acrílico, ácido itacônico, ácido maléico, anidrido maléico e combinações destes. Outros monômeros ácidos incluem ácido estirenossulfônico, ácido acrilamidoetilpropanossulfônico (Monômero AMPS®), ácido vinilssulfônico, ácido vinilfosfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico e seus sais.

[0087] Os monômeros neutralizáveis ácidos incluem monômeros olefinicamente insaturados que contém um átomo de nitrogênio básico capaz de formar um sal ou uma porção quaternizada na adição de um ácido. Por exemplo, estes monômeros incluem vinilpiridina, vinilpiperidina, vinilimidazol, vinilmetilimidazol, dimetilaminometil (met)acrilato, dimetilaminoetil (met)acrilato, dietilaminometil (met)acrilato e metacrilato, dimetilaminoneopentil (met)acrilato, dimetilaminopropil (met)acrilato e dietilaminoetil (met)acrilato.

Monômero de Reticulação

[0088] Em uma forma de realização, os polímeros reticulados, não iônicos, anfifílicos úteis na prática da invenção são polimerizados a partir da composição polimérica que compreende a primeiro monômero que compreende pelo menos um monômero insaturado hidrofílico não iônico, pelo menos um monômero hidrofóbico não iônico insaturado e misturas destes e um terceiro monômero que compreende pelo menos um monômero de reticulação poliinsaturado. Os monômeros de reticulação são utilizados para polimerizar as reticulações covalentes na cadeia principal polimérica. Em um aspecto, o monômero de reticulação é um composto poliinsaturado contendo pelo menos 2 porções insaturadas. Em outro aspecto, o monômero de reticulação contém pelo menos 3 porções insaturadas. Os compostos poliinsaturados exemplares incluem compostos de di(met)acrilato, tais como etileno glicol di(met)acrilato, polietileno glicol di(met)acrilato, trietileno glicol di(met)acrilato, 1,3-butileno glicol di(met)acrilato, 1,6-butileno glicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, neopentil glicol di(met)acrilato, 1,9-nonanodiol di(met)acrilato, 2,2′-bis(4-(acriloxi-propiloxifenila)propano e 2,2′-bis(4-(acriloxidietóxi-fenila)propano; compostos de tri(met)acrilato, tais como, trimetilolpropano tri(met)acrilato, trimetiloletano tri(met)acrilato e tetrametilolmetano tri(met)acrilato; compostos de tetra(met)acrilato, tais como ditrimetilolpropano

tetra(met)acrilato, tetrametilolmetano tetra(met)acrilato e pentaeritritol tetra(met)acrilato; compostos de hexa(met)acrilato, tais como dipentaeritritol hexa(met)acrilato; compostos de alila tais como alil (met)acrilato, dialilftalato, dialil itaconato, dialil fumarato e dialil maleato; éteres polialílicos de sacarose tendo de 2 a 8 grupos alila por molécula, éteres polialílicos de pentaeritritol, tais como éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol e éter tetralílico de pentaeritritol e combinações destes; éteres polialílicos de trimetilolpropano, tais como trimetilolpropano dialila, éter trimetilolpropano éter trialílico e combinações destes. Outros compostos poliinsaturados adequados incluem divinil glicol, divinil benzeno e metilenobisacrilamida.

[0089] Em outro aspecto, os monômeros poliinsaturados adequados podem ser sintetizados por intermédio de uma reação de esterificação de um poliol feito de óxido de etileno ou óxido de propileno ou combinações destes com anidrido insaturado, tais como anidrido maléico, anidrido citracônico, anidrido itacônico ou uma reação de adição com isocianato insaturado, tais como 3-isopropenil-α-α-dimetilbenzeno isocianato.

[0090] As misturas de dois ou mais dos compostos poliinsaturados precedentes também podem ser utilizados para reticular os polímeros anfifílicos não iônicos da invenção. Em um aspecto, a mistura de monômero de reticulação insaturado contém uma média de 2 porções insaturadas. Em outro aspecto, a mistura de monômeros de reticulação contém uma média de 2,5 porções insaturadas. Ainda, em outro aspecto, a mistura de monômeros de reticulação contém uma média de cerca de 3 porções insaturadas. Em outro aspecto, a mistura de monômeros de reticulação contém uma média de cerca de 3,5 porções insaturadas.

[0091] Em uma forma de realização da invenção, o componente de monômero de reticulação pode usado em uma quantidade que varia de cerca de 0,01 a cerca de 1 % em peso em um aspecto, de cerca de 0,05 a cerca de

0,75 % em peso em outro aspecto e de cerca de 0,1 a cerca de 0,5 % em peso em outro aspecto, com base no peso seco do polímero anfifílicos não iônicos da invenção.

[0092] Em outra forma de realização da invenção, o componente de monômero de reticulação contém uma média de cerca de 3 porções insaturadas e pode ser usado em uma quantidade que varia de cerca de 0,01 a cerca de 0,3 % em peso em um aspecto, de cerca de 0,02 a cerca de 0,25 % em peso em outro aspecto, de cerca de 0,05 a cerca de 0,2 % em peso em outro aspecto e de cerca de 0,075 a cerca de 0,175 % em peso ainda em outro aspecto e de cerca de 0,1 a cerca de 0,15 % em peso em outro aspecto, com base no peso total do, polímero anfifílico não iônico da invenção.

[0093] Em um aspecto, o monômero de reticulação é selecionado de trimetilolpropano tri(met)acrilato, trimetiloletano tri(met)acrilato, tetrametilolmetano tri(met)acrilato, éter trialílico de pentaeritritol e éteres polialílicos de sacarose tendo 3 grupos alila por molécula.

Síntese do polímero anfifílico

[0094] O polímero anfifílico não iônico, reticulado da presente invenção pode ser feito usando técnicas de polimerização de emulsão de radical livre convencional. Os processos de polimerização são realizados na ausência de oxigênio sob uma atmosfera inerte tal como nitrogênio. A polimerização pode ser realizada em um sistema solvente adequado tal como água. As quantidades menores de um solvente de hidrocarboneto, solvente orgânico, bem como misturas destes podem ser utilizados. As reações de polimerização são iniciadas por quaisquer meios que resultam na geração de um radical livre adequado. Os radicais termicamente derivados, em que as espécies radicais são geradas de dissociação homolítica, térmica de peróxidos, hidroperóxidos, persulfatos, percarbonatos, peroxiésteres, peróxido de hidrogênio e compostos azo podem ser utilizados. Os iniciadores podem ser solúveis em água ou insolúvel em água dependendo do sistema de solvente

utilizado por uma reação de polimerização.

[0095] Os compostos iniciadores podem ser utilizados em uma quantidade de até 30 % em peso em um aspecto, 0,01 a 10 % em peso em outro aspecto e 0,2 a 3 % em peso em outro aspecto, com base no peso total do polímero seco.

[0096] Os iniciadores solúveis em água de radical livre exemplares incluem, mas não são limitados a, compostos de persulfato inorgânicos, tal como persulfato de amônio, persulfato de potássio e persulfato de sódio; peróxidos tal como peróxido de hidrogênio, peróxido de benzoila, peróxido de acetila e peróxido de laurila; hidroperóxidos orgânicos, tal como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butila; perácidos orgânicos, tal como ácido peracético e compostos azo solúveis em água, tal como compostos de 2,2'-azobis(terc-alquil) tendo um substituinte de solubilização de água no grupo alquila. Os compostos solúveis em água de radical livre exemplar incluem, mas não são limitados a 2,2'-azobisisobutironitrila e outros. Os peróxidos e perácidos podem opcionalmente ser ativados com agentes de redução, tal como bissulfeto de sódio, formaldeído de sódio ou ácido ascórbico, metais de transição, hidrazina e outros.

[0097] Em um aspecto, catalisadores de polimerização azo incluem os Vazo® iniciadores de polimerização de radical livre, disponível de DuPont, tal como Vazo® 44 (2,2'-azobis(2-(4,5-diidroimidazolil)propano), Vazo® 56 dicloridreto (2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)), Vazo® 67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrila)) e Vazo® 68 (4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico)).

[0098] Opcionalmente, o uso dos sistemas iniciadores redox conhecidos como iniciadores de polimerização podem ser utilizados. Tais sistemas iniciadores redox incluem um antioxidante (iniciador) e um redutor. Os oxidantes adequados incluem, por exemplo, peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio, peróxido de potássio, hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de t-amila, hidroperóxido de cumeno, perborato de sódio, ácido

perfosfórico e sais destes, permanganato de potássio e amônio ou sais metálicos alcalinos de ácido peroxidissulfúrico, tipicamente em um nível de 0,01 % a 3,0 % em peso, com base no peso de polímero seco, são usados. O redutores adequados incluem, por exemplo, sais de amônio e metais alcalinos dos ácidos contendo enxofre, tal como sulfeto de sódio, bissulfeto, tiossulfato, hidrossulfeto, sulfeto, hidrossulfeto ou ditionita, ácido formadinossulfínico, ácido hidroximetanossulfônico, acetona bissulfeto, aminas tal como etanolamina, ácido glicólico, hidrato do ácido glioxílico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido 2-hidróxi-2-sulfinatoacético, ácido tartárico e sais dos ácidos precedentes tipicamente em um nível de 0,01 % a 3,0 % em peso, com base no peso de polímero seco, é usado. Em um aspecto, combinações de peroxodissulfatos com bissulfetos de amônio ou metais alcalinos podem ser usados, por exemplo, amônio peroxodissulfato e bissulfeto de amônio. Em outro aspecto, combinações de peróxido de hidrogênio contendo compostos (hidroperóxido de t-butila) como o oxidante com ácido ascórbico ou eritórbico como o redutor podem ser utilizados. A razão do composto contendo para o redutor está dentro da faixa de 30:1 a 0,05:1.

[0099] Nos processos de polimerização de emulsão podem ser vantajosos para estabilizar as gotículas ou partículas de polímero/monômero por meios dos auxiliares ativos de superfície. Tipicamente, estes são emulsificadores ou colóides protetores. Emulsificadores usados podem ser aniônico, não iônico, catiônico ou anfotérico. Exemplos de emulsificadores aniônicos são ácidos alquilbenzenossulfônicos, ácidos graxos sulfonados, sulfossuccinatos, sulfatos do ácido graxo, sulfatos de alquilfenol e sulfatos do éter do álcool graxo. Exemplos dos emulsificadores não iônicos utilizáveis são etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de álcool primário, etoxilatos do ácido graxo, etoxilatos de alcaloamida, etoxilatos de amina graxo, copolímeros de bloco EO/PO e alquilpoliglicosídeos. Exemplos de emulsificadores catiônicos

e anfotéricos usados são alcoxilatos de amina quartenizados, alquilbetaínas, alquilamidobetaínas e sulfobetaínas.

[0100] Exemplos de colóides protetores típicos são derivados de celulose, polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros de etileno glicol e propileno glicol, poliacetato de vinila, poli(vinil álcool), poli(vinil álcool) parcialmente hidrolizado, polivinil éter, amido e derivados de amido, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenoimina, polivinilimidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxazolid-2-ona, polivinil-2-metilimidazolina e ácido malêico ou copolímeros de anidrido. Os emulsificadores ou colóides protetores são costumeiramente usados em concentrações de 0,05 a 20 % em peso, com base no peso de monômeros totais.

[0101] A reação de polimerização pode ser realizada nas temperaturas que varia de 20 a 200° C em um aspecto, de 50 a 150° C em outro aspecto e de 60 a 100° C em outro aspecto.

[0102] A polimerização pode ser realizada na presença dos agentes de transferência de cadeia. Os agentes de transferência de cadeia adequada incluem, mas não são limitados a, compostos contendo trio e dissulfeto, tal como mercaptanos de alquila C_1-C_{18}, tal como mercaptanos de terc-butila, mercaptano de n-octila, mercaptano de n-dodecila, mercaptano de terc-dodecila mercaptano de hexadecila, mercaptano de octadecila; mercaptoálcoois, tal como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol; ácidos mercaptocarboxílicos, tal como ácido mercaptoacético e ácido 3-mercaptopropiônico; ésteres do ácido mercaptocarboxílico, tal como tioglicolato de butila, tioglicolato de isooctila, tioglicolato de dodecila, 3-mercaptopropionato de isooctila e 3-mercaptopropionato de butila; tioésteres; dissulfetos de alquila C_1-C_{18}; arildissulfetos; tióis polifuncionais tal como trimetilolpropano-tris-(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetra-(tioglicolato), pentaeritritol-tetra-

(tiolactato), dipentaeritritol-hexa-(tioglicolato) e outros; fosfitos e hipofosfitos; aldeídos C_1-C_4, tal como formaldeído, acetaldeído, propionaldeído; compostos de haloalquila, tal como tetracloreto de carbono, bromotriclorometano e outros; sais de hidroxilamônio tal como sulfato de hidroxilamônio; ácido fórmico; bissulfeto de sódio; isopropanol e agentes de transferência de cadeia catalítica tal como, por exemplo, complexos de cobalto (por exemplo, quelatos de cobalto (II)).

[0103] Os agentes de transferência de cadeia são geralmente usados nas quantidades que varia de 0,1 a 10 % em peso, com base no peso total dos monômeros presentes em um meio de polimerização.

Processo de emulsão

[0104] Em um aspecto exemplar da invenção, o polímero anfifílico não iônico, reticulado é polimerizado por intermédio de um processo de emulsão. O processo de emulsão pode ser conduzido em um reator simples ou nos reatores múltiplos como é bem conhecido na técnica. Os monômeros podem ser adicionados como uma mistura de batelada ou cada monômero pode ser medido no reator em um processo em estágios. Uma mistura típica na polimerização de emulsão compreende água, monômeros, um iniciador (usualmente solúvel em água) e um emulsificador. Os monômeros podem ser polimerizados por emulsão em um processo de polimerização de estágio simples, dois estágios ou estágios múltiplos de acordo com os métodos bem conhecidos na técnica de polimerização de emulsão. Em um processo de polimerização de dois estágios, os monômeros do primeiro estágio são adicionados e polimerizados primeiro no meio aquoso, seguido pela adição e polimerização dos monômeros de segundo estágio. O meio aquoso opcionalmente pode conter um solvente orgânico. Se utilizado o solvente orgânico é menor do que cerca de 5 % em peso de meio aquoso. Exemplos adequados dos solventes orgânicos miscíveis em água incluem, sem limitação, ésteres, éteres de alquileno glicol, ésteres do éter de alquileno

glicol, álcoois alifáticos de peso molecular inferior e outros.

[0105] Para facilitar emulsificação da mistura monomérica, a polimerização de emulsão é realizada na presença de pelo menos um tensoativo. Em uma forma de realização, a polimerização de emulsão é realizada na presença de tensoativo (base em peso ativo) variando na quantidade de cerca de 0,2 % a cerca de 5 % em peso em um aspecto, de cerca de 0,5 % a cerca de 3 % em outro aspecto e de cerca de 1 % a cerca de 2 % em peso em outro aspecto, com base em uma base de peso de monômero total. A mistura de reação de polimerização de emulsão também inclui um ou mais iniciadores de radicais livres que estão presentes em uma quantidade variando de cerca de 0,01 % a cerca de 3 % em peso com base no peso de monômero total. A polimerização pode ser realizada em um meio de álcool aquoso ou aquoso. Os tensoativos para facilitar uma polimerização de emulsão incluem aniônico, não iônico, anfotérico e tensoativos catiônicos, bem como misturas destes. Os tensoativos mais comumente aniônicos e não iônicos podem ser utilizados bem como misturas destes.

