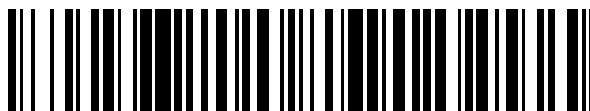


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



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

51 Int. Cl.:

**C09K 8/035** (2006.01)

**C09K 8/60** (2006.01)

**C09K 8/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2012 PCT/US2012/055105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13040174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12769536 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.11.2019 EP 2756052**

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

30 Prioridad:

**13.09.2011 US 201161533887 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**22.05.2020**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)**

**9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 556 041 T5

## DESCRIPCIÓN

Microgeles polimerizados en emulsión que responden a los tensioactivos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a modificadores de la reología y más específicamente a un fluido con esfuerzo de fluencia que comprende un microgel sensible a los tensioactivos. Además, esta invención también se refiere a la formación de composiciones de microgel que responden a los tensioactivos reológicamente estables y de fase estable que se pueden utilizar en un amplio intervalo de pH para suspender sólidos particulados y materiales insolubles.

**Antecedentes de la invención**

En la vida cotidiana estamos rodeados por fluidos con esfuerzo de fluencia. En pocas palabras, los fluidos con esfuerzo de fluencia permanecen estacionarios hasta que se aplica un esfuerzo suficiente sobre el fluido, en cuyo punto fluirá el fluido. Se puede considerar como la resistencia inicial al flujo bajo un esfuerzo y también se conoce como valor de fluencia. El esfuerzo de fluencia es una cantidad medible similar a, pero no dependiente de, la viscosidad. Si bien un cierto modificador de la reología puede espesar o mejorar la viscosidad de una composición en la que está incluido, no necesariamente tiene propiedades deseables de esfuerzo de fluencia.

Una propiedad del esfuerzo de fluencia deseable es crítica para lograr ciertas características físicas y estéticas en un medio líquido, tal como la suspensión indefinida de las partículas, las gotitas de líquido insolubles o la estabilización de las burbujas de gas dentro de un medio líquido. Las partículas dispersas en un medio líquido permanecerán suspendidas si el esfuerzo de fluencia (valor de fluencia) del medio es suficiente para superar el efecto de la gravedad o la flotabilidad sobre esas partículas. Se puede evitar que las gotitas de líquido insoluble se eleven y se experimenten coalescencia, y las burbujas de gas se pueden suspender y distribuir uniformemente en un medio líquido utilizando el valor de fluencia como una herramienta de formulación. Un ejemplo de un fluido con esfuerzo de fluencia es un modificador de la reología de un microgel que se utiliza generalmente para ajustar o modificar las propiedades reológicas de las composiciones acuosas. Tales propiedades incluyen, sin limitación, viscosidad, velocidad de flujo, estabilidad al cambio de viscosidad con el tiempo, y la capacidad de suspender partículas por períodos de tiempo indefinidos. Son útiles en una serie de aplicaciones industriales y de consumo. Una aplicación importante para el consumidor incluye su uso en la formulación de productos para el cuidado personal, tales como jabones corporales, cremas para la piel, pastas dentales, champús, geles para el cabello y otros cosméticos. En aplicaciones industriales, son útiles como fluidos de tratamiento subterráneo en la industria del petróleo y el gas como componente en fluidos de perforación y fractura. Típicamente, comprenden polímeros entrecruzados químicamente que tienen una funcionalidad sensible al pH que es sensible a álcalis o ácidos. Los polímeros se pueden mezclar con otros ingredientes en una formulación y después se pueden neutralizar mediante la adición de un agente de neutralización tal como un ácido o un álcali. Los espesantes sensibles a los ácidos se activan al contacto con un agente ácido, mientras que los espesantes sensibles a los álcalis se activan al contacto con un agente alcalino. Tras la neutralización, los polímeros se hinchan significativamente para formar una red saturada de empaquetamiento compacto aleatorio (RCP) de partículas de microgel entrecruzadas hinchadas que confieren a la formulación un perfil reológico deseado, es decir, esfuerzo de fluencia, módulo elástico y viscosidad, así como claridad óptica.

Estos tipos de modificadores de la reología son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Núm. 2.798.053; 2.858.281; 3.032.538; y 4.758.641 describen polímeros de ácido carboxílico entrecruzados basados en monómeros de ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o ácido metacrílico. La Patente de Estados Unidos Núm. 6.635.702 describe copolímeros de acrilato hinchables con álcali entrecruzados que comprenden uno o más monómeros de ácido carboxílico y uno o más monómeros de vinilo no ácidos. La Patente de Estados Unidos Núm. 7.378.479 describe un polímero entrecruzado hinchable con ácido que contiene al menos un sustituyente amino alcalino que es catiónico a pH bajo, al menos un sustituyente polioxialquileño modificado hidrófobamente derivado de un monómero de vinilo asociativo, y al menos un sustituyente de polioxialquileño derivado de un monómero tensioactivo vinílico semihidrófobo. Una característica clave de estos microgeles que responden al pH es el gran aumento en el diámetro (o tamaño) de las partículas de polímero entrecruzadas individuales tras la neutralización. La alta eficacia de hinchamiento permite a los formuladores lograr esfuerzo de fluencia y la viscosidad deseados utilizando cantidades relativamente pequeñas de polímero, lo que da como resultado un bajo coste de uso. Dalmont, Pinprayoon y Saunders (Langmuir vol. 24, página 2834, 2008) muestran que las partículas individuales en una dispersión de microgel de un copolímero de acrilato de etilo y ácido metacrílico entrecruzado con diacrilato de butanodiol aumentan de diámetro en al menos un factor de 3 tras la activación o neutralización por el pH. El nivel de hinchamiento provoca un aumento en la fracción de volumen de al menos 27 (3<sup>3</sup>). Se logra una red saturada tras la neutralización (o activación) con una concentración relativamente baja de polímero (menos de 3% en peso).