[0106] Os tensoativos aniônicos adequados para facilitar polimerizações de emulsão são bem conhecidos na técnica e incluem, mas não são limitados a sulfatos de alquila (C_6-C_{18}), sulfatos do éter de alquila (C_6-C_{18}) (por exemplo, sulfato de lauril de sódio e lauret sulfato de sódio), sais metálicos alcalinos e amino do ácido dodecilbenzenossulfônico, tal como sulfonato de benzeno de dodecila de sódio e dodecilbenzenossulfonato de dimetiletanolamina, sulfonato de bezeno de fenóxi de alquila de sódio (C_6-C_{16}), dissulfonato de bezeno de fenóxi de alquila de sódio (C_6-C_{16}), sulfonato de benzeno de fenóxi di-alquila de sódio (C_6-C_{16}), lauret-3 sulfossuccinato de dissódio, sulfossuccinato de dioctila de sódio, sulfonato de naftaleno de sec-butila, sulfonato de éter difenílico de dodecila de dissódio, sulfossuccinato de n-octadecila de dissódio, ésteres de fosfato de álcool etoxilatos ramificados e outros.

[0107] Os tensoativos não iônicos adequados para facilitar polimerizações de emulsão são bem conhecidos na técnica de polímero e incluem, sem limitação, etoxilatos de álcool graxo C8-C30 linear ou ramificado, tal como etoxilato do álcool caprílico, etoxilato do álcool laurílico, etoxilato do álcool miristílico, etoxilato do álcool cetílico, etoxilato do álcool estearílico, etoxilato do álcool cetearílico, etoxilato de esterol, oleil álcool etoxilato e, etoxilato do álcool beenílico; alcoxilatos de alquilfenol, tal como etoxilatos de octilfenol e copolímeros de bloco de polioxipropileno de polioxietileno e outros. Os etoxilatos do álcool graxo adicional adequados como tensoativos não iônicos são descritos abaixo. Outros tensoativos não iônicos úteis incluem ésteres do ácido graxo C_8-C_{22} de polioxietileno glicol, mono e diglicerídeos etoxilatos, ésteres de sorbitano e ésteres de sorbitano etoxilatos, ésteres glicol do ácido graxo C_8-C_{22}, copolímeros de óxido de bloco de etileno e óxido de propileno e combinações destes. O número de unidades de óxido de etileno em cada um dos etoxilatos precedentes pode variar de 2 e acima em um aspecto e de 2 a cerca de 150 em outro aspecto.

[0108] Opcionalmente, outros aditivos de polimerização de emulsão e auxiliares de processamento que são bem conhecidos na técnica de polimerização de emulsão, tal como emulsificadores auxiliares, colóides protetores, solventes, agentes de tamponação, agentes de quelação, eletrólitos inorgânicos, estabilizadores poliméricos, biocidas e agentes de ajuste de pH podem ser incluídos em um sistema de polimerização.

[0109] Em uma forma de realização da invenção, o colóide protetor ou emulsificador auxiliar é selecionado de poli(vinil álcool) que tem um grau de hidrólise variando de cerca de 80 a 95 % em um aspecto e de cerca de 85 a 90 % em outro aspecto.

[0110] Em uma polimerização de emulsão de dois estágios típicos, uma mistura dos monômeros é adicionada em um primeiro reator sob atmosfera inerte a uma solução de emulsificação do tensoativo (por exemplo,

tensoativo aniônico) em água. Os auxiliares de processamento opcionais podem ser adicionados como desejados (por exemplo, colóides protetores, emulsificadores auxiliares). Os conteúdos do reator são agitados para preparar uma emulsão de monômero. Um segundo reator equipado com um agitador, uma entrada de gás inerte e bombas de alimentação são adicionadas sob atmosfera inerte a quantidade desejada de água e tensoativo aniônico adicional e os auxiliares de processamento opcionais. Os conteúdos do segundo reator são aquecidos com mistura por agitação. Após os conteúdos do segundo reator atingem uma temperatura na faixa de cerca de 55 a 98° C, um iniciador de radical livre é injetado de modo que a solução do tensoativo aquoso formado no segundo reator e a emulsão de monômero a partir do primeiro reator é gradualmente medida no segundo reator em um período tipicamente variando de cerca de uma metade de cerca de quatro horas. A temperatura de reação é controlada na faixa de cerca de 45 a cerca de 95° C. Após finalização da adição de monômero, uma quantidade adicional do iniciador de radical livre pode ser opcionalmente adicionado ao segundo reator e a mistura de reação resultante é tipicamente mantida em uma temperatura de cerca de 45 a 95° C por um período de tempo suficiente para finalizar a reação de polimerização para obter a emulsão de polímero.

[0111] Em uma forma de realização, o polímero anfifílico não iônico, reticulados da invenção são selecionados de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende pelo menos 30 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4 (por exemplo, metacrilato de hidroxietila), 15 a 70 % em peso de pelo menos um acrilato de alquila C_1-C_{12}, 5 a 40 % em peso de pelo menos um vinil éster de a ácido carboxílico C_1-C_{10} (com base no peso de monômeros totais) e 0,01 a 1 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero).

[0112] Em outro aspecto, o polímero anfifílico não iônico, reticulado

da invenção é selecionado de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende pelo menos 30 % em peso metacrilato de hidroxietila, 15 a 35 % em peso acrilato de etila, 5 a 25 % em peso acrilato de butila, 10 a 25 % em peso de a vinil éster de um ácido carboxílico C_1-C_5 selecionado de vinila, acetato, propionato de vinila, butirato de vinila, isobutirato de vinila e valerato de vinila (a dita porcentagem em peso está com base no peso de monômeros totais) e de cerca de 0,01 a cerca de 0,3 % em peso de um monômero de reticulação tendo uma média de pelo menos 3 grupos insaturados reticuláveis (com base no peso seco do polímero).

[0113] Em outra forma de realização, o polímero anfifílico não iônico, reticulado da invenção é selecionado de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende de cerca de 30 a 60 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4 (por exemplo, metacrilato de hidroxietila), 15 a 70 % em peso de pelo menos um acrilato de alquila C_1-C_{12} (pelo menos um acrilato de alquila C_1-C_5 em outro aspecto), de cerca de 0,1 a cerca de 10 em peso de pelo menos um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico (com base no peso de monômeros totais) e de 0,01 a cerca de 1 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero).

[0114] Em outra forma de realização, o polímero anfifílico não iônico, reticulado da invenção é selecionado de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende de cerca de 35 a 50 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4 (por exemplo, metacrilato de hidroxietila), 15 a 60 % em peso de pelo menos um acrilato de alquila C_1-C_{12} (pelo menos um acrilato de alquila C_1-C_5 em outro aspecto), de cerca de 0,1 a cerca de 10 % em peso de pelo menos um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico (com base no peso de monômeros totais) e de 0,01 a cerca de 1 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero).

[0115] Em outra forma de realização, o polímero anfifílico não iônico, reticulado da invenção é selecionado de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende de cerca de 40 a 45 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4 (por exemplo, metacrilato de hidroxietila), 15 a 60 % em peso de pelo menos dois monômeros de acrilato de alquila C_1-C_5 diferentes, de cerca de 1 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico (com base no peso de monômeros totais) e de 0,01 a cerca de 1 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero).

[0116] Em outra forma de realização, o polímero anfifílico não iônico, reticulado da invenção é selecionado de um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende de cerca de 40 a 45 % em peso de acrilato de hidroxietila, 30 a 50 % em peso de acrilato de etila, 10 a 20 % em peso de acrilato de butila e de cerca de 1 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico (com base no peso de monômeros totais) e de 0,01 a cerca de 1 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso do polímero seco).

Fluidos de tensão do escoamento

[0117] Em um aspecto exemplar da invenção, o fluido de limite de escoamento da invenção compreende: i) pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado previamente descrito; ii) pelo menos um tensoativo selecionado de pelo menos um tensoativo aniônico, pelo menos um tensoativo catiônico, pelo menos um tensoativo anfotérico, pelo menos um tensoativo não iônico e combinações destes e iii) água.

[0118] Em outro aspecto exemplar da invenção, o fluido de limite de escoamento da invenção compreende: i) pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado previamente descrito; ii) pelo menos um tensoativo aniônico e iii) água.

[0119] Em outro aspecto exemplar da invenção, o fluido de limite de

escoamento da invenção compreende: i) pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado previamente descrito; ii) pelo menos um tensoativo aniônico e pelo menos um tensoativo anfotérico e iii) água.

[0120] De maneira surpreendente, os presentes polímeros anfifílicos podem ser ativados por um tensoativo para fornecer um fluido estável de limite de escoamento com propriedades estéticas e reológicas desejadas com a capacidade de suspender materiais insolúveis e particulados em um meio aquoso por períodos indefinidos de tempo independente do pH. O valor de limite de escoamento, módulo elástico e claridade óptica são substancialmente independentes de pH nas composições em que estes são incluídos. O fluido de limite de escoamento da invenção é útil na faixa de pH de cerca de 2 a cerca de 14 em um aspecto, de cerca de 3 a 11 em outro aspecto e de cerca de 4 a cerca de 9 em outro aspecto. Ao contrário dos polímeros reticulados responsivos por pH (ácido ou sensível à base) que requer neutralização com um ácido ou uma base para conceder um perfil reológico desejado, o polímero anfifílico não iônico, reticulado dos perfis reológicos da invenção são substancialmente independentes de pH. Substancialmente independentes do pH é significado que o fluido de limite de escoamento dentro do qual o polímero da invenção é incluído concede um perfil reológico desejado (por exemplo, um limite de escoamento de pelo menos 0,1 Pa em um aspecto, pelo menos pelo menos 0,5 Pa em outro aspecto, pelo menos 1 Pa ainda em outro aspecto e pelo menos 2 Pa em outro aspecto) através de uma faixa de pH ampla (por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 14) em que o desvio padrão nos valores de tensão do escoamento através da faixa de pH é menor do que 1 Pa em um aspecto, menor do que 0,5 Pa em outro aspecto e menor do que 0,25 Pa em outro aspecto da invenção.

[0121] Em um aspecto exemplar da invenção, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um tensoativo aniônico, um tensoativo opcional não

iônico e água.

[0122] Em outro aspecto exemplar, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um tensoativo aniônico, pelo menos um tensoativo anfotérico, um tensoativo opcional não iônico e água.

[0123] Ainda em um aspecto exemplar, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um tensoativo etoxilado aniônico, um tensoativo opcional não iônico e água. Em um aspecto, o grau médio de etoxilação no tensoativo aniônico pode variar de cerca de 1 a cerca de 3. Em outro aspecto, o grau médio de etoxilação é cerca de 2.

[0124] Ainda em um aspecto exemplar, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um tensoativo etoxilado aniônico, pelo menos um tensoativo anfotérico, um tensoativo opcional não iônico e água. Em um aspecto, o grau médio de etoxilação no tensoativo aniônico pode variar de cerca de 1 a cerca de 3. Em outro aspecto, o grau médio de etoxilação é cerca de 2.

[0125] Ainda em um aspecto exemplar, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um aniônico tensoativo não etoxilado, pelo menos um tensoativo etoxilado aniônico, um tensoativo opcional não iônico e água. Em um aspecto, o grau médio de etoxilação no tensoativo aniônico pode variar de cerca de 1 a cerca de 3. Em outro aspecto, o grau médio de etoxilação é cerca de 2.

[0126] Em outro aspecto exemplar, o fluido de limite de escoamento compreende pelo menos um polímero anfifílico não iônico, reticulado, pelo menos um aniônico tensoativo não etoxilado, pelo menos um tensoativo etoxilado aniônico, pelo menos um tensoativo anfotérico, um tensoativo opcional não iônico e água. Em um aspecto, o grau médio de etoxilação no tensoativo aniônico pode variar de cerca de 1 a cerca de 3. Em outro aspecto,

o grau médio de etoxilação é cerca de 2.

[0127] A quantidade de polímero anfifílico utilizado na formulação dos fluidos de limite de escoamento da invenção varia de cerca de 0,5 a cerca de 5 % em peso de sólidos de polímero (100 % do polímero ativo) com base no peso da composição total. Em outro aspecto, a quantidade de polímero anfifílico utilizada na formulação varia de cerca de 0,75 % em peso a cerca de 3,5 % em peso. Ainda em outro aspecto, a quantidade de polímero anfifílico utilizado no fluido de limite de escoamento varia de cerca de 1 a cerca de 3 % em peso. Em um aspecto adicional, a quantidade de polímero anfifílico utilizado no fluido de limite de escoamento varia de cerca de 1,5 % em peso a cerca de 2,75 % em peso. Ainda em um aspecto adicional, a quantidade de polímero anfifílico utilizada no fluido de limite de escoamento varia de cerca de 2 a cerca de 2,5 % em peso. O polímero anfifílico não iônico, reticulado utilizado na formulação dos fluidos de limite de escoamentos da invenção é um polímero de emulsão.

[0128] Os tensoativos utilizados para formular os fluidos de limite de escoamentos da invenção podem ser selecionados de tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos, tensoativos anfotéricos, tensoativos não iônicos e misturas destes.

[0129] Exemplos não limitantes de tensoativos aniônicos são descritos na *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, publicado por Allured Publishing Corporation e McCutcheon's, *Functional Materials*, North American Edition (1992); ambos de que são incorporados por referência neste em sua totalidade. O tensoativo aniônico pode ser qualquer um dos tensoativos aniônicos conhecidos ou previamente usados na técnicas das composições de tensoativo aquosas. Os tensoativos aniônicos adequados incluem mas não são limitados a sulfatos de alquila, sulfatos do éter de alquila, sulfonatos de alquila, sulfonatos de alcarila, α-olefina-sulfonatos, alquilamida sulfonatos, alcarilpoliéter sulfatos, alquilamidoéter

sulfatos, sulfatos de éter alquil monoglicerílica, sulfatos de alquil monoglicerídeo, sulfonatos de alquil monoglicerídeo, succinatos de alquila, sulfossuccinatos de alquila, sulfossuccinamatos de alquila, sulfossuccinatos do éter alquílico, amidossulfossuccinatos de alquila; sulfoacetatos de alquila, fosfatos de alquila, fosfatos de éter alquílico, carboxilatos de éter alquílico, amidoetercarboxilatos de alquila, ácidos N-alquilamino, aminoácidos de N-acila, peptídeos de alquila, tauratos de N-acila, isetionatos de alquila, sais de carboxilato em que o grupo acila é derivado dos ácidos graxos e o metal acalino, metal terroso alcalino, amônio, amina e sais de trietanolamina destes.

[0130] Em um aspecto, a porção de cátion dos sais precedentes é selecionado de sódio, potássio, magnésio, amônio, mono-, di- e sais de trietanolamina e sais de mono-, di- e tri-isopropilamina. os grupos de alquila e acila dos tensoativos precedentes contém de cerca de 6 a cerca de 24 átomos de carbono em um aspecto, de 8 a 22 átomos de carbono em outro aspecto e de cerca de 12 a 18 átomos de carbono em outro aspecto e pode ser saturado ou insaturado. Os grupos arila nos tensoativos são selecionados de fenila ou benzila. Os tensoativos contendo éter apresentados acima pode conter de 1 a 10 unidades de óxido de etileno e/ou óxido de propileno pela molécula de tensoativo em um aspecto e de 1 a 3 unidades do óxido de etileno pela molécula de tensoativo em outro aspecto.

[0131] Exemplos de suitable tensoativos aniônicos incluem mas não são limitados a sódio, potássio, lítio, magnésio e sais de amônio de sulfato de lauret, sulfato de tridecet, sulfato de miret, C_{12}-C_{13} sulfato de paret, C_{12}-C_{14} sulfato de paret e C_{12}-C_{15} sulfato de paret, etoxilado com 1, 2, 3, 4 ou 5 moles de óxido de etileno; sódio, potássio, lítio, magnésio, amônio e sulfato de lauril trietanolamina, sulfato de coco, sulfato de tridecila, sulfato de mirstila, sulfato de cetila, sulfato de cetearila, sulfato de estearila, sulfato de oleila e sulfato de sebo, sulfossuccinato de lauril de dissódio, sulfossuccinato de lauret de dissódio, isetionato de cocoil de sódio, sulfonato de olefina de sódio C_{12}-C_{14},

carboxilato lauret-6 de sódio, taurato de metil cocoil de sódio, glicinato de cocoil de sódio, sarcocinato de miristil de sódio, sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sarcosinato de cocoil de sódio, glutamato de cocoil de sódio, glutamato de miristoil de potássio, fosfato de monolauril trietanolamina e sabões de ácido graxo, incluindo o sódio, potássio, amônio e sais de trietanolamina dos ácidos graxos saturados ou insaturados contendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono.

[0132] Os tensoativos catiônicos podem ser quasiquer um dos tensoativos catiônicos conhecidos ou previamente usados na técnicas das composições de tensoativo aquosas. Os tensoativos catiônicos úteis podem ser um ou mais daqueles descritos, por exemplo, em *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, supra e *Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology*, 4° Ed., Vol. 23, pp. 478-541, os conteúdos de que são incorporados neste por referência. As classes adequadas dos tensoativos catiônicos incluem mas não são limitados a alquil aminas, alquil imidazolinas, aminas etoxiladas, compostos quartenários e ésteres quartenizados. Além disso, óxidos de alquil amina podem funcionar como um tensoativo catiônico em um pH baixo.

[0133] Os tensoativos de alquilamina podem ser sais de alquilaminas C12-C22 graxas primárias, secundárias e terciárias, substituída ou não substituída e substâncias algumas vezes referidas como "amidoaminas". Exemplos não limitantes de alquilaminas e sais destes incluem dimetil cocamina, dimetil palmitamina, dioctilamina, dimetil stearamina, dimetil soyamina, soyamina, miristil amina, tridecil amina, etil estearilamina, N-tallowpropano diamina, estearilamina etoxilatado, diidroxi etil estearilamina, araquidilbeenilamina, dimetil lauramina, cloridreto de estearilamina, cloreto de soyamina, formiato de estearilamina, Dicloreto de N-tallowpropano diamina e amodimeticona.

[0134] Exemplos não limitantes de amidoaminas e sais destes incluem

estearamido propil dimetil amina, estearamidopropil dimetilamina citrato, palmitamidopropil dietilamina e cocamidopropil dimetilamina lactato.

[0135] Exemplos não limitantes de tensoativos de alquil imidazolina incluem alquil hidroxietil imidazolina, tal como estearil hidroxietil imidazolina, coco hidroxietil imidazolina, etil hidroximetil oleil oxazolina e outros.

[0136] Exemplos não limitantes de aminas etoxilatadas incluem PEG-cocopoliamina, PEG-15 amina de sebo, quartenário-52 e outros.

[0137] Entre os compostos de amônio quartenários úteis como tensoativos catiônicos, alguns correspondem à fórmula geral: $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^{+})$ E^{-}, em que R^{20}, R^{21}, R^{22}, e R^{23} são independentemente selecionados de um grupo alifático tendo de 1 a cerca de 22 átomos de carbono ou um aromático, alcóxi, polioxialquileno, alquilamido, hidroxialquil, arila ou grupo alquilarila tendo 1 a cerca de 22 átomos de carbono na cadeia alquila e E^{-} é um ânion que forma sal tal como aqueles selecionados de halogênio, (por exemplo, cloreto, brometo), acetato, citrato, lactato, glicolato, fosfato, nitrato, sulfato e alquilsulfato. Os grupos alifáticos podem conter, além disso aos átomos de carbono e hidrogênio, ligações de éter, ligações do éster e outros grupos tal como grupos amino. Os grupos alifáticos de cadeia mais longa, por exemplo, aqueles de cerca de 12 carbonos ou mais, podem ser saturados ou insaturados. Em um aspecto, os grupos arila são selecionados de fenila e benzila.

[0138] Os tensoativos de amônio quartenários exemplares incluem, mas não são limitados a cloreto de cetil trimetilamônio, cloreto de cetilpiridínio, cloreto de dicetil dimetil amônio, cloreto de diexadecil dimetil amônio, cloreto de estearil dimetil benzil amônio, cloreto de dioctadecil dimetil amônio, cloreto de dieicosil dimetil amônio, cloreto de didocosil dimetil amônio, cloreto de diexadecil dimetil amônio, acetato de diexadecil dimetil amônio, cloreto de beenil trimetil amônio, cloreto de benzalcônio,

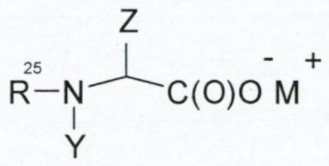
cloreto de benzetônio e cloreto de di(coconutalquil) dimetil amônio, cloreto de ditallowdimetil amônio, cloreto de di(sebo hidrogenado) dimetil amônio, acetato de di(sebo hidrogenado) dimetil amônio, sulfato de ditallowdimetil amônio metila, fosfato de ditallow dipropil amônio e nitrato de ditallow dimetil amônio.

[0139] No pH baixo, óxidos de amina podem protonar e comportar similarmente as aminas de N-alquila. Exemplos incluem, mas não são limitados a, óxido de dimetil- dodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietil) amina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido di(2- hidroxietil)-tetradecilamina, óxido de dimetilexadecilamina, óxido de beenamina, óxido de cocamina, óxido de deciltetradecilamina, óxido diidroxietil C12-C15 alcóxipropilamina, óxido de cocamina diidroxietil, óxido de diidroxietil lauramina, óxido de diidroxietil estearamina, óxido de diidroxietil tallowamina, óxido de amina de semente de palma hidrogenada, óxido de tallowamina hidrogenado, óxido hidroxietil hidroxipropil alcóxipropilamina C_{12}-C_{15}, óxido de lauramina, óxido de miristamina, óxido de cetilamina, óxido de oleamidopropilamina, óxido de oleamina, óxido de palmitamina, PEG-3 óxido de lauramina, óxido de dimetil lauramina, óxido de trisfosfonometilamina potássica, óxido de soyamidopropilamina, óxido de cocamidopropilamina, óxido de estearamina, óxido de tallowamina e misturas destes.

[0140] O termo "tensoativo anfotérico" como usado neste, também é pretendido abranger tensoativos zwiteriônicos, que são bem conhecidos aos formuladores habilitados na técnica como um subsérie dos tensoativos anfotéricos. Exemplos não limitantes de tensoativos anfotéricos são descritos *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, supra e McCutcheon's, *Functional Materials*, North American Edition, supra; ambos de que são incorporados por referência neste em sua totalidade. Exemplos adequados incluem mas não são limitados aos aminoácidos (por exemplo,

aminoácidos de N-alquila e aminoácidos de N-acila), betaínas, sultaínas e anfocarboxilatos de alquila.

[0141] Os tensoativos com base em aminoácido adequados na prática da presente invenção incluem tensoativos representados pela fórmula:

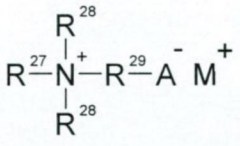


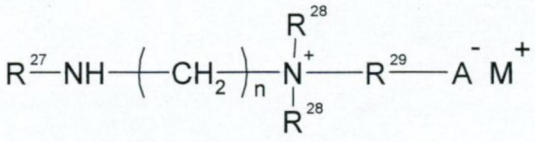
em que R^{25} representa a grupo de hidrocarboneto saturado ou insaturado tendo 10 a 22 átomos de carbono ou um grupo acila contendo um grupo de hidrocarboneto saturado ou insaturado tendo 9 a 22 átomos de carbono, Y é hidrogênio ou metila, Z é selecionado de hidrogênio, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2C_6H_5$, $-CH_2C_6H_4OH$, $-CH_2OH$, $-CH(OH)CH_3$, $-(CH_2)_4NH_2$, $-(CH_2)_3NHC(NH)NH_2$, $-CH_2C(O)O^-M^+$, $-(CH_2)_2C(O)O^-M^+$. M é um cátion que forma o sal. Em um aspecto, R^{25} representa um radical selecionada de um grupo de alquila C_{10} a C_{22} linear ou ramificado, um grupo de alquenila C_{10} a C_{22} linear ou ramificado, um grupo acila representado por $R^{26}C(O)$-, em que R^{26} é selecionado um grupo alquila C_9 a C_{22} linear ou ramificado, um grupo alquenila C_9 a C_{22} linear ou ramificado. Em um aspecto, M^+ é um cátion selecionado de sódio, potássio, amônio e trietanolamina (TEA).

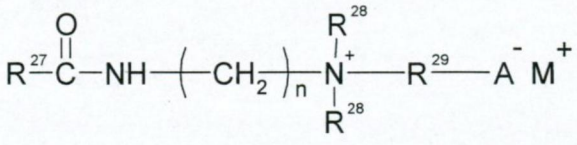
[0142] Os tensoativos de aminoácidos podem ser derivados de aquilação e acilação dos α-aminoácidos tal como, por exemplo, alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, fenilalanina, serina, tirosina e valina. Os tensoativos de aminoácidos de N-acil representativos são, mas não limitados ao mono- e di- sais de carboxilato (por exemplo, sódio, potássio, amônio e TEA) do ácido glutâmico N-acilado, por exemplo, glutamato de cocoil de sódio, glutamato lauroil de sódio, glutamato de miristoil de sódio, glutamato de palmitoil de sódio, glutamato de estearoil de sódio, diglutamato de cocoil de sódio, diglutamato de estearoil de sódio,

glutamato de cocoil potássico, glutamato de lauroil potássico e glutamato de miristoil de potássio; os sais de carboxilato (por exemplo, sódio, potássio, amônio e TEA) de alanina N-acilada, por exemplo, alaninato de cocoil de sódio e alaninato de lauroil TEA; os sais de carboxilato (por exemplo, sódio, potássio, amônio e TEA) de glicina N-acilada, por exemplo, glicinato de cocoil de sódio e glicinato de cocoil potássico; os sais de carboxilato (por exemplo, sódio, potássio, amônio e TEA) de sacorsina N-acilada, por exemplo, sarcosinato de lauroil de sódio, sarcosinato de cocoil de sódio, sarcosinato de miristoil de sódio, sarcosinato de oleoil de sódio e sarcosinato de lauroil amônio e misturas dos tensoativos precedentes.

[0143] As betaínas e sultaínas úteis na presente invenção são selecionados de alquil betaínas, alquilamino betaínas e alquilamido betaínas, bem como as sulfobetaínas (sultaínas) correspondentes representadas pelas fórmulas:





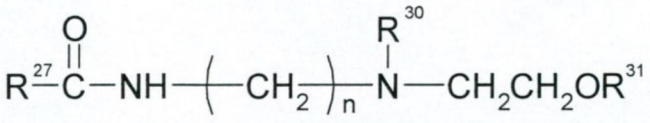


em que R^{27} é um grupo alquila ou alquenila C_7-C_{22}, cada R^{28} independentemente é um grupo alquila C1-C4, R^{29} é um grupo alquileno C1-C5 ou um grupo alquileno C1-C5 substituído por hidróxi, n é um número inteiro de 2 a 6, A é um grupo carboxilato ou sulfonato e M é um cátion que forma o sal. Em um aspecto, R^{27} é um grupo alquila C11-C18 ou um grupo

alquenila C11-C18. Em um aspecto, R^{28} é metila. Em um aspecto, R^{29} é metileno, etileno ou hidróxi propileno. Em um aspecto, n é 3. Em um aspecto adicional, M é selecionado de sódio, potássio, magnésio, amônio e mono-, di- e cátions de trietanolamina.

[0144] Exemplos de betaínas adequadas incluem, mas não são limitados a, lauril betaína, coco betaína, oleil betaína, cocoexadecil dimetilbetaína, lauril amidopropil betaína, cocoamidopropil betaína (CAPB) e cocamidopropil hidroxissultaína.

[0145] Os alquilanfocarboxilatos tal como os alquilanfoacetatos e alquilanfopropionatos (carboxilatos mono- e disubstituídos) podem ser representados pela fórmula:



em que R^{27} é um grupo alquila ou alquenila C_7-C_{22}, R^{30} é $-CH_2C(O)O^- M^+$, $-CH_2CH_2C(O)O^- M^+$ ou $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^- M^+$, R^{31} é hidrogênio ou $-CH_2C(O)O^- M^+$ e M é um cátion selecionado de sódio, potássio, magnésio, amônio e mono-, di- e trietanolamina.

[0146] Os alquilanfocarboxilatos exemplares incluem, mas não são limitados a, cocoanfoacetato de sódio, lauroanfoacetato de sódio, capriloanfoacetato de sódio, cocoanfodiacetato de dissódio, lauroanfodiacetato de dissódio, caprilanfodiacetato de dissódio, capriloanfodiacetato de dissódio, cocoanfodipropionato de dissódio, lauroanfodipropionato de dissódio, caprilanfodipropionato de dissódio e capriloanfodipropionato de dissódio.

[0147] Exemplos não limitantes de tensoativos não iônicos são descritos na *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, supra e McCutcheon's, *Functional Materials*, North American, supra; ambos de que são incorporados por referência neste em sua totalidade. Exemplos adicionais de tensoativos não iônicos são descritos em Patente U.S.

N°. 4.285.841, to Barrat et al. e Patente U.S. N°. 4.284.532, to Leikhim et al., ambos de que são incorporados por referência neste em sua totalidade. Os tensoativos não iônicos tipicamente tem uma porção hidrofóbica, tal como um grupo alquila de cadeia longa ou um grupo grupo arila aquilado e uma porção hidrofílica contendo vários graus de porções de etóxi e/ou propóxi de etoxilação e/ou propoxilação (por exemplo, 1 a cerca de 50). Exemplos de algumas classes de tensoativos não iônicos que podem ser usados incluem, mas não são limitados a, alquilfenóis etoxilados, álcoois graxos etoxilados e propoxilados, éteres do polietileno glicol de metil glicose, éteres do polietileno glicol de sorbitol, copolímeros de bloco de óxido de etileno-óxido de propileno, ésteres de ácidos graxos etoxilados, produtos de condensação de óxido de etileno com aminas ou amidas de cadeia longa, produtos de condensação de óxido de etileno com álcoois e misturas destes.