Aunque los microgeles que responden al pH proporcionan fluidos con esfuerzo de fluencia con la alta eficacia deseada por el formulador, adolecen de una gran desventaja. Las propiedades reológicas no son uniformes en un amplio intervalo de pH y muestran cambios bruscos en función del pH. Para superar estas dificultades, se han propuesto varios espesantes no iónicos. La Patente de Estados Unidos Núm. 4.722.962 describe espesantes asociativos no iónicos que comprenden un monómero monoetilénicamente insaturado soluble en agua y un monómero de uretano no iónico. Estos polímeros proporcionan aumentos en la viscosidad o espesamiento de las formulaciones acuosas que son relativamente independientes del pH, pero los polímeros no están entrecruzados y las interacciones puramente asociativas no crean un esfuerzo de fluencia.

Además de los microgeles que responden al pH, los microgeles que responden a la temperatura son conocidos en la técnica. Senff y Richtering (Journal of Chemical Physics, vol. 111, página 1705, 1999) describen el cambio de tamaño de las partículas de microgel de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) entrecruzadas químicamente no iónicas en función de la temperatura. Las partículas se hinchan casi en un factor de 2,5 de diámetro (15 veces en términos de fracción de volumen) cuando la temperatura se reduce de 35°C a 10°C. Aunque esto representa un grado significativo de hinchamiento, el uso de la temperatura para activar los microgeles no es deseable. Se necesita un método de activación que permita cambiar de una suspensión que fluye libremente a un fluido con esfuerzo de fluencia saturado en condiciones ambientales.

Wu y Zhou (Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics, vol. 34, página 1597, 1996) describen el efecto del tensioactivo sobre el hinchamiento de partículas de micro-gel de homopolímero PNIPAM entrecruzado químicamente en agua. El uso de tensioactivos para activar microgeles es atractivo porque muchas formulaciones contienen tensioactivos como co-ingredientes. Sin embargo, la eficacia del hinchamiento referida por Wu y Zhou es extremadamente baja. El tensioactivo aniónico dodecil(lauril)sulfato de sodio aumenta el tamaño de las partículas de PNIPAM entrecruzadas solo en un factor de 1,4 a temperatura ambiente. Además, Wu y Zhou no enseñan cómo crear un fluido con esfuerzo de fluencia pseudoplástico con una elevada claridad óptica.

Hidi, Napper y Sangster (Macromolecules, vol. 28, página 6042, 1995) describen el efecto del tensioactivo sobre el hinchamiento de los microgel de homopolímero de poli(acetato de vinilo) en agua. Para los microgeles que no están entrecruzados, informan de un aumento de diámetro en un factor de 3 a 4 correspondiente a un cambio de 30 a 60 veces en el volumen de las partículas originales en presencia de dodecil(lauril) sulfato de sodio. Sin embargo, el hinchamiento se reduce drásticamente para las partículas entrecruzadas. En este caso, observan un aumento en el diámetro por solo un factor de 1,4. Una vez más, Hidi, Napper y Sangster no enseñan cómo crear un fluido con esfuerzo de fluencia pseudoplástico con una elevada claridad óptica.

Además de proporcionar los perfiles de reología necesarios, la suspensión de sólidos y/o materiales insolubles en un sistema de fase estable es igualmente importante para un modificador de reología. En la perforación de petróleo y gas, los fluidos de tratamiento subterráneos (p. ej., fluidos de perforación y fractura) se modifican típicamente con agentes gelificantes para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Los agentes gelificantes incluyen cualquier sustancia que sea capaz de aumentar la viscosidad de un fluido, por ejemplo, formando un microgel. Estos agentes no solo deben poseer propiedades reológicas deseables en términos de flujo de fluidos y bombeabilidad, sino que también deben tener la capacidad de suspender sólidos en condiciones tanto dinámicas como estáticas. Durante las operaciones de perforación activas, el fluido de perforación debe poseer una estructura suficiente para llevar los recortes de formación a la superficie y también debe tener las propiedades de pseudoplasticidad necesarias para ser bombeable. Durante los períodos sin perforación, el fluido de perforación puede permanecer estacionario en el orificio durante horas o incluso días cada vez. Durante este período, la sedimentación de sólidos arrastrados puede ser problemática si el fluido no tiene suficiente estructura para soportar la materia particulada tanto grande como pequeña.

La fractura se utiliza para impulsar la producción de hidrocarburos tales como el petróleo o el gas natural a partir de formaciones subterráneas. En este procedimiento, se inyecta un fluido de fractura que contiene un agente gelificante a través de un pozo y se fuerza contra los estratos de la formación mediante una presión alta suficiente para que los estratos se quiebren y fracturen, liberando así el hidrocarburo atrapado en la formación. El fluido de fractura también lleva un apuntalante al sitio de la fractura. Las partículas de apuntalante permanecen en la fractura, "manteniendo" de ese modo la fractura abierta cuando el pozo está en producción. El material apuntalante se selecciona típicamente entre arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, esferas de poliestireno y similares. Si bien las propiedades reológicas suficientes son importantes en los fluidos de tratamiento utilizados en la fracturación, es necesaria una capacidad de suspensión satisfactoria para el transporte de los materiales apuntalantes al sitio de fractura dentro de la formación.