[0148] Os tensoativos adequados não iônicos incluem, por exemplo, alquil polisacarídeos, álcool etoxilatos, copolímeros de bloco, etoxilatos de óleo de mamona, etoxilatos do álcool ceto/oleílicos, etoxilato do álcool cetearílicos, etoxilatos do álcool decílico, etoxilatos de dinonil fenol, etoxilatos de dodecil fenol, etoxilatos cobertos na extremidade, derivados de éter amina, alcanolamidas etoxilados, ésteres de etileno glicol, alcanolamidas do ácido graxo, alcoxilatos do álcool graxo, etoxilato do álcool laurílicos, etoxilatos do álcool mono-ramificado, etoxilatos de nonil fenol, etoxilatos de octil fenol, etoxilatos de oleil amina, alcoxilatos de copolímero aleatório, etoxilatos de sorbitan éster, etoxilatos do ácido esteárico, etoxilatos de estearil amina, etoxilatos de óleo de sebo do ácido graxo, etoxilatos de amina de sebo, etoxilatos de tridecanol, dióis acetilênicos, polioxietilenos sorbitol e misturas destes. Vários exemplos específicos de tensoativos adequados não iônicos incluem, mas não são limitados a, metil glucet-10, PEG-20 metil glicose diestearato, PEG-20 metil glicose sesquiestearato, cetet-8, cetet-12, dodoxinol-12, lauret-15, PEG-20 óleo de mamona, polisorbato 20, estearet-

20, polioxietileno-10 éter cetílico, polioxietileno-10 éter estearílico, polioxietileno-20 éter cetílico, polioxietileno- 10 éter oleílico, polioxietileno-20 éter oleílico, um nonilfenol etoxilado, octilfenol etoxilado, dodecilfenol etoxilado ou álcool graxo etoxilado (C6-C22), incluindo 3 a 20 porções de óxido de etileno, polioxietileno-20 éter isoexadecílico, polioxietileno-23 laurato de glicerol, polioxietileno-20 estearato de glicerila, PPG-10 éter metil glicose, PPG-20 éter metil glicose, polioxietileno-20 sorbitan monoésteres, polioxietileno-80 óleo de mamona, polioxietileno-15 éter tridecílico, polioxietileno-6 éter tridecílico, lauret-2, lauret-3, lauret-4, PEG-3 óleo de mamona, PEG 600 dioleato, PEG 400 dioleato, poloxâmeros tal como poloxâmero 188, polisorbato 21, polisorbato 40, polisorbato 60, polisorbato 61, polisorbato 65, polisorbato 80, polisorbato 81, polisorbato 85, sorbitan caprilato, sorbitan cocoato, sorbitan diisoestearato, sorbitan dioleato, sorbitan diestearato, éster do ácido sorbitan graxo, sorbitan isoestearato, sorbitan laurato, sorbitan oleato, sorbitan palmitato, sorbitan sesquiisoestearato, sorbitan sesquioleato, sorbitan sesquiestearato, sorbitan stearato, sorbitan triisoestearato, sorbitan trioleato, sorbitan triestearato, sorbitan undecilenate ou misturas destes.

[0149] Os tensoativos não iônicos de glicosídeo alquila também podem ser utilizados e são geralmente preparados pela reação de um monossacarídeo ou um composto hidrolizável a um monossacarídeo, com um álcool tal como um álcool graxo em um meio ácido. Por exemplo, Patente U.S. N°. 5.527.892 e 5.770.543 descreve alquil glicosídeos e/ou métodos para sua preparação. Exemplos adequados são comercialmente disponíveis sob os nomes de Glucopon™ 220, 225, 425, 600 e 625, PLANTACARE® e PLANTAPON®, todos de que estão disponível de Cognis Corporation of Ambler, Pennsylvania.

[0150] Em outro aspecto, tensoativos não iônicos incluem, mas não são limitados a, metil glicosídeos alcoxilados tal como, por exemplo, metil

glucet-10, metil glucet-20, PPG-10 éter metil glicose e PPG-20 éter metil glicose, disponível de Lubrizol Advanced Materials, Inc., sob os nomes comerciais, Glucam® E10, Glucam® E20, Glucam® P10 e Glucam® P20, respectivamente e metil glicosídeos alcoxilados hidrofobicamente modificados, tal como PEG 120 metil glicose dioleato, PEG-120 metil glicose trioleato e PEG-20 metil glicose sesquiestearato, disponível de Lubrizol Advanced Materials, Inc., sob os nomes comerciais, Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT e Glucamate™ SSE-20, respectivamente, também são adequados. Outros metil glicosídeos alcoxilados exemplares hidrofobicamente modificados são descritos na Patente U.S. N°. 6.573.375 e 6.727.357, as descobertas de que são incorporados nestes por referência em sua totalidade.

[0151] Outros tensoativos não iônicos úteis incluem silicones solúveis em água tal como PEG-10 Dimeticona, PEG-12 Dimeticona, PEG-14 Dimeticona, PEG-17 Dimeticona, PPG-12 Dimeticona, PPG-17 Dimeticona e formas derivadas/funcionalizadas destes tal 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 e Perfluorononiletil Carboxidecil PEG-10 Dimeticona.

[0152] A quantidade de pelo menos um tensoativo (base em peso ativo) utilizado na formulação dos fluidos de limite de escoamento da invenção varia de cerca de 1 a cerca de 30 % em peso com base no peso de total fluido de limite de escoamento composition. Em outro aspecto, a quantidade de pelo menos um tensoativo utilizado na formulação varia de cerca de 3 a cerca de 25 % em peso. Ainda em outro aspecto, a quantidade de pelo menos um tensoativo utilizado no fluido de limite de escoamento varia de cerca de 5 a cerca de 22 % em peso. Em um aspecto adicional, a quantidade de pelo menos um tensoativo utilizado varia de cerca de 6 a cerca de 20 % em peso. Ainda em um aspecto adicional, a quantidade de pelo

menos um tensoativo é cerca de 10, 12, 14, 16 e 18 % em peso com base no peso total de fluido de limite de escoamento.

[0153] Em uma forma de realização da invenção, a razão em peso (com base no material ativo) do tensoativo aniônico (não etoxilado e/ou etoxilado) para tensoativo anfotérico pode variar de cerca de 10:1 a cerca de 2:1 em um aspecto e pode ser 9:1, 8:1, 7:1 6:1, 5:1, 4,5:1, 4:1 ou 3:1 em outro aspecto. Quando utilizando um tensoativo aniônico etoxilado em combinação com um tensoativo não aniônico etoxilado e um tensoativo anfotérico, a razão em peso (com base no material ativo) do tensoativo aniônico etoxilado ao tensoativo não aniônico etoxilado para tensoativo anfotérico pode variar de cerca de 3,5:3,5:1 em um aspecto a cerca de 1:1:1 em outro aspecto.

[0154] Em uma forma de realização, o valor de limite de escoamento do fluido é de pelo menos cerca de 0,1 Pa em um aspecto, cerca de 0,5 Pa em um aspecto, pelo menos cerca de 1 Pa em outro aspecto e pelo menos cerca de 1,5 Pa em outro aspecto. Em outra forma de realização, o fluido de tensão do escoamento varia de cerca de 0,1 a cerca de 20 Pa em um aspecto, de cerca de 0,5 Pa a cerca de 10 Pa em outro aspecto, de cerca de 1 a cerca de 3 Pa em outro aspecto e de cerca de 1,5 a cerca de 3,5 ainda em um aspecto adicional.

[0155] Opcionalmente, o fluidos de limite de escoamento da invenção pode conter um eletrólito. Eletrólitos adequados são compostos conhecidos e incluem sais de ânions multivalentes, tal como pirofosfato de potássio, tripolifosfato de potássio e citrato de sódio ou potássio, sais de cátions multivalentes, incluindo sais de metal terroso alcalino tal como cloreto de cálcio and brometo de cálcio, bem como haletos de zinco, cloreto de bário and nitrato de cálcio, sais de cátions monovalentes com ânions monovalentes, incluindo metais alcalinos ou haletos de amônio, tal como cloreto de potássio, cloreto de sódio, iodeto de potássio, brometo de sódio e brometo de amônio, metais alcalinos or amônio nitratos e combinações destes. A quantidade de eletrólito usado geralmente dependerá em uma quantidade do polímero

anfifílico incorporado, mas pode ser usado nos níveis de concentração de cerca de 0,1 a cerca de 4 % em peso em um aspecto e de cerca de 0,2 a cerca de 2 % em peso em outro aspecto, com base no peso da composição total.

[0156] O fluido de limite de escoamento deve ser facilmente derramável com um índice de afinamento de cisalhamento de menor do que 0,5 em taxas de cisalhamento entre 0,1 e 1 segundo recíproco e uma transmissão óptica de pelo menos 10 %. O fluido de limite de escoamento da invenção podem ser utilizados em combinação com a modificador de reologia (espessador) para intensificar o valor do escoamento de um líquido espesso. Em um aspecto, o fluido de limite de escoamento da invenção pode ser combinado com um não iônico modificador de reologia no qual o modificador de reologia quando utilizado sozinho não tem um valor de limite de escoamento suficiente. Qualquer modificador de reologia é adequado, contanto que é solúvel em água, estável e não contém os grupos iônicos ou inonizáveis. Modificadores de reologia adequados incluem, mas não são limitados a gomas naturais (por exemplo, gomas de poligalactomanan selecionada de *fenugreek*, cássia, feijão da alfarrobeira, tara e guar), celulose modificada (por exemplo, etilexiletilcelulose (EHEC), hidroxibutilmetilcelulose (HBMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), metil celulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC), hidroxipropilcelulose (HPC) e cetil hidroxietilcelulose) e misturas destesmetilcelulose, polietileno glicóis (por exemplo, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), polivinil álcool, poliacrilamidas (homopolímeros e copolímeros) e uretanos etoxilados hidrofobicamente modificados (HEUR). O modificador de reologia pode ser utilizado em uma quantidade variando de cerca de 0,5 a cerca de 25 % em peso em um aspecto, de cerca de 1 a cerca de 15 % em peso em outro aspecto e de cerca de 2 a cerca de 10 % em peso em outro aspecto, com base no peso de peso total da composição.

[0157] O fluidos de limite de escoamento da invenção pode ser usado em qualquer aplicação que requer propriedades de limite de escoamento. Os fluidos de limite de escoamento podem ser usados sozinho ou em combinação com outros fluidos para intensificar os valores de limite de escoamento destes.

[0158] Em uma forma de realização, os fluidos de limite de escoamento da invenção podem ser utilizados para colocar em suspensão os materiais de particulados e gotículas imsolúveis dentro de uma composição aquosa. Tais fluidos são úteis no óleo e gás, cuidado pessoal e indústrias de cuidado doméstico.

[0159] Na indústria de óleo e gás, o fluidos de limite de escoamento da invenção podem ser usados para intesificar o valor de limite de escoamento da perfuração e fluidos de fratura hidráulica e podem ser utilizados para recolocar em suspensão de estruturantes de cisalhamentos e fraturas de furo de poço, tais como, por exemplo, areia, bauxita sinterizada, esferas de vidro, materiais cerâmicos, pérolas de poliestireno e outros.

[0160] Na indústria de cuidado pessoal, os fluidos de limite de escoamento da invenção podem ser utilizados para melhorar as propriedades de limite de escoamento das composições detersivas, composições de cuidado da pele e cabelo, bem como cosméticos e podem ser utilizados para recolocar em suspensão silicones insolúveis, opacificadores e agentes perolescentes (por exemplo, mica, mica revestida), pigmentos, exfoliantes, agentes anticaspa, argila, argila intumescível, laponita, bolhas de gás, lipossomos, microesponjas, pérolas cosméticas, microcápsulas cosméticas e flocos. Os fluidos de limite de escoamento da invenção podem estabilizar estes materiais na suspensão por pelo menos um mês a 23° C em um aspecto, pelo menos 6 meses em outro aspecto, e pelo menos um ano em outro aspecto.

[0161] As composições estáveis mantém uma reologia aceitável, lisa com afinamento de cisalhamento bom propriedades sem aumento ou diminuição significante na viscosidade, com nenhuma separação de fase, por

exemplo, sedimentação ou desnatação (subindo para a superfície) ou perda da claridade em períodos de tempos extendidos, tal como por pelo menos um mês a 45°C.

[0162] Os componentes de pérola exemplares incluem, mas não são limitados a, pérolas de ágar, pérolas de alginato, pérolas de jojoba, pérolas de gelatina, pérolas Styrofoam™, poliacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), pérolas cosméticas de polietileno, pérolas de Unispheres™ e microcápsulas Unipearls™ (Induchem USA, Inc., Nova York, NY), Lipocapsule™, Liposphere™ e Lipopearl™ (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH) e flocos de liberação dérmica Confetti II™ (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY). As pérolas podem ser utilizadas como materiais estéticos ou podem ser usadas para encapsular agentes benéficos para proteger a partir dos efeitos de deterioração do ambiente ou pela ótima liberação e desempenho do produto final.

[0163] Em um aspecto, as pérolas cosméticas variam em tamanho de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 mm. Em outro aspecto, a diferença na gravidade específica da pérola e a água está entre cerca de +/- 0,01 e 0,5 em um aspecto e de cerca de +/- 0,2 a 0,3 g/ml em outro aspecto.

[0164] Em um aspecto, as microcápsulas variam em tamanho de cerca de 0,5 a cerca de 300 μm. Em outro aspecto, a diferença na gravidade específica entre as microcápsulas e água é cerca de +/- 0,01 a 0,5. Exemplos não limitantes de pérolas de microcápsula são descritas na Patente U.S. N°. 7.786.027, a descoberta de que é neste incorporado por referência.

[0165] Em um aspecto da invenção, a quantidade do componente particulado e/ou gotículas insolúveis podem variar de cerca de 0,1 % a cerca de 10 % em peso com base no peso total da composição.

[0166] Enquanto a sobreposição de peso varia por vários componentes e ingredientes que podem ser contidos nos fluidos de limite de escoamento da invenção foram expressados pelas formas de realização

selecionadas e aspectos da invenção, devem estar prontamente aparentes que a quantidade específica de cada componente nas composições será selecionada de sua faixa descrita tal que a quantidade de cada componente é ajustada de modo que a soma de todos os componentes na composição determinará o total 100 por cento em peso. As quantidades utilizadas variarão com o propósito e carácter do produto desejado e pode ser prontamente determinado por uma pessoa habilitada na técnica de formulação e a partir da literatura.

[0167] Esta invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos que são meramente para o propósito da ilustração e não serão consideradas como limitantes ao escopo da invenção ou a maneira em que este pode ser praticado. A não ser especificamente indicado de outra maneira, partes e porcentagens são dadas em peso.

[0168] As seguintes abreviações e nomes comerciais são utilizadas nos exemplos.

Abreviações

AA	Ácido acrílico
AMD	Acrilamida
Monômero de AMPS®	ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropanossulfônico, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
AN	Acrilonitrila
APE	Alil Pentaeritritol
n-BA	Acrilato de n-butila
BDGMA	Metacrilato de Butil Diglicol
BEM	Sipomer® (25) Metacrilato de beenila etoxilado, Rhodia
i-BMA	Metacrilato de iso-Butila
s-BMA	Metacrilato de sec-Butila
ChembetaínaTM CAD	Cocamidopropil Betaína (tensoativo anfotérico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35 % ativo)
CSEM	Visiomer® C18 PEG 1105 MA W Polietilenoglicol (25) Cetearil Metacrilato, Evonik Röhm GmbH
CICLO	Cicloexano
Celvol® 502 PVA	Álcool polivinílico (% de hidrólise = 87-89 %), Celanese Corpoartion
EA	Acrilato de etila

EMA	Metacrilato de etila
HBMA	Metacrilato de 4-Hidroxibutila
2-HEA	Acrilato de 2-Hidroxietila
HEMA	Metacrilato de 2-Hidroxietila
HPA	Acrilato de Hidroxipropila
HPMA	Metacrilato de 3-Hidroxipropila
LEM	Blemmer® PLE-200 Lauróxi Polietilenoglicol Metacrilato, NOF Corporation
LMA	Metacrilato de Laurila
MA	Acrilato de Metila
MAA	Ácido Metacrílico
MA EO/PO-300	Blemmer® 50PEP-300 Polietilenoglicol (3,5) Polipropilenoglicol (2,5) Metacrilato, NOF Corporation
MA EO/PO-800	Blemmer® 55PET-800 Polietilenoglicol (10) Polipropilenoglicol (5) Metacrilato, NOF Corporation
MAMD	Metacrilamida
MMA	Metacrilato de Metila
MPEG 350	Bisomer® 350 MA Metóxi Polietilenoglicol (8) Metacrilato, GEO Specialty Chemicals
MPEG 400	Blemmer® PME-400 Metóxi Polietilenoglicol (9) Metacrilato, NOF Corporation
MPEG S10 W	Bisomer® S10 W Metóxi Polietilenoglicol (23) Metacrilato, GEO Specialty Chemicals
NPEA-1300	Blemmer® ANE-1300, Nonilfenóxi Polietilenoglicol (30) Acrilato, NOF Corporation
OEO/POMA	Blemmer® 50POEP-800B Octóxi Polietilenoglicol (8) Polipropilenoglicol (6) Metacrilato, NOF Corporation (hidrófobo = 2-etilexil)
PEA	Blemmer® AAE-300 Fenóxi Polietilenoglicol (5,5) acrilato, NOF Corporation
PEO/POMA	Blemmer® 43PAPE-600B Fenóxi Polietilenoglicol (6) Polipropilenoglicol (6) Metacrilato, NOF Corporation
SEM-400	Blemmer® PSE-400 Estearóxi Polietilenoglicol (9) Metacrilato, NOF Corporation
SEM-1300	Blemmer® PSE-1300 Estearóxi Polietilenoglicol (30) Metacrilato, NOF Corporation
SMA	Metacrilato de estearila
STYSEM-25	Sipomer®, ω-Tristirilfenil Polioxietileno (25) Metacrilato)
Sulfochem™ ALS-K	Amônio Lauril Sulfato (tensoativo aniônico preservado com Kathon® Preservante CG de Rohm and Haas Company), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30 % ativo)

SulfochemTM ES-2	Sulfato lauret de sódio - 2 moles de etoxilação (tensoativo aniônico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (26 % ativo)
Sulfochem™ SLS	Sulfato de laurila de sódio (tensoativo aniônico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30 % ativo)
Sulfochem™ TLS	TEA-Lauril Sulfato (tensoativo aniônico) Lubrizol Advanced Materials, Inc. (40 % ativo)
TBHP	terc-butil hidroperóxido de t-butila
VA	Acetato de vinila
VA-10	Decanoato de vinila
VP	N-Vinilpirrolidona
i-PAMD	iso-Propilacrilamida
MAMD	Metacrilamida

Exemplo 1

[0169] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 50 % em peso de EA, 10 % em peso de n-BA, 10 % em peso de MMA, 30 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,08 % em peso com base no peso do polímero seco) é sintetizado como seguem.

[0170] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 16,67 gramas de Sulfochem™ tensoativo SLS (em seguida SLS), 250 gramas de EA, 50 gramas de n-BA, 50 gramas de MMA, 0,57 gramas de 70 % de APE e 150 gramas de HEMA. O iniciador A é feito pela mistura de 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água e 1,58 gramas de tensoativo SLS e então é aquecido a 60° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é então adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de monômero é medida ao recipiente de reação por um período de 150 minutos. Cerca de 3 minutos após o início da proporção da pré-mistura de monômero, redutor B é medido ao recipiente de

reação por um período de 180 minutos. Após finalização da alimentação do redutor B, a temperatura do recipiente de reação é mantida a 60° C por 60 minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 55° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,58 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico e 0,1 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,3 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,0 gramas de ácido eritórbico e 0,17 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C por cerca de 30 minutos. Então, o recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e seus conteúdos são filtrados através de 100 μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a 5 a 6 com hidróxido de amônio. A emulsão do polímero tem 30 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade 15 cps e um tamanho de partícula de 209 nm.

Exemplo 2

[0171] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 35 % em peso de EA, 20 % em peso de n-BA, 45 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,08 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado como seguem.

[0172] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 5 gramas de SLS, 175 gramas de EA, 100 gramas de n-BA, 0,57 gramas de 70 % de APE e 225 gramas de HEMA. O iniciador A é feito pela mistura de 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água, 13,3 gramas de SLS e 25 gramas de

poli(vinil álcool) (tendo um peso molecular médio 13,000-23,000 Daltons e 87-89 % hidrolizado de Sigma-Aldrich Co.). O recipiente reator é aquecido a 60° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é então adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de monômero é medida no recipiente de reação em um período de 150 minutos. Cerca de 3 minutos após o início da medição da pré-mistura de monômero, redutor B é medido no recipiente de reação em um período de 180 minutos. Após finalização da alimentação do redutor B, a temperatura do recipiente de reação é mantida a 60° C por 60 minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 55° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,58 gramas de 30 % de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico e 0,1 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,3 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,0 gramas de solução do ácido eritórbico e 0,17 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação foi mantido a 55° C por cerca de 30 minutos. Então, o recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e seus conteúdos são filtrados através de 100 μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a entre 5 e 6 com hidróxido de amônio. A emulsão do polímero tem 29,74 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 21 cps e um tamanho de partícula de 109 nm.

Exemplo 3

[0173] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 45 % em peso de EA, 15 % em peso de n-BA, 45 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,08 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado por um método similar ao Exemplo 2

exceto que 200 gramas de EA e 75 gramas de n-BA são usados. A emulsão do polímero tem 29,43 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 26 cps e um tamanho de partícula de 101 nm.

Exemplo 4 (comparativo)

[0174] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 50 % em peso de EA, 20 % em peso de MMA, 30 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,35 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado como seguem.

[0175] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 16,67 gramas de SLS, 250 gramas de EA, 75 gramas de MMA, 1,75 gramas de APE e 150 gramas de HEMA. O iniciador A é feito pela mistura de 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água e 1,58 gramas de SLS e então é aquecido a 60° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é então adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de monômero é medida ao recipiente de reação em um período de 144 minutos. Cerca de 3 minutos após o início da medição da pré-mistura de monômero, redutor B é proporcionado ao recipiente de reação em um período de 180 minutos. Após finalização da alimentação da pré-mistura do monômero, 25 gramas de MMA é medido no recipiente de reação em um período de 6 minutos. Após finalização da alimentação do redutor B, a temperatura do recipiente de reação é mantida a 60° C por 60 minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 55° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,58 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico e 0,1 gramas de 30 % de SLS em

25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,3 gramas de 30 % de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,0 gramas de solução do ácido eritórbico e 0,17 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C por cerca de 30 minutos. Então, o recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e filtrado através de 100 μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a entre 5 e 6 com hidróxido de amônio. A emulsão do polímero tem 28,65 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade 6 cps e um tamanho de partícula de 94 nm. Este polímero contém um nível relativamente alto de um reticulante (APE).

Exemplo 5 (comparativo)

[0176] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 50 % em peso de EA, 20 % em peso de MMA, 30 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,53 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado por um método similar ao Exemplo 4 exceto que 2,65 gramas de APE é usado. A emulsão do polímero tem 26,31 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 5 cps e um tamanho de partícula de 94 nm. Este polímero contém um nível relativamente alto do reticulante (APE).

Exemplo 6 (comparativo)

[0177] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 35 % em peso de EA, 20 % em peso de n-BA, 45 % em peso de HEMA e nenhum reticulante é preparado por um método similar ao Exemplo 2 exceto que nenhum APE é usado. A emulsão do polímero tem 29,55 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 26 cps e um tamanho de partícula de 93 nm.

Exemplo 7 (comparativo)

[0178] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 70 % em peso de EA, 20 % em peso de n-BA, 10 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,08 % em peso com base no peso do polímero seco) é sintetizado por um método similar ao Exemplo 2. A emulsão do polímero tem 29,73 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 26 cps e um tamanho de partícula de 93 nm.

Exemplo 8

[0179] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 40 % em peso de EA, 15 % em peso de n-BA, 10 % em peso HEA, 35 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,06 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado como seguem.

[0180] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 5 gramas de SLS, 200 gramas de EA, 75 gramas de n-BA, 50 gramas de acrilato de 2-hidroxiletila (HEA) e 175 gramas de HEMA. O iniciador A é feito pela mistura de 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água, 13,3 gramas de 30 % de SLS e 25 gramas de poli(vinil álcool) (tendo um peso molecular médio 13,000-23,000 Daltons e 87-89 % hidrolizado). O recipiente reator é aquecido a 60° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é então adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de monômero é medida ao recipiente de reação em um período de 150 minutos. Cerca de 3 minutos após o início da medição da pré-mistura de monômero, redutor B é medido ao recipiente de reação em um período de 180 minutos. Cerca de 60 minutos após o início da medição da pré-mistura de monômero, 0.43 gramas de 70 % de APE é adicionado a uma pré-mistura de monômero. Após finalização da alimentação do redutor B, a

temperatura do recipiente de reação é mantida a 60° C por 60 minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 55° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,58 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico e 0,1 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,3 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,0 gramas de solução do ácido eritórbico e 0,17 gramas de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 55° C por cerca de 30 minutos. Então, o recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e os conteúdos são filtrados através de 100- μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a entre 5 e 6 com hidróxido de amônio. A emulsão de polímero tem 30.44 % de sólidos de polímero, a viscosidade de 17 cps e um tamanho de partícula de 99 nm.

Exemplo 9

[0181] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 20 % em peso de EA, 15 % em peso de n-BA, 20 % em peso VA, 45 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,06 % em peso com base no peso do polímero seco) é sintetizado em uma maneira similar aquela do Exemplo 8. A mistura monomérica contém 20 gramas de VA, 20 gramas de EA, 75 gramas de n-BA e 225 gramas de HEMA. O poli(vinil álcool) no reator é trocado por um com um peso molecular médio cerca de 9.000-1.0000 Daltons e 80 % hidrolizado. A emulsão do polímero tem 30,1 % em peso de sólidos de polímero, a viscosidade de 14 cps e um tamanho de partícula de 135 nm.

Exemplo 10

[0182] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 20 % em peso de EA, 15 % em peso de n-BA,

20 % em peso VA, 45 % em peso de HEMA e reticulado com APE (0,06 % em peso com base no peso do polímero seco) é sintetizado em uma maneira similar aquela do Exemplo 9 exceto APE é adicionado em uma pré-mistura de monômero a cerca de 90 minutos após o início da medição da pré-mistura de monômero. A emulsão do polímero resultante tem 29,94 % em peso de sólidos de polímero e a viscosidade de 16 cps, um tamanho de partícula de 130 nm.

Exemplos 11 a 17

[0183] O intumescimento das partículas de polímero individuais nas emulsões dos Exemplos 1 a 7 pelo tensoativo aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), é determinada pela preparação das amostras testadas contendo 0,01 % em peso do polímero (sólidos do polímero total), 20 mM de cloreto de sódio nas concentrações de tensoativo que varia de 0 a 6 mM em água. No caso onde haja intumescimento, o tamanho de partícula, medido pela dispersão de luz dinâmica (DLS), permanece constante até uma concentração de tensoativo crítico, mas monotonicamente aumentado acima esta concentração em um valor plateau nas concentrações de tensoativo maiores. Referindo-se a figura 1 uma razão de intumescimento ou expansão é obtida pelo polímero do Exemplo 12 pela divisão do valor plateau (250 nm) pelo tamanho da partícula abaixo do limiar da concentração crítica (93,5 nm) (razão de expansão de polímero: 250 nm/93,5 nm = 2,7).

[0184] As amostras contendo 3 % em peso de sólidos de polímero e 5 % em peso SLS em água são preparadas usando cada um dos polímeros preparados nos exemplos 1 a 7. O limite de escoamento, viscosidade e índice de afinamento de cisalhamento destas amostras foram determinadas pelas medições de cisalhamento fixa ou oscilatórias em um reômetro de tensão controlada (reômetro TA Instruments AR1000N, New Castle, DE) com geometria de cone e placa (40 mm de cone com um ângulo de cone de 2 graus e fenda de 56 μm) a 25° C. As medições oscilatórias são realizadas em uma frequência fixa que varia de 1Hz a 0,001Hz. Os módulos elástico e viscoso

(G' e G" respectivamente) são obtidos como uma função de aumento da amplitude de tensão. Nos casos onde as partículas de polímero intumescidas criam uma rede esmagada, G' é maior do que G" nas amplitudes de tensão baixa mas diminui nas amplitudes maiores cruzando G" por causa da ruptura da rede. A tensão correspondente a passagem de G' e G" é notada como um limite de escoamento. A figura 2 ilustra o ponto de passagem G' (enchimento sólido) e G'' (nenhum enchimento) (valor de limite de escoamento) pelo fluido de limite de escoamento do exemplo 13. Uma plotagem da viscosidade versus taxa de cisalhamento é obtido a partir das medições de cisalhamento fixas. A viscosidade em uma taxa de cisalhamento de $3s^{-1}$ é notada. O índice de afinamento de cisalhamento é obtido a partir de um ajuste de lei de energia ($\eta = K\gamma^{n-1}$) na faixa de taxa de cisalhamento 0,1 a $1s^{-1}$ onde η é viscosidade, γ é taxa de cisalhamento, n é o índice de afinamento de cisalhamento e K é um constante. A claridade óptica (expressada como porcentagem de transmissão ou % de T) das amostras é medida usando um Colorímetro Brinkmann PC 910 com um filtro de 420 nm. Os resultados destas medições são mostrados na Tabela 1, junto com a razão de expansão de polímero.

TABELA 1

Exemplo N°.	Polímero N°.	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade (Pa·s)	Índice de afinamento de cisalhamento	% de T	Razão de expansão de polímero	Estabilidade de suspensão (semanas)
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	NENHUM	0,024	1,0	4,5	2,2	Reprovado
15 (comparativo)	5	NENHUM	0,023	1,0	4,4	2,2	Reprovado
16 (comparativo)	6	NENHUM	0,06	1,0	93	--	Reprovado
17 (comparativo)	7	NENHUM	0,002	1,0	4,9	1,2	Reprovado

[0185] É claro que as composições do exemplos 11 a 13 (preparadas

com polímeros anfifílicos reticulados tendo razões de expansão maiores do que 2,5) tem um limite de escoamento alta (maior do que 0,5 Pa), afinamento de cisalhamento excelente e claridade óptica boa. As formulações comparativas do exemplos 14 e 15 são formuladas com polímeros tendo um nível relativamente alto do reticulante e estes não capazes de intumescer adequadamente no meio de tensoativo. Estas composições não apresentam um limite de escoamento ou afinamento de cisalhamento e tem viscosidade extremamente baixas e claridade óptica.