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

Se han encontrado varios problemas con los fluidos de tratamiento subterráneo en aplicaciones de campos petrolíferos, incluyendo la falta de estabilidad térmica del gel tras la exposición a temperaturas y pH variables, así

como a condiciones de alto cizallamiento. Esto puede dar lugar a cambios en las propiedades reológicas del gel que pueden afectar en última instancia la capacidad del fluido para suspender los recortes de los orificios y/o los materiales apuntalantes. Si se pierden prematuramente los materiales particulado del fluido de tratamiento, esto puede tener un efecto perjudicial en la perforación y el desarrollo de la formación. Además, la inestabilidad del gel puede dar como resultado una mayor pérdida de fluido en la formación, disminuyendo así la eficacia de la operación.

Las composiciones para el cuidado personal que pueden suspender partículas y/u otros materiales insolubles en agua son muy deseables. Estos materiales confieren o contribuyen a una variedad de beneficios para el usuario, que incluyen, pero no se limitan a, exfoliación, estética visual y/o encapsulación y liberación de agentes beneficiosos con el uso. La suspensión de materiales particulados e insolubles como agentes activos y estéticos en las composiciones para el cuidado personal se está volviendo cada vez más popular entre los formuladores. Típicamente, las partículas se suspenden en composiciones para el cuidado personal utilizando sistemas estructurantes tales como polímeros de acrilato, gomas estructurantes (p. ej., goma de xantano), almidón, agar, hidroxialquilcelulosa, etc. Sin embargo, la adición de esferas o partículas a las composiciones para el cuidado personal tiende a ser problemática. Por ejemplo, un problema es que las partículas o materiales insolubles con mucha frecuencia tienden a tener una densidad diferente a la de la fase continua de la composición a la que se añaden. Este desajuste en la densidad puede conducir a la separación de las partículas de la fase continua y a una falta de estabilidad general del producto. En un aspecto, cuando las partículas añadidas son menos densas que la fase continua de la composición, las partículas tienden a elevarse a la parte superior de dicha fase ("formación de crema"). En otro aspecto, cuando las partículas añadidas tienen una densidad mayor que la de la fase continua, las partículas tienden a gravitar hacia el fondo de dicha fase ("sedimentación"). Cuando se desea suspender partículas grandes (p. ej., partículas de polietileno, esferas de guar, etc.), el nivel de polímero utilizado se incrementa típicamente para proporcionar una mayor estructura para las esferas en suspensión. Una consecuencia del espesamiento de un líquido para proporcionar una estructura para las esferas suspendidas provoca un aumento significativo en la viscosidad del líquido y una disminución correspondiente en la capacidad de vertido, una propiedad que no siempre es deseable. Los productos altamente viscosos son típicamente difíciles de aplicar y enjuagar, especialmente si el perfil de pseudoplasticidad del agente reforzante de la viscosidad es deficiente. Las altas viscosidades también pueden afectar negativamente el embalaje, la dispensación, la disolución y las propiedades espumantes o sensoriales del producto. Por otra parte, los líquidos estructurados convencionalmente son a menudo opacos o turbios, ocultando de ese modo las esferas suspendidas al usuario, lo que afecta negativamente el atractivo estético del producto.

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

Los tensioactivos aniónicos se utilizan a menudo como agentes deteritivos en limpiadores y productos de limpieza debido a sus excelentes propiedades de limpieza y formación de espuma. Los tensioactivos aniónicos ilustrativos utilizados tradicionalmente en estas formulaciones incluyen, por ejemplo, alquilsulfatos y alquilbencenosulfonatos. Si bien los tensioactivos aniónicos y, en particular, los sulfatos y sulfonatos aniónicos son agentes deteritivos eficaces, son irritantes oculares severos y capaces de causar irritación cutánea leve a moderada a algunas personas sensibilizadas. En consecuencia, cada vez es más importante para los consumidores que las composiciones de limpieza acuosas sean suaves ya que no irritan los ojos y la piel cuando se utilizan. Los fabricantes se esfuerzan por proporcionar productos de limpieza suaves que también incorporen agentes beneficiosos y/o estéticos insolubles que requieren una suspensión estable. Se sabe que la irritación causada por sulfatos y sulfonatos aniónicos se puede reducir utilizando las formas etoxiladas de los mismos. Si bien los tensioactivos etoxilados pueden mitigar la irritación ocular y de la piel en las composiciones en las que están incluidos, un problema importante al utilizar estos tensioactivos es que es difícil obtener propiedades deseables de esfuerzo de fluencia en un sistema etoxilado.

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

La Patente de Estados Unidos Núm. 5.663.258 describe la preparación de copolímeros entrecruzados de vinilpirrolidona/acetato de vinilo. Se obtienen altas viscosidades cuando el polímero se combina con agua, pero no se enseña cómo utilizar el polímero para crear un fluido con esfuerzo de fluencia que sea activado por el

tensioactivo.

La Patente de Estados Unidos Núm. 6.645.476 describe un polímero soluble en agua preparado a partir de la polimerización por radicales libres de un macrómero etoxilado modificado hidrófobamente combinado con un segundo monómero copolimerizable seleccionado entre ácidos insaturados y sus sales y/o una miríada de otros monómeros que incluyen N-vinil lactamas y acetato de vinilo. Los polímeros preferidos están entrecruzados y se polimerizan a partir de macrómeros etoxilados modificados hidrófobamente combinados con ácido acrilamidometilpropanosulfónico neutralizado. Las viscosidades de las soluciones acuosas al 1% del polímero varían preferiblemente de 20.000 mPa·s a 100.000 mPa·s. No hay ninguna enseñanza de un polímero activado por tensioactivo desprovisto de unidades repetitivas de macrómero etoxilado modificado hidrófobamente que proporcionen un fluido con esfuerzo de fluencia que muestre buenas propiedades de suspensión sin un aumento sustancial de la viscosidad.