[0186] Exemplo comparativo 16 é formulado com um polímero que não contém reticulação. Neste caso existe a claridade óptica alta mas não limite de escoamento ou atributos de afinamento de cisalhamento. Exemplo comparativo 17 é formulado com um polímero tendo o nível direito do reticulante mas um nível tão baixo de monômero hidrofílico. Este polímero também não exibe intumescimento adequado no meio tensoativo e não apresento limite de escoamento ou atributos de afinamento de cisalhamento ligados com claridade óptica fraca e viscosidades baixas.

[0187] A capacidade de um sistema de polímero para recolocar em suspensão materiais particulados ativos e oleosos esteticamente agradáveis e/ou gasosos é importante a partir do ponto de vista da eficácia e atração do produto. A suspensão de termo longo de 1,2 mm pérolas dimensionadas com gravidade específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Switzerland) é examinada nos Exemplos 12 a 17. Um frasco de seis dracmas (aproximadamente 70 mm alto x 25 mm em diâmetro) é enchido ao ponto de 50 mm com cada formulação. As perólas são pesadas em cada amostra (0,6 % em peso com base no peso da formulação total) e agitadas gentilmente com uma espátula de madeira até esta ser uniformemente dispersada em toda parte de cada amostra. Os frascos são colocados em uma bancada de laboratório em temperatura ambiente para envelhecer por um período de 16 semanas. A propriedade de suspensão de pérola de cada

amostra é monitorada em uma base diária. Os resultados de suspensão são visualmente observados no período de teste de 16 semanas. As pérolas permanecem recolocadas em suspensão (não eleva ou sedimenta) nas formulações da invenção. As formulações dos exemplos comparativos 14 a 17 reprovado naquelas pérolas sedimantadas no fundo dos frascos em 2 semanas.

Exemplo 18

[0188] Este exemplo ilustra o efeito dos tensoativos aniônicos alternativos contendo sais diferentes na reologia e claridade óptica dos fluidos de limite de escoamento. As composições aquosas contendo 3 % em peso (sólidos do polímero total) do polímero do Exemplo 2 e 5 % em peso do tensoativo (material ativo) listados em a tabela abaixo são preparados e o limite de escoamento, viscosidade, índice de afinamento de cisalhamento e claridade óptica são medidas como no Exemplos 11 a 17. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2

Sal	Tensoativo	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade (Pa·s)	Índice de afinamento de cisalhamento	% de T
Trietilamônio	Sulfochem™ TLS	3,3	1,5	0,18	10
Amônio	Sulfochem™ ALS-K	5,0	2.2	0,15	18

[0189] É claro que os fluidos de limite de escoamento apresentam limites de escoamento altos, afinamento de cisalhamento excelente e claridade óptica aceitável são obtidos com vários tensoativos aniônicos.

Exemplo 19

[0190] Este exemplo ilustra uma combinação do tensoativo etoxilado tensoativo aniônico e anfotérico na reologia e claridade óptica dos fluidos de limite de escoamento contendo os polímeros da invenção. As composições aquosas contendo 3 % em peso de sólidos de polímero e 14 % em peso de uma combinação de tensoativo (12 % em peso de tensoativo aniônico (ativo), Sulfochem™ ES-2 e 2 % em peso de tensoativo anfotérico (ativo),

Chembetaína™ CAD, são preparados pela mistura do polímero e a combinação de tensoativo. O limite de escoamento, viscosidade, índice de afinamento de cisalhamento e claridade óptica são medidas como no Exemplos 11 a 17. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

TABELA 3

Polímero No.	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade (Pa·s)	Índice de afinamento de cisalhamento	% de T
Ex. 8	4,1	2,2	0,33	59
Ex. 9	6,8	2,3	0,24	32
Ex. 10	3,8	1,5	0,32	74

[0191] Os fluidos de tensão do escoamento apresentam limites de escoamento altos, afinamento de cisalhamento excelente e claridade óptica aceitável são obtidos pelo uso dos polímeros da invenção em combinação com a mistura de tensoativo aniônico e anfotérico.

[0192] A figura 3 é uma plotagem mostrando medições de reologia oscilatórias no fluido de limite de escoamento formulado acima do polímero do exemplo 9. A linha vertical tirada através do ponto de passagem de G' (nenhum enchimento) e G'' (enchimento sólido) na plotagem indica o limite entre uma rede esmagada de microgéis nas tensões baixas e fluido acima de um limiar de tensão (escoamento). A plotagem de G'' versus tensão apresenta um máximo que é característico de um material vítreo macio (SGM).

Exemplo 20

[0193] A suspensão de termo longo de pérolas dimensionadas 1,2 mm com uma gravidade específica de aproximadamente 1,4 (Unisphere™ REL 552 de Induchem AG, Switzerland) é examinada pelos fluidos de limite de escoamento exemplificados na Tabela 4 (que incluem os polímeros do exemplos 8, 9 e 10) de acordo com os métodos dos exemplos 11 a 17. As pérolas permanecem recolocadas em suspensão no fluido de limite de escoamento formulations apresentadas nestes exemplo por 4 meses em temperatura ambiente (aproximadamente 23° C).

Exemplo 21 (comparativo)

[0194] Este exemplo ilustra o comportamento dos espessadores associativos modificados hidrofobicamente não iônicos em combinação com um tensoativo aniônico em água.

[0195] Um polímero de uretano etoxilado hidrofóbico (HEUR) (Aculyn® 44 from Dow Chemical) e um polímero hidroxietilcelulose hidrofobicamente modificado (HMHEC) (Natrosol® Plus 330 PA de Ashland Chemical) são combinados com tensoativo SDS para preparar composições contendo 3 % em peso de polímero (sólidos do polímero total) e 5 % em peso do tensoativo (material ativo) em água. A reologia da composiçãos é determinada usando o procedimento descrito no Exemplo 1. Em ambos casos, é observado que as amostras não exibem um valor de limite de escoamento.

Exemplo 22

[0196] Este exemplo compara o efeito do pH em um limite de escoamento das composições de fluido contendo uma mistura de tensoativo e polímero da invenção versus composições contendo um polímero responsivo de pH formulado no mesmo sistema de tensoativo. O polímero comparativo é acrilatos de crosspolímero-4 (INCI) (marcado como Carbopol® Aqua SF-2, Lubrizol Advanced Materials, Inc.), um polímero de emulsão acrílico aniônico, reticulado de ácido (met)acrílico ou um ou mais de seus éster alquílicos C_1 a C_4.

[0197] Exemplos diversos contendo 2,5 % em peso (sólidos do polímero total) do polímero do exemplo 10 e 14 % em peso de uma combinação de tensoativo (12 % em peso (material ativo) tensoativo etoxilado aniônico, Sulfochem™ ES-2 e 2 % em peso (material ativo) tensoativo anfotérico Chembetaína™ CAD) e 10 mM de cloreto de sódio em água são preparados. As amostras idênticas são formuladas com os acrilatos de crosspolímero-4 comparativos. O pH destas amostras é ajustado aos valores que varia de 3 a 12 usando soluções aquosas diluídas de hidróxido de sódio

(18 % em peso/em peso) ou ácido cítrico (50 % em peso/em peso). O limite de escoamento em uma frequência de 1Hz é medida usando os métodos do exemplos 11 a 17. Os resultados para as composições formuladas com o polímero do exemplo 10 são mostrados na Tabela 4 e os resultados pelas composições formuladas com o polímero de comparativo responsivo de pH são mostrados na Tabela 5.

TABELA 4 (Invenção)

pH	Limite de escoamento (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

[0198] Os valores de limite de escoamento listados em Tabela 4 tem um valor médio de 2,56 Pa e desvio padrão de 0,19 Pa considerando os valores de limite de escoamento listados em Tabela 5 tem um valor médio de 1,58 Pa e um desvio padrão de 2,07 Pa. É claro que o polímero da invenção fornece limite de escoamento significantemente mais uniforme em uma faixa ampla no pH comparado ao polímero de controle.

TABELA 5 (Comparativo)

pH	Limite de escoamento (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

[0199] A suspensão de termo longo de pérolas dimensionadas 1,4 mm com uma gravidade específica de aproximadamente 1,3 (Unisphere™ REL 551 de Induchem AG, Switzerland) é examinada de acordo com os métodos

dos exemplos 11 a 17. É observado que as pérolas permanecem recolocadas em suspensão em todas as amostras exemplificadas na Tabela 4 por 4 meses em temperatura ambiente (aproximadamente 23° C) mas as pérolas falhou em permanecer em suspensão nas últimas cinco amostras listadas em Tabela 5.

Exemplo 23

[0200] Este exemplo ilustra o efeito das composições da invenção no alinhamento de mica e perolescência.

[0201] As amostras contendo 3 % em peso de polímero e 5 % em peso de dodecil sulfato de sódio (SDS) em água são preparados usando os polímeros do exemplo 1 e Exemplo 2. As plaquetas de mica revestidas com óxido de ferro (Colorona Copper Cosmetic Pigment, produto # 017378 de EM Industries, Inc.) são adicionadas aquelas amostras em uma concentração de 0,7 mg por ml. Uma gota da amostra contendo mica é colocada em uma lâmina de microscópio, revestida com uma lâmina coberta e deixada equilibrar por 5 minutos. A lâmina é então colocada no estágio de um microscópio (Olympus BX51TRF) equipada com um polarizador, analisador e uma câmera colorida. Após foco no campo claro, o polarizador e analisador são cruzados e uma imagem é capturada com a câmera de cor. A imagem é então decomposta em seus três canais de cores componentes: vermelho, verde e azul. Usando o software de análise de imagem (Image J software, National Institutes of Health), o número total de plaquetas mais escuros do fundamento no canal azul e o número total de plaquetas mais luminosas do que o fundamento no canal vermelho são contados. As plaquetas não são alinhadas sob cisalhamento parecem luminosas no canal vermelho quando resumidos com polarizadores cruzados. A fração das plaquetas não alinhada sob cisalhamento é calculada como o número total de plaquetas contadas no canal vermelho divididas pelo número total de plaquetas contadas no canal azul. A fração das plaquetas alinhadas é calculada como 1 menos a fração das plaquetas não alinhadas. As amostras contendo polímeros do exemplo 1 e

Exemplo 2 mostram 88,8 % e 87,4 % de alinhamento das plaquetas de mica com desvios padrões de 5,2 e 5,3, respectivamente. O alinhamento maior do que 80 % fornece a aparência visual extremamente agradável de perolescência.

Exemplo 24

[0202] Um polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende 45 % em peso HEMA, 35 % em peso EA, 15 % em peso n-BA, 5 % em peso BEM e reticulado com APE (0,08 % em peso com base no peso do polímero seco) é preparado como seguem.

[0203] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 3,75 gramas de 40 % de solução aquosa de alfa sulfonato de olefina (AOS), 175 gramas de EA, 71 gramas de n-BA, 33,33 gramas de BEM e 225 gramas de HEMA. O iniciador A foi feito pela mistura 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente de reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água, 10 gramas de 40 % de AOS e 25 gramas de Celvol® 502 PVA e então é aquecido a 65° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é então adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de monômero é medida no recipiente de reação em um período de 150 minutos; simultaneamente, redutor B é medido no recipiente de reação em um período de 180 minutos. Após a adição da pré-mistura de monômero, uma solução de 0,40 gramas de 70 % de APE e 3,6 gramas de n-BA é adicionado em um pré-misturador de monômero. Após a finalização da alimentação da pré-mistura de monômero, 33 gramas de água é adicionada para fluir os monômeros residuais a partir do pré-misturador. Após a finalização da alimentação do redutor B, a temperatura do recipiente de reação é mantida a 65° C por 65

minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 60° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,13 gramas de 40 % de AOS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,13 gramas de 40 % de AOS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 60° C por cerca de 30 minutos. Então, os conteúdos do recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e filtrado através de 100 μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a 3,5-4,5 com 28 % de hidróxido de amônio.

Exemplo 25

[0204] Um polímero de emulsão polimerizado a partir da mistura monomérica que compreende 45 % de HEMA 35 % em peso de EA, 15 % em peso de n-BA, 5 % em peso de MPEG 350 e reticulado com APE (0,08 % com base no peso do polímero seco) é preparado como seguem.

[0205] Uma pré-mistura de monômero é feita pela mistura de 140 gramas de água, 5 gramas de 30 % da solução aquosa de sulfato de lauril de sódio (SLS), 175 gramas de EA, 71 gramas de n-BA, 25 gramas de Bisomer® MPEG 350 MA e 225 gramas de HEMA. O iniciador A é feito pela mistura de 2,86 gramas de 70 % de TBHP em 40 gramas de água. O redutor A é preparado para dissolver 0,13 gramas de ácido eritórbico em 5 gramas de água. O redutor B é preparado para dissolver 2,0 gramas de ácido eritórbico em 100 gramas de água. Um recipiente de reator de 3 litros é carregado com 800 gramas de água, 13,33 gramas de 30 % de SLS e 25 gramas de Celvol® 502 PVA e os conteúdos são aquecidos a 65° C sob uma manta de nitrogênio e agitação própria. O iniciador A é adicionado ao recipiente de reação e seguido pela adição do redutor A. Após cerca de 1 minuto, a pré-mistura de

monômero é medida no recipiente de reação em um período de 150 minutos; simultaneamente, redutor B é medido no recipiente de reação em um período de 180 minutos. Após a adição da pré-mistura de monômero, uma solução de 0.40 gramas de 70 % de APE e 3,6 gramas de n-BA é adicionada em uma pré-mistura de monômeroer. Após a finalização da alimentação da pré-mistura de monômero, 33 gramas de água é adicionada para fluir os monômeros residuais no pré-misturador. Após a finalização da alimentação do redutor B, a temperatura do recipiente de reação é mantida a 65° C por 65 minutos. O recipiente de reação é então esfriado a 60° C. Uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,17 gramas de 30 % de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 30 minutos, uma solução de 1,79 gramas de 70 % de TBHP e 0,17 gramas de 30 % de SLS em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. Após 5 minutos, uma solução de 1,05 gramas de ácido eritórbico em 25 gramas de água é adicionado ao recipiente de reação. O recipiente de reação é mantido a 60° C por cerca de 30 minutos. Então, o recipiente de reação é esfriado em temperatura ambiente e filtrado através de 100 μm de tecido. O pH da emulsão resultante é ajustado a 3,5-4,5 com 28 % de hidróxido de amônio. O látex do polímero resultante tem um nível de sólidos de 30 %, a viscosidade de 16 cps e tamanho de partícula de 125 nm

Exemplo 26

[0206] As amostras contendo 2,5 % (sólidos do polímero total) do polímero do exemplo 33 e 17 % em peso de uma combinação de tensoativo (14 % em peso (material ativo) tensoativo aniônico Sulfochem™ ES-2 e 3 % em peso (material ativo) tensoativo anfotérico Chembetaína™ CAD) e 0,1 % em peso de cloreto de sódio em água são preparados. O pH destas amostras é ajustado aos valores que varia de 3 a 12 usando soluções aquosas diluídas de hidróxido de sódio (18 % em peso/em peso) ou ácido cítrico (50 % em

peso/em peso). O limite de escoamento e claridade óptica para cada amostra é medida e registrada na Tabela 12. O limite de escoamento em uma frequência de 1Hz é medida em um reômetro de tensão controlada (TA instruments AR2000EX rheometer, New Castle, DE) com geometria de cone e placa (60 mm de cone com um ângulo de cone de 2 graus e fenda de 56 μm) a 25° C usando o método descritos nos Exemplos 15 a 21. A claridade óptica (expressada como porcentagem de transmissão ou % de T) de cada amostra é medida usando um colorímetro Brinkmann PC 910 com um filtro de 420 nm. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6

pH	Limite de escoamento (Pa)	Claridade 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

[0207] Os valores de limite de escoamento tem um valor médio de 6,3 com um desvio padrão de 0,7. A razão do desvio padrão em média é 0,11 na faixa de pH de 3 a 12. Os valores de claridade óptica tem um valor médio de 76,9 e um desvio padrão de 2,1. A razão do desvio padrão em média é 0,03 na faixa de pH de 3 a 12.