El documento EP 0825200 describe un modificador de reología polimérico asociativo basado en acrilato preparado por polimerización de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácido acrílico y/o un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácido metacrílico, un monómero seleccionado entre un compuesto heterocíclico sustituido con vinilo que contiene al menos uno de un átomo de nitrógeno o azufre, (met)acrilamida, un (met)acrilato de mono- o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), una mono- o di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(met)acrilamida y un monómero asociativo.

Sigue existiendo un desafío no solo para demostrar la capacidad de suspender de manera eficaz partículas dentro de composiciones estables que contienen microgel, sino que también muestren suavidad deseable, perfiles reológicos deseables, claridad y características estéticas en un amplio intervalo de condiciones de temperatura y pH a bajos niveles de uso de polímeros. Por consiguiente, existe la necesidad de un fluido con esfuerzo de fluencia basado en partículas de microgel de polímero en donde la concentración de polímero no sea superior a 5% en peso en función del peso de la composición en la que se incluye y que tenga un valor de esfuerzo de fluencia de al menos 0,1 Pa, en donde el esfuerzo de fluencia, el módulo elástico y la claridad óptica sean sustancialmente independientes del pH. También existe la necesidad de proporcionar fluidos con esfuerzo de fluencia formulados con tensioactivos suaves tales como, por ejemplo, tensioactivos que contienen radicales de óxido de etileno.

### **Compendio de la invención**

La presente invención se refiere a las realizaciones expuestas en las reivindicaciones:

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

Como se emplea en la presente memoria, el término "polímero anfífilo" significa que el material polimérico tiene porciones hidrófilas e hidrófobas distintas. "Hidrófilo" típicamente significa una porción que interactúa intramolecularmente con agua y otras moléculas polares. "Hidrófobo" generalmente significa una porción que interactúa preferentemente con aceites, grasas u otras moléculas no polares en lugar de medios acuosos.

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

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

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

Un radical ionizable es cualquier grupo que puede hacerse iónico por neutralización con un ácido o un álcali.

Un radical iónico o ionizado es cualquier radical que ha sido neutralizado por un ácido o un álcali.

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

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

## 5 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico del tamaño medio de partícula de un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado en el fluido con esfuerzo de fluencia del Ejemplo 12 formulado con dodecilsulfato de sodio (SDS) a diversas concentraciones.

10 La Fig. 2 es un gráfico del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función del aumento de la amplitud del esfuerzo oscilatorio (Pa) para la formulación del fluido con esfuerzo de fluencia del Ejemplo 13. El gráfico muestra el punto de cruce de  $G'$  y  $G''$  correspondiente al valor del esfuerzo de fluencia de la formulación.

15 La Fig. 3 es un gráfico del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función del aumento de amplitud de esfuerzo oscilatorio para un fluido con esfuerzo de fluencia formulado a partir del polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado del Ejemplo 9.

## Descripción de las realizaciones ilustrativas

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

30 Se ha descubierto inesperadamente que se obtienen fluidos con esfuerzo de fluencia altamente eficaces con una excelente pseudoplasticidad y una claridad óptica en un amplio intervalo de pH si se mezclan ciertos polímeros anfífilos, no iónicos, químicamente entrecruzados, con tensioactivos en agua. Se ha determinado que el entrecruzamiento proporciona el equilibrio correcto entre la rigidez mecánica de las partículas y la expansión en medios tensioactivos acuosos. Los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención muestran un elevado hinchamiento activado por tensioactivo en agua con aumentos en el diámetro de partícula de al menos un factor de 2,5 en un aspecto y al menos 2,7 en otro aspecto. Además, los microgeles hinchados basados en los polímeros de la invención interactúan entre sí en medios tensioactivos acuosos para crear materiales vítreos blandos (SGM) con un alto esfuerzo de fluencia y un flujo de pseudoplasticidad que es sustancialmente independiente del pH.

### Polímero Anfífilo

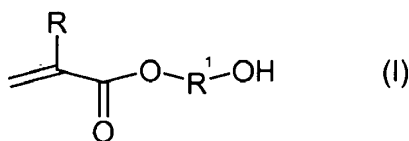
40 Los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de componentes monoméricos que contienen insaturación polimerizable por radicales libres. En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados útiles en la práctica de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

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

### 55 Monómero hidrófilo

60 Los monómeros hidrófilos adecuados para la preparación de las composiciones poliméricas anfífilas, no iónicas, entrecruzadas de la invención se seleccionan entre (met)acrilatos de hidroxialquilo  $C_1$ - $C_5$ . También se pueden utilizar mezclas de los monómeros anteriores.

Los (met)acrilatos de hidroxialquilo  $C_1$ - $C_5$  se pueden representar estructuralmente mediante la siguiente fórmula:



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

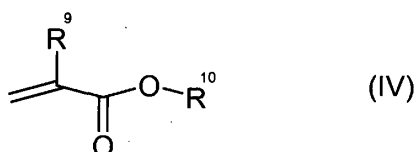
#### Monómero hidrófobo

Los monómeros hidrófobos adecuados para la preparación de las composiciones poliméricas anfífilas, no iónicas, entrecruzadas, de la invención se seleccionan entre, pero no se limitan a, uno o más de los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; ésteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono; vinilos aromáticos que contienen de 8 a 20 átomos de carbono; haluros de vinilo; haluros de vinilideno; un monómero asociativo que tiene un grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono como se define en la reivindicación 1, y mezclas de los mismos.

#### Monómero Semi-Hidrófobo

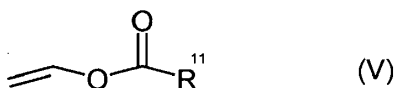
Opcionalmente, se puede emplear al menos un monómero semihidrófobo en la preparación de los polímeros anfífilos de la invención. Un monómero semihidrófobo tiene una estructura similar a la de un monómero asociativo, pero tiene un grupo terminal sustancialmente no hidrófobo seleccionado entre hidroxilo o un radical que contiene 1 a 4 átomos de carbono, definiéndose dichos monómeros semi-hidrófobos como en la reivindicación 1.

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



en donde R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>10</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Los monómeros representativos de la fórmula (IV) incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo y mezclas de los mismos.

Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



en donde R<sup>11</sup> es un grupo alifático C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> que puede ser un alquilo o alquenilo. Los monómeros representativos de la fórmula (V) incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-metilhexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, isooctanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo y mezclas de los mismos.

En un aspecto, los éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



en donde R<sup>13</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Los monómeros representativos de fórmula (VI) incluyen metilviniléter,

etilviniléter, butilviniléter, isobutilviniléter, 2-etilhexilviniléter, decilviniléter, laurilviniléter, estearilviniléter, behenilviniléter y mezclas de los mismos.

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

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

El monómero asociativo de la invención tiene una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización de adición con los otros monómeros de la invención; una porción de sección media de polioxialquileo (ii) para conferir propiedades hidrófilas y/o hidrófobas selectivas al polímero producto, y una porción de grupo terminal hidrófobo (iii) para proporcionar propiedades hidrófobas selectivas al polímero y, específicamente, se define como en la reivindicación 1.

La porción (i) que suministra el grupo terminal etilénicamente insaturado puede ser un residuo derivado de un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. Alternativamente, la porción (i) del monómero asociativo puede ser un residuo derivado de un éter alílico o éter vinílico; un monómero de uretano sustituido con vinilo no iónico, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos Reexpedida Núm. 33.156 o la Patente de Estados Unidos 5.294.692; o un producto de reacción de urea sustituido con vinilo, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.011.978.

La porción de sección media (ii) es un segmento de polioxialquileo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional de las unidades de óxido de alquileo  $C_2-C_4$  repetidas. La porción de sección media (ii) incluye segmentos de polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno, y combinaciones de los mismos que comprenden de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto y de 10 a 60 en un aspecto adicional de unidades de óxido de etileno, propileno y/o butileno, dispuestas en secuencias aleatorias o en bloque de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.

La porción del grupo terminal hidrófobo (iii) del monómero asociativo es un radical hidrocarbonado que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburos: un alquilo lineal  $C_8-C_{30}$ , un alquilo ramificado  $C_8-C_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $C_8-C_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $C_2-C_{30}$ , un fenilo sustituido con aralquilo y grupos alquilo  $C_2-C_{30}$  sustituidos con arilo.

Los ejemplos no limitantes de las porciones de grupo terminal hidrófobas adecuadas (iii) de los monómeros asociativos son grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, tales como caprilo ( $C_8$ ), iso-octilo ( $C_8$  ramificado), decilo ( $C_{10}$ ), lauril ( $C_{12}$ ), miristilo ( $C_{14}$ ), cetilo ( $C_{16}$ ), cetearilo ( $C_{16}-C_{18}$ ), estearilo ( $C_{18}$ ), isoestearilo ( $C_{18}$  ramificado), araquidilo ( $C_{20}$ ), behenilo ( $C_{22}$ ), lignocerilo ( $C_{24}$ ), cerotilo ( $C_{26}$ ), montanilo ( $C_{28}$ ), melisilo ( $C_{30}$ ), y similares.

Los ejemplos de grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono que derivan de una fuente natural incluyen, sin limitación, grupos alquilo derivados de aceite de cacahuete hidrogenado, aceite de soja y aceite de canola (todos predominantemente  $C_{18}$ ), aceite de sebo hidrogenado ( $C_{16}-C_{18}$ ), y similares; y terpenoles  $C_{10}-C_{30}$  hidrogenados, tales como geraniol hidrogenado ( $C_{10}$  ramificado), farnesol hidrogenado ( $C_{15}$  ramificado), fitol hidrogenado ( $C_{20}$  ramificado), y similares.

Ejemplos no limitantes de grupos fenilo sustituidos con alquilo  $C_2-C_{30}$  adecuados incluyen octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isoocilfenilo, sec-butilfenilo y similares. La porción de grupo terminal hidrófobo de los monómeros asociativos según la presente invención contienen de 8 a 30 átomos de carbono.

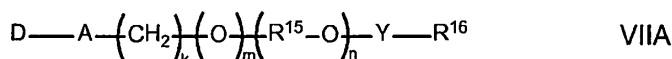
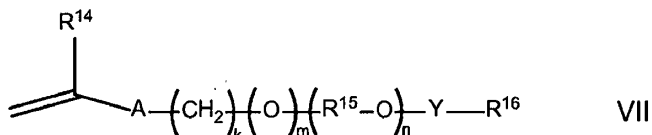
Los grupos alquilo  $C_2-C_{40}$  sustituidos con arilo incluyen, pero no se limitan a, estirilo (p. ej., 2-feniletilo), diestirilo (p. ej., 2,4-difenilbutilo), triestirilo (p. ej., 2,4,6-trifenilhexilo), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, triestirilfenolilo y similares. La porción de grupo terminal hidrófobo de los monómeros asociativos según la presente invención contienen de 8 a 30 átomos de carbono.

Los grupos alquilo carbocíclicos  $C_8-C_{30}$  adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de esteroides de origen animal, tales como colesterol, lanosterol, 7-deshidrocolesterol y similares; de fuentes vegetales, tales como fitosterol, estigmasterol, campesterol y similares; y de fuentes de levadura, tales como ergosterol, micosterol y similares. Otros grupos terminales hidrófobos de alquilo carbocíclicos útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, decahidronaftilo y grupos derivados de materiales carbocíclicos naturales, tales como pineno, retinol hidrogenado, alcanfor, alcohol isobornílico y similares.



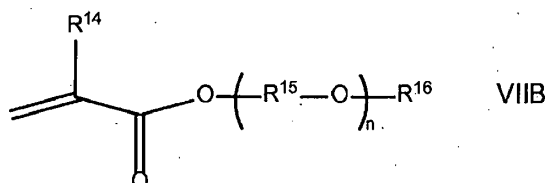
Los monómeros asociativos útiles se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Núm. 4.421.902 de Chang et al.; Núm. 4.384.096 de Sonnabend; Núm. 4.514.552 de Shay et al.; Núm. 4.600.761 de Ruffner et al.; Núm. 4.616.074 de Ruffner;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

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



en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0 y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un radical vinilo o alilo;  $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$  es un radical polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileo  $\text{C}_2-\text{C}_4$ ,  $\text{R}^{15}$  es un radical alquileo divalente seleccionado entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  o  $\text{C}_4\text{H}_8$  y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es  $-\text{R}^{15}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$  sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo  $\text{R}^{16}$  opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, grupo bencilo, un grupo feniletilo y un grupo halógeno.

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



en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo;  $\text{R}^{15}$  es un radical alquileo divalente seleccionado independientemente entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , y  $\text{C}_4\text{H}_8$ , y n representa un número entero que varía de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto y de 10 a 60 en un aspecto adicional,  $(\text{R}^{15}-\text{O})$  se puede organizar en una configuración aleatoria o en bloque;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  y un alquilo  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$  sustituido con arilo.

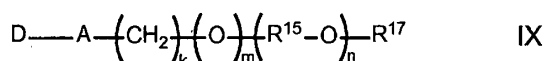
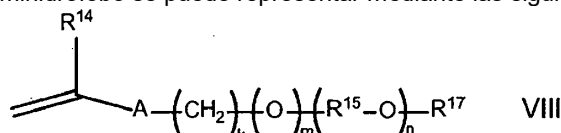
Los monómeros representativos con la fórmula (VII) incluyen metacrilato polietoxilado de laurilo (LEM), metacrilato polietoxilado de cetilo (CEM), metacrilato polietoxilado de cetearilo (CSEM), (met)acrilato polietoxilado de estearilo, (met)acrilato polietoxilado de araquidilo, metacrilato polietoxilado de behenilo (BEM), (met)acrilato polietoxilado de cerotilo, (met)acrilato polietoxilado de montanilo, (met)acrilato polietoxilado de melisilo, (met)acrilato polietoxilado de fenilo, (met)acrilato polietoxilado de fenilo, (met)acrilato polietoxilado de nonilfenilo, metacrilato de  $\omega$ -triestirilfenil polioxitileno, donde la porción polietoxilada del monómero contiene de 2 a 150 unidades de óxido de etileno en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; (met)acrilato de octiloxi polietilenglicol (8) y polipropilenglicol (6), (met)acrilato de fenoxi polietilenglicol (6) y polipropilenglicol (6), y (met)acrilato de nonilfenoxi polietilenglicol y polipropilenglicol.

Los monómeros semihidrófobos de la invención son estructuralmente similares al monómero asociativo descrito anteriormente, pero tienen una porción de grupo terminal sustancialmente no hidrófoba. El monómero semihidrófobo tiene una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización por adición con los otros monómeros de la invención; una porción de sección media de polioxialquileo (ii) para conferir propiedades hidrófilas y/o hidrófobas selectivas al polímero producto y una porción de grupo terminal semihidrófobo (iii). La porción del grupo terminal insaturado (i) que suministra el vinilo u otro grupo terminal etilénicamente insaturado para la

polimerización por adición deriva preferiblemente de un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. Alternativamente, la porción del grupo terminal (i) puede derivar de un residuo de éter alílico, un residuo de éter vinílico o un residuo de un monómero de uretano no iónico.

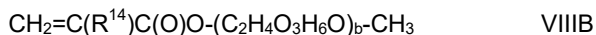
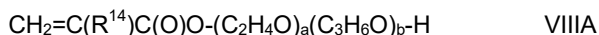
La sección media de polioxialquileo (ii) comprende específicamente un segmento de polioxialquileo, que es sustancialmente similar a la porción de polioxialquileo de los monómeros asociativos descritos anteriormente. En un aspecto, las porciones de polioxialquileo (ii) incluyen unidades de polioxietileno, polioxipropileno y/o polioxibutileno que comprenden de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto y de 10 a 60 en un aspecto adicional de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, dispuestas en secuencias aleatorias o en bloque.

En un aspecto, el monómero semihidrófobo se puede representar mediante las siguientes fórmulas:



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

En un aspecto, el monómero semihidrófobo con la fórmula VIII se puede representar mediante las siguientes fórmulas:

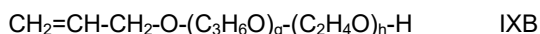
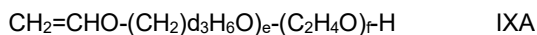


en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo, y "a" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto adicional, y "b" es un número entero que varía de 0 o 2 a 120 en un aspecto, de 5 a 45 en otro aspecto, y de 10 a 25 en un aspecto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

Los ejemplos de monómeros semihidrófobos con la fórmula VIII A incluyen metacrilato de polietilenglicol disponible con los nombres de producto Blemmer<sup>®</sup> PE-90 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 2, b = 0), PE-200 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 4,5, b = 0) y PE-350 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 8, b = 0); metacrilato de polipropilenglicol disponible con los nombres de producto Blemmer<sup>®</sup> PP-1000 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, b = 4-6, a = 0), PP-500 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 0, b = 9), PP-800 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 0, b = 13); metacrilato de polietilenglicol polipropilenglicol disponible con los nombres de producto Blemmer<sup>®</sup> 50PEP-300 ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 3,5, b = 2,5), 70PEP-350B ( $\text{R}^{14}$  = metilo, a = 5, b = 2); acrilato de polietilenglicol disponible con los nombres de producto Blemmer<sup>®</sup> AE-90 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 2, b = 0), AE-200 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 2, b = 4,5), AE-400 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 10, b = 0); acrilato de polipropilenglicol disponible con los nombres de producto Blemmer<sup>®</sup> AP-150 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 0, b = 3), AP-400 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 0, b = 6), AP-550 ( $\text{R}^{14}$  = hidrógeno, a = 0, b = 9). Blemmer<sup>®</sup> es una marca registrada de NOF Corporation, Tokio, Japón.

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

En un aspecto, el monómero semihidrófobo expuesto en la fórmula IX se puede representar mediante las siguientes fórmulas:



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

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

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

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

#### Monómero de entrecruzamiento

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados útiles en la práctica de la invención se polimerizan a partir de una composición de monómero que comprende un primer monómero que comprende al menos un monómero insaturado hidrófilo no iónico, al menos un monómero hidrófobo insaturado no iónico, y mezclas de los mismos, y un tercer monómero que comprende al menos un monómero de entrecruzamiento poliinsaturado. El o los monómeros de entrecruzamiento se utilizan para polimerizar entrecruzamientos covalentes en la cadena principal del polímero. En un aspecto, el monómero de entrecruzamiento es un compuesto poliinsaturado que contiene al menos 2 radicales insaturados. En otro aspecto, el monómero de entrecruzamiento contiene al menos 3 restos insaturados. Los compuestos poliinsaturados ilustrativos incluyen compuestos de di(met)acrilato tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, 2,2'-bis(4-(acriloxi-propiloxifenil)propano y 2,2'-bis(4-(acriloxidietoxi-fenil)propano; compuestos de tri(met)acrilato tales como tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano y tri(met)acrilato de tetrametilolmetano; compuestos de tetra(met)acrilato tales como tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de tetrametilolmetano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol; compuestos de hexa(met)acrilato tales como hexa(met)acrilato de dipentaeritritol; compuestos de alilo tales como (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo y maleato de dialilo; polialil éteres de sacarosa que tiene de 2 a 8 grupos alilo por molécula, polialiléteres de pentaeritritol tales como dialiléter de pentaeritritol, trialiléter de pentaeritritol y tetraaliléter de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos; polialiléteres de trimetilolpropano tales como dialiléter de trimetilolpropano, trialiléter de trimetilolpropano y combinaciones de los mismos. Otros compuestos poliinsaturados adecuados incluyen divinilglicol, divinilbenceno y metilenbisacrilamida.

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

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

En la presente invención, el componente de monómero de entrecruzamiento se utiliza en una cantidad que varía de 0,01 a 0,3 4% en peso en un aspecto, de 0,05 a 0,3% en peso en otro aspecto y de 0,1 a 0,3% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso seco del polímero anfífilo no iónico de la invención.

En otra realización de la invención, el componente de monómero de entrecruzamiento contiene un promedio de 3 radicales insaturados y se puede utilizar en una cantidad que varía de 0,01 a 0,3% en peso en un aspecto, de 0,02 a 0,25% en peso en otro aspecto, de 0,05 a 0,2% en peso en un aspecto adicional, y de 0,075 a 0,175% en peso en otro aspecto adicional más, y de 0,1 a 0,15% en peso en otro aspecto, basándose en el peso total del polímero anfífilo no iónico de la invención.

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

#### Síntesis de polímeros anfífilos

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

Los compuestos iniciadores se pueden utilizar en una cantidad de hasta 30% en peso en un aspecto, de 0,01 a 10% en peso en otro aspecto y de 0,2 a 3% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso total del polímero seco.

Los iniciadores solubles en agua de radicales libres ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, compuestos de persulfato inorgánicos, tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio; peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo y peróxido de laurilo; hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; perácidos orgánicos, tales como ácido peracético, y compuestos azoicos solubles en agua, tales como compuestos de 2,2'-azobis(terc-alquilo) que tienen un sustituyente solubilizante en agua en el grupo alquilo. Los compuestos solubles en aceite de radicales libres ilustrativos incluyen, pero no se limitan a 2,2'-azobisisobutironitrilo, y similares. Los peróxidos y perácidos se pueden activar opcionalmente con agentes reductores, tales como bisulfito de sodio, formaldehído de sodio o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina y similares.

En un aspecto, los catalizadores de polimerización azoicos incluyen los iniciadores de polimerización por radicales libres Vazo<sup>®</sup>, disponibles de DuPont, tales como Vazo<sup>®</sup> 44 (2,2'-azobis (2-(4,5-dihidroimidazolil)propano), Vazo<sup>®</sup> 56 (dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)), Vazo<sup>®</sup> 67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)) y Vazo<sup>®</sup> 68 (4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico)).

Opcionalmente, se puede emplear el uso de sistemas iniciadores rédox conocidos como iniciadores de la polimerización. Tales sistemas iniciadores rédox incluyen un oxidante (iniciador) y un reductor. Los oxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de cumeno, perborato de sodio, ácido perfosfórico y sales de los mismos, permanganato de potasio y sales de amonio o metales alcalinos de ácido peroxidisulfúrico, típicamente se utiliza un nivel de 0,01% a 3,0% en peso, basándose en el peso del polímero seco. Los reductores adecuados

incluyen, por ejemplo, sales de metales alcalinos y amonio de ácidos que contienen azufre, tales como sulfito, bisulfito, tiosulfato, hidrosulfito, sulfuro, hidrosulfuro o ditionito de sodio, ácido formadinosulfónico, ácido hidroximetanosulfónico, bisulfito de acetona, aminas tales como etanolamina, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxílico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, ácido tartárico y sales de los ácidos anteriores típicamente se utilizan a un nivel de 0,01% a 3,0% en peso, basándose en el peso del polímero seco. En un aspecto, se pueden utilizar combinaciones de peroxodisulfatos con bisulfitos de metal alcalino o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y bisulfito de amonio. En otro aspecto, se pueden utilizar combinaciones de compuestos que contienen peróxido de hidrógeno (hidroperóxido de t-butilo) como oxidante con ácido ascórbico o eritórbito como reductor. La razón de compuesto que contiene peróxido con respecto a reductor está dentro del intervalo de 30:1 a 0,05:1.

En los procedimientos de polimerización en emulsión puede resultar ventajoso estabilizar las gotitas o partículas de monómero/polímero por medio de auxiliares tensioactivos. Típicamente, estos son emulsionantes o coloides protectores. Los emulsionantes utilizados pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. Los ejemplos de emulsionantes aniónicos son los ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de alquilfenol y etersulfatos de alcoholes grasos. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos utilizables son productos etoxilados de alquilfenoles, productos etoxilados de alcoholes primarios, productos etoxilados de ácidos grasos, productos etoxilados de alcanolamidas, productos etoxilados de aminas grasas, copolímeros en bloque EO/PO y alquilpoliglucósidos. Los ejemplos de emulsionantes catiónicos y anfóteros utilizados son productos alcoxilados de aminas cuaternizadas, alquilbetainas, alquilamidobetainas y sulfobetainas.

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

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

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a, compuestos que contienen tio- y disulfuro, tales como alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)mercaptanos, tales como terc-butil mercaptano, n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, hexadecil mercaptano, octadecil mercaptano; mercaptoalcoholes, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol; ácidos mercaptocarboxílicos, tales como ácido mercaptoacético y ácido 3-mercaptopropiónico; ésteres de ácido mercaptocarboxílico, tales como tioglicolato de butilo, tioglicolato de isooctilo, tioglicolato de dodecilo, 3-mercaptopropionato de isooctilo y 3-mercaptopropionato de butilo; tioésteres; alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)disulfuros; arildisulfuros; tioles polifuncionales tales como tris-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetra(tioglicolato) de pentaeritritol, tetra(tiolactato) de pentaeritritol, hexa(tioglicolato) de dipentaeritritol; fosfitos e hipofosfitos; aldehídos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído; compuestos de haloalquilo, tales como tetracloruro de carbono, bromotriclorometano y similares; sales de hidroxilamonio tales como sulfato de hidroxilamonio; ácido fórmico; bisulfito de sodio; isopropanol; y agentes de transferencia de cadena catalíticos tales como, por ejemplo, complejos de cobalto (p. ej., quelatos de cobalto (II)).

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

#### Procedimiento en emulsión

En un aspecto ilustrativo de la invención, el polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado se polimeriza mediante un procedimiento de emulsión. El procedimiento en emulsión se puede realizarse en un solo reactor o en múltiples reactores como es bien conocido en la técnica. Los monómeros se pueden añadir en forma de una mezcla discontinua o cada monómero se puede dosificar en el reactor en un procedimiento por etapas. Una mezcla típica en la polimerización en emulsión comprende agua, uno o varios monómeros, un iniciador (generalmente soluble en agua) y un emulsionante. Los monómeros se pueden polimerizar en emulsión en un procedimiento de polimerización de una fase, dos fases o múltiples fases de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica de polimerización en emulsión. En un procedimiento de polimerización en dos fases, los monómeros de la primera fase se añaden y polimerizan primero en el medio acuoso, seguido de la adición y polimerización de los monómeros de la segunda fase. El medio acuoso opcionalmente puede contener un disolvente orgánico. Si se utiliza, el disolvente orgánico es inferior a 5% en peso del medio acuoso. Los ejemplos adecuados de disolventes orgánicos miscibles en agua incluyen, sin limitación, ésteres, éteres de alquilenglicol, ésteres de éteres de alquilenglicol, alcoholes alifáticos de

bajo peso molecular y similares.

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

Los tensioactivos aniónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a alquil( $C_6$ - $C_{18}$ )sulfatos, alquil( $C_6$ - $C_{18}$ )etersulfatos (p. ej., lauril sulfato de sodio y laureth sulfato de sodio), sales de amino y de metales alcalinos de ácido dodecibencenosulfónico, tales como dodecibencenosulfonato de sodio y dodecibencenosulfonato de dimetiletanolamina, alquil( $C_6$ - $C_{16}$ )fenoxibencenosulfonato de sodio, alquil( $C_6$ - $