Exemplo 27

[0208] As amostras contendo 2,5 % (sólidos do polímero total) do polímero do exemplo 34 são preparados e avaliados pelas propriedades do limite de escoamento e claridade óptica as descritos nos Exemplo 35. Os resultados são dados na Tabela 7.

Tabela 7

pH	Limite de escoamento (Pa)	Claridade 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

[0209] Os valores de limite de escoamento tem um valor médio de 8,8 com um desvio padrão de 0,8. A razão do desvio padrão em média é 0,09 na faixa de pH de 3 a 12. Os valores de claridade óptica tem um valor médio de 37,4 e um desvio padrão de 2,0. A razão do desvio padrão em média é 0,05 na faixa de pH de 3 a 12.

Exemplos 28 a 45

[0210] Os polímeros de emulsão da invenção são preparados a partir dos componentes de monômero e quantidades (% em peso com base no peso de monômero total) apresentados na Tabela 14 de acordo com os procedimentos e condições do exemplo 24. A monômero de reticulação (APE) é usado a 0,1 % em peso (com base no peso total do polímero seco) em todos os exemplos.

Tabela 8

Ex. N°.	HEMA	EA	n-BA	BEM	Monômero AMPS®	AA	MAA	AMD	MAMD	STYEM	CSEM	BDGMA	MPEG S10 W	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
45	35	35	15	5										10

Exemplos 46 a 55

[0211] Os polímeros de emulsão da invenção são preparados a partir dos componentes de monômero e quantidades (% em peso com base no peso de monômero total) apresentados na Tabela 9 de acordo com os procedimentos e condições do exemplo 24. A monômero de reticulação (APE) é usado a 0,9 % em peso (com base no peso total do polímero seco) em todos os exemplos.

Tabela 9

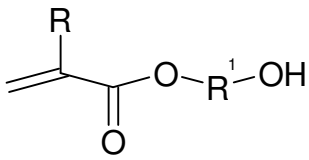
Ex. N°.	HEMA	EA	n-BA	BEM	MA EO/PO-300	MA EO/PO-800	MPEG PME-400	NPEA-1300	OEO/POMA	LEM	SEM-400	SEM-1300	PEO/POMA	PEA
46	45	35	15		5									
47	45	35	15			5								
48	42	35	15	3			5							
49	45	35	15					5						
50	44	35	15	1					5					
51	45	35	15							5				
52	45	35	15								5			
53	45	35	15									5		
54	45	35	15										5	
55	45	35	15											5

REIVINDICAÇÕES

1. Composição do fluido de limite de escoamento, caracterizada pelo fato de que compreende água, pelo menos um polímero anfifílico não iônico reticulado e pelo menos um tensoativo aniônico, em que a concentração do dito polímero varia de 0,5 a 5 % em peso e a concentração do dito tensoativo varia de 1 a 30 % em peso (base de peso ativo), com base no peso total da composição, em que o dito polímero é polimerizado a partir de uma composição monomérica que compreende pelo menos 30% em peso de pelo menos um monômero hidrofílico e pelo menos 5% em peso de pelo menos um monômero hidrofóbico, em que o dito monômero hidrofílico é selecionado de monômeros (met)acrilatos de hidróxi alquila (C_1-C_5) ou misturas destes; em que o dito monômero hidrofóbico é selecionado de ésteres de ácido (met)acrílico com álcoois contendo de 1 a 30 átomos de carbono, vinil ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos contendo de 1 a 22 átomos de carbono, vinil ésteres de álcoois contendo de 1 a 22 átomos de carbono, monômeros aromáticos de vinila, haletos de vinila, haletos de vinilideno, monômeros associativos, monômeros semi-hidrofóbicos ou misturas destes,

em que dita composição monomérica compreende um monômero reticulado que está presente para ser incorporado no dito polímero, de 0,01 a 0,3% em peso, com base no peso seco do dito polímero, em que dito monômero associativo compreende (i) uma porção de grupo final etilenicamente insaturado, (ii) porção de seção média de polioxialquileno e (iii) porção de grupo final hidrofóbico contendo 8 a 30 átomos de carbono, e em que dito monômero semi-hidrofóbico compreende (i) uma porção de grupo final etilenicamente insaturado, (ii) porção de seção média de polioxialquileno e (iii) uma porção de grupo final selecionada de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono.

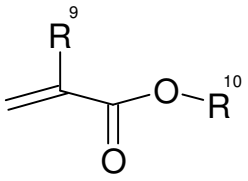
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito (met)acrilato de hidróxi alquila (C_1-C_5) é selecionado de pelo menos um composto representado pela fórmula:



(I)

em que R é hidrogênio ou metila e R^1 é uma porção de alquileno bivalente contendo de 1 a 5 átomos de carbono, em que a porção de alquileno pode ser opcionalmente substituída por um ou mais grupos metila.

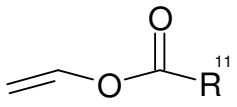
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o dito éster de ácido (met)acrílico com álcoois contendo de 1 a 30 carbonos é selecionado de pelo menos um composto representado pela fórmula:



(IV)

em que R^9 é hidrogênio ou metila e R^{10} é alquila C_1 a C_{22}.

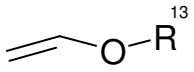
4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito vinil éster de ácidos carboxílicos alifáticos contendo de 1 a 22 átomos de carbono é selecionado de pelo menos um composto representado pela fórmula:



(V)

em que R^{11} é um grupo alifático C_1 a C_{22} que pode ser um alquila ou alquenila.

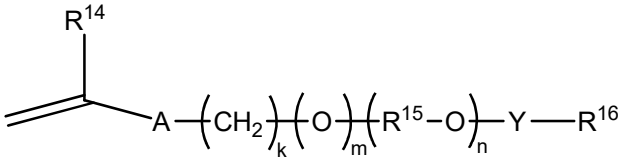
5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito vinil éter de álcoois contendo de 1 a 22 átomos de carbono é selecionado de pelo menos um composto representado pela fórmula:



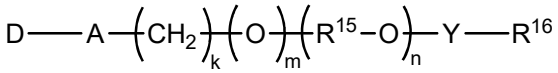
(VI)

em que R^{13} é um alquila C_1 a C_{22}.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito monômero associativo é representado pelas fórmulas VII e/ou VIIA:



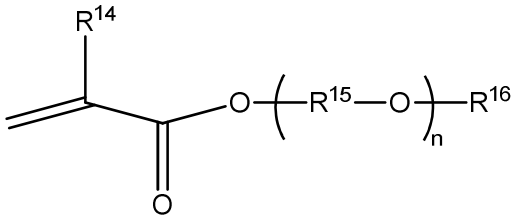
VII



VIIA

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$,$-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$ ou $-CH_2CH_2NHC(O)-$; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de 0 a 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a 30, m é 1; D representa uma porção de vinila ou uma alila; $(R^{15}-O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero de bloco de unidades de oxialquileno C_2-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno bivalente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes, e n é um número inteiro na faixa de 2 a 150 em um aspecto, de 10 a 120 em outro aspecto e de 15 a 60 em outro aspecto; Y é $–R^{15}O-$, $-R^{15}NH-$, $-C(O)-$, $-C(O)NH-$, $-R^{15}NHC(O)NH-$ ou $-C(O)NHC(O)-$; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído por alquila C_2-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e um alquila C_2-C_{30} substituído por arila; em que o grupo alquila R^{16}, grupo arila, grupo fenila opcionalmente compreende um ou

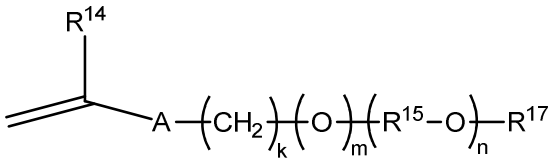
mais substituintes selecionados do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo alcoxila, grupo benzila grupo estirila e um grupo halógeno, ou em que o dito monômero associativo é representado pela fórmula VIIB:



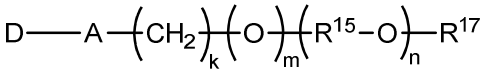
VIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; R^{15} é uma porção de alquileno bivalente independentemente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 e C_4H_8 e n representa um número inteiro que varia de 10 a 60, (R^{15}-O) pode estar disposto em uma configuração aleatória ou de bloco; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificada C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituída por alquila C_2-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e um alquila C_2-C_{30} substituído por arila, em que o grupo alquila R^{16}, grupo arila, grupo fenila opcionalmente compreende um ou mais substituintes selecionados do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo alcoxila, grupo benzila grupo estirila e um grupo halógeno.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito monômero semi-hidrofóbico é selecionado de pelo menos um monômero representado pelas fórmulas VIII e IX:



VIII



IX

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é -$CH_2C(O)O$-, -C(O)O-,

-O-, -CH_2O-,-NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)O-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)NH- ou -CH_2CH_2NHC(O)-; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de 0 a 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a 30, m é 1; $(R^{15}\text{-}O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero em bloco de unidades de oxialquileno C_2-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno bivalente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes e n é um número inteiro na faixa de 2 a 150 em um aspecto, de 5 a 120 em outro aspecto e de 10 a 60 em outro aspecto; R^{17} é selecionado de hidrogênio e um grupo alquila C_1-C_4 linear ou ramificado e D representa uma porção de vinila ou uma alila, ou

em que o dito monômero semi-hidrofóbico é selecionado de pelo menos um monômero representado pelas fórmulas VIIIA e VIIIB:

$CH_2=C(R^{14})C(O)O\text{-}(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b\text{-}H$ VIIIA

$CH_2=C(R^{14})C(O)O\text{-}(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b\text{-}CH_3$ VIIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila e “a” é um número inteiro que varia de 0 ou 2 a 120 em um aspecto, de 5 a 45 em outro aspecto e de 10 a 25 em outro aspecto e “b” é um número inteiro que varia de 0 ou 2 a 120 em um aspecto, de 5 a 45 em outro aspecto e de 10 a 25 em outro aspecto, submetido à condição que “a” e “b” não pode ser 0 ao mesmo tempo.

8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um monômero de reticulação é selecionado de éteres polialílicos de trimetilolpropano, éteres polialílicos de pentaeritritol, éteres polialílicos de sacarose ou misturas destes, ou em que o pelo menos um monômero de reticulação é selecionado de éter dialílico de pentaeritritol, éter trialílico de pentaeritritol, éter tetralílico de pentaeritritol ou misturas destes.

9. Composição de acordo com qualquer uma das

reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito limite de escoamento do dito fluido de limite de escoamento é de pelo menos 0,1 Pa, ou pelo menos 0,5 Pa, ou pelo menos 1 Pa.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o dito polímero é um polímero de emulsão.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o dito limite de escoamento é de pelo menos 0,1 Pa, em que o dito limite de escoamento é medido em uma frequência fixa selecionada de uma faixa de frequência de 1 Hz a 0,001 Hz.

12. Composição de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende pelo menos 30 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4, 15 a 70 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila C_1-C_{12}, 5 a 40 % em peso de pelo menos um vinil éster de um ácido carboxílico C_1-C_{10} (com base no peso do total dos monômeros) e 0,01 a 0,3 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero), ou em que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende pelo menos 30 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de hidroxialquila C_1-C_4, 15 a 70 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila C_1-C_{12}, 1 a 10 % em peso de pelo menos um monômero selecionado de um monômero associativo, um monômero semi-hidrofóbico ou misturas destes (com base no peso do total dos monômeros) e 0,01 a 0,3 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero).

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende metacrilato de hidroxietila e um monômero selecionado de metacrilato de metila, acrilato de

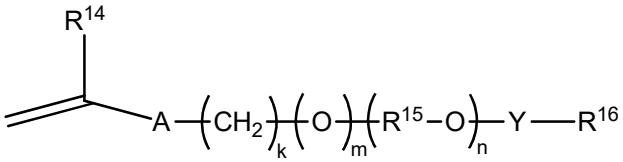
etila, acrilato de butila, acetato de vinila, neodecanoato de vinila, decanoato de vinila, um monômero associativo, um monômero semi-hidrofóbico ou misturas destes, ou em que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende metacrilato de hidroxietila, acrilato de etila, acrilato de butila e um monômero selecionado de um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico, ou

em que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende metacrilato de hidroxietila, acrilato de etila, acrilato de butila e acetato de vinila, ou

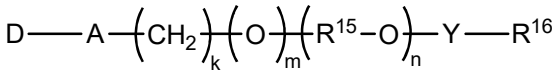
em que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende metacrilato de hidroxietila, acrilato de etila, acrilato de butila and um monômero selecionado de um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico.

14. Composição de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o dito monômero associativo compreende (i) uma porção de grupo final etilenicamente insaturado; (ii) uma porção de seção média de polioxialquileno e (iii) uma porção de grupo final hidrofóbica contendo de 8 a 30 átomos de carbono.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o dito monômero associativo é representado pelas fórmulas VII e/ou VIIA:



VII

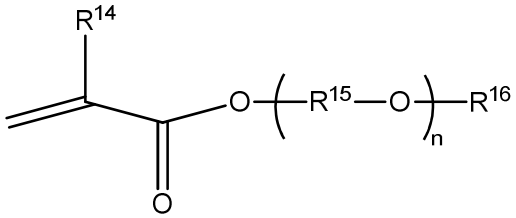


VIIA

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$,

-O-, -CH_2O-,-NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)O-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)NH- ou -CH_2CH_2NHC(O)-; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de 0 a 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a 30, m é 1; D representa uma porção de vinila ou uma alila; $(R^{15}\text{-}O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero de bloco de unidades de oxialquileno C_2-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno bivalente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes e n é um número inteiro na faixa de 2 a 150 em um aspecto, de 10 a 120 em outro aspecto e de 15 a 60 em outro aspecto; Y é –R^{15}O-, -R^{15}NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R^{15}NHC(O)NH- ou -C(O)NHC(O)-; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído por alquila C_2-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e um alquila C_2-C_{30} substituído por arila; em que o grupo alquila R^{16}, grupo arila, grupo fenila opcionalmente compreende um ou mais substituintes selecionados do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo alcoxila, grupo benzila grupo estirila e um grupo halógeno, ou

em que o dito monômero associativo é representado pela fórmula VIIB:



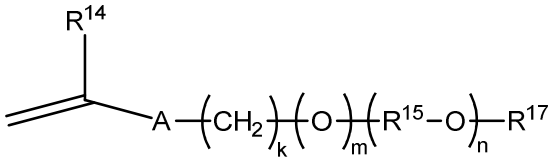
VIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; R^{15} é uma porção de alquileno bivalente independentemente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 e C_4H_8 e n representa um número inteiro que varia de 10 a 60, $(R^{15}\text{-}O)$ pode estar disposto em uma configuração aleatória ou de bloco; R^{16} é um alquila substituído ou não substituído selecionada de um alquila linear C_8-C_{30}, um alquila ramificado C_8-C_{30}, a alquila carbocíclica C_8-C_{30}, um fenila substituído

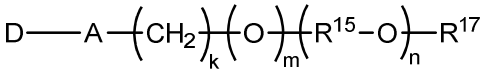
por alquila C_2-C_{30}, um fenila substituída por aralquila e um alquila C_2-C_{30} substituído por arila, em que o grupo alquila R^{16}, grupo arila, grupo fenila opcionalmente compreende um ou mais substituintes selecionados do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo alcoxila, grupo benzila grupo estirila e um grupo halógeno.

16. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizada pelo fato de que o dito monômero semi-hidrofóbico compreende (i) uma porção de grupo final etilenicamente insaturado; (ii) uma porção de seção média de polioxialquileno e (iii) uma porção de grupo final selecionada de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono.

17. Composição de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o dito monômero semi-hidrofóbico é selecionado de pelo menos um monômero representado pelas fórmulas VIII e IX:



VIII



IX

em que R^{14} é hidrogênio ou metila; A é -$CH_2C(O)O$-, -C(O)O-, -O-, -CH_2O-,-NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)O-, -Ar-$(CE_2)_z$-NHC(O)NH- ou -$CH_2CH_2NHC(O)$-; Ar é um arileno divalente (por exemplo, fenileno); E é H ou metila; z é 0 ou 1; k é um número inteiro que varia de 0 a 30 e m é 0 ou 1, com a condição de que quando k é 0, m é 0 e quando k está na faixa de 1 a 30, m é 1; $(R^{15}$-$O)_n$ é uma porção de polioxialquileno, que pode ser um homopolímero, um copolímero aleatório ou um copolímero de bloco de unidades de oxialquileno C_5-C_4, R^{15} é uma porção de alquileno

bivalente selecionada de C_2H_4, C_3H_6 ou C_4H_8 e combinações destes e n é um número inteiro na faixa de 2 a 150 em um aspecto, de 5 a 120 em outro aspecto e de 10 a 60 em outro aspecto; R^{17} é selecionado de hidrogênio e um grupo alquila C_1-C_4 linear ou ramificado; e D representa uma porção de vinila ou uma alila, ou

em que o dito monômero semi-hidrofóbico é selecionado de pelo menos um monômero representado pelas fórmulas VIIIA e VIIIB:

$CH_2=C(R^{14})C(O)O-(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b-H$ VIIIA

$CH_2=C(R^{14})C(O)O-(C_5H_4O)_a(C_3H_6O)_b-CH_3$ VIIIB

em que R^{14} é hidrogênio ou metila e "a" é um número inteiro que varia de 0 ou 2 a 120 em um aspecto, de 5 a 45 em outro aspecto e de 10 a 25 em outro aspecto, e "b" é um número inteiro que varia de 0 ou 2 a 120 em um aspecto, de 5 a 45 em outro aspecto e de 10 a ,25 em outro aspecto, submetido à condição que "a" e "b" não pode ser 0 ao mesmo tempo.

18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 17, caracterizada pelo fato de que o dito reticulante é selecionado de um monômero tendo uma média de 3 grupos funcionais insaturados reticuláveis.

19. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 18, caracterizada pelo fato de que a dita mistura monomérica é polimerizada na presença de um coloide protetor.

20. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 19, caracterizada pelo fato de que o dito polímero de emulsão é polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende de 40 a 45 % em peso de acrilato de hidroxietila, 30 a 50 % em peso de acrilato de etila, 10 a 20 % em peso de acrilato de butila e de 1 a 5 % em peso de pelo menos um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico (com base no peso do total dos monômeros) e pelo menos um reticulante.

21. Composição de fluido de limite de escoamento de acordo

com qualquer uma das reivindicações 10 a 20, caracterizada pelo fato de que compreende:

a) água;

b) 1 a 5 % em peso de pelo menos um polímero de emulsão anfifílica não iônica preparada a partir da mistura monomérica que compreende:

i) 40 a 50 % em peso de pelo menos um monômero de (met)acrilato de hidróxi alquila (C_1-C_5) (com base no peso do monômero total);

ii) 15 a 70 % em peso de pelo menos dois monômeros diferentes selecionados de um monômero de (met)acrilato de alquila (C_1-C_5) (com base no peso do monômero total);

iii) 0,5 a 5 % em peso de um monômero associativo e/ou semi-hidrofóbico, e

iv) 0,01 a 0,3 % em peso de pelo menos um reticulante (com base no peso seco do polímero), e

c) 6 a 20 % em peso de uma mistura de tensoativo contendo um tensoativo aniônico e um tensoativo anfotérico.

22. Composição de fluido de limite de escoamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 21, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um material insolúvel, um material particulado ou combinações destes.

23. Fluido de perfuração para o uso na perfuração de formações subterrâneas, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de fluido de limite de escoamento como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 22.

24. Fluido de fratura hidráulica para o uso na fratura de formações subterrâneas, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de fluido de limite de escoamento como definida em qualquer

uma das reivindicações 1 a 22.

Fig. 1

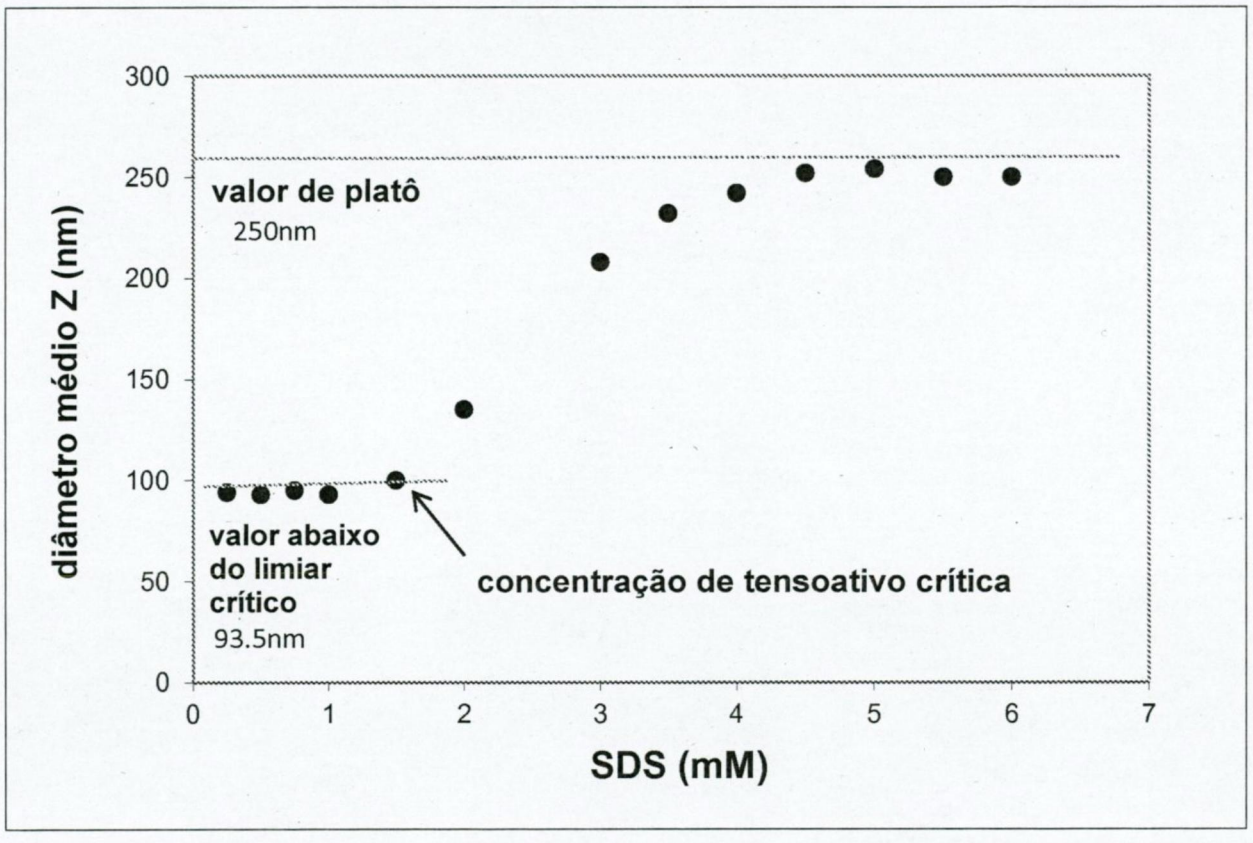

diâmetro médio Z (nm)
300
250
200
150
100
50
0
valor de platô
250nm
valor abaixo
do limiar
crítico
93.5nm
concentração de tensoativo crítica
0
1
2
3
4
5
6
7
SDS (mM)

Fig. 2

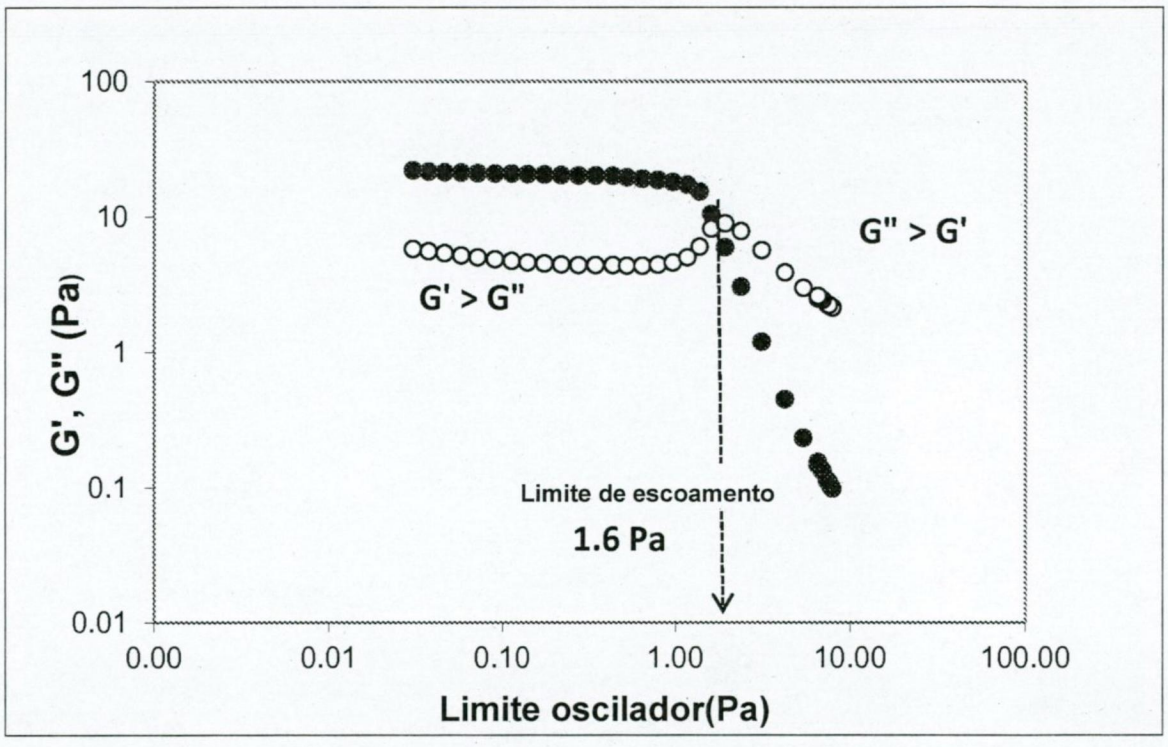
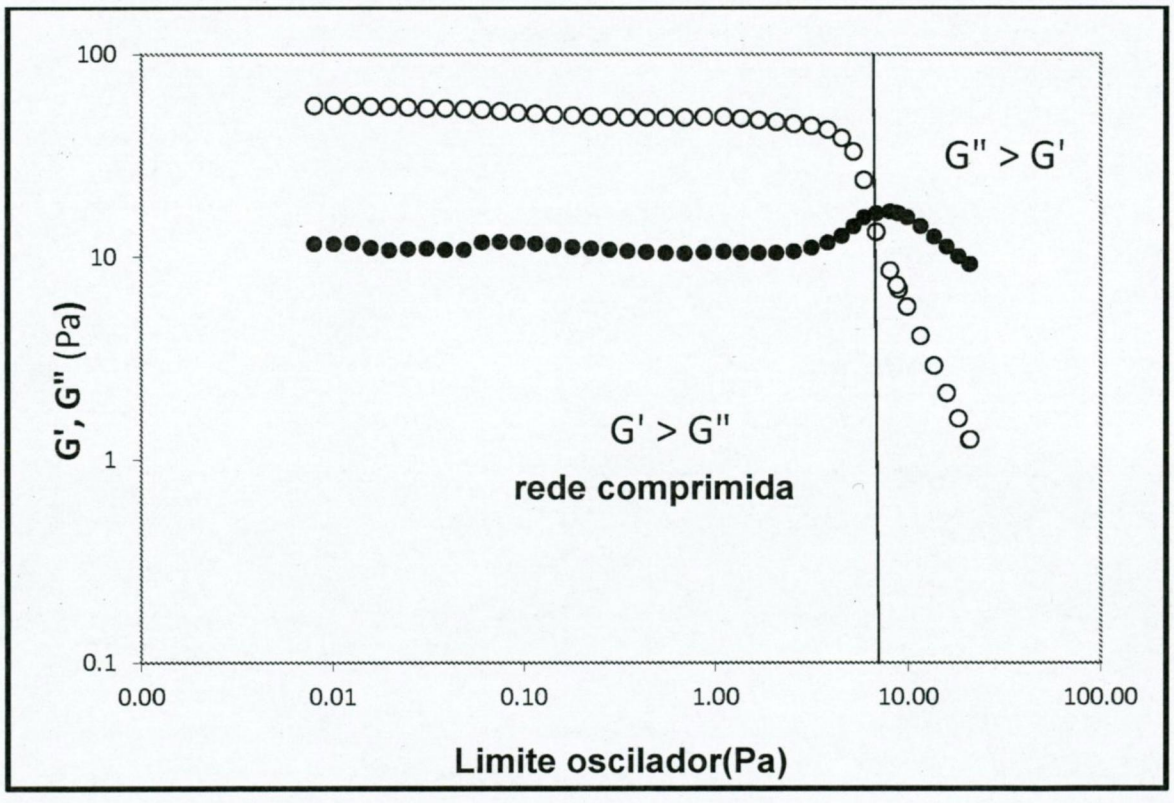

100
10
1
0.1
0.01
G', G" (Pa)
G" > G'
G' > G"
Limite de escoamento
1.6 Pa
0.00
0.01
0.10
1.00
10.00
100.00
Limite oscilador(Pa)

Fig. 3


100
10
1
0.1
G', G" (Pa)
G" > G'
G' > G"
rede comprimida
0.00
0.01
0.10
1.00
10.00
100.00
Limite oscilador(Pa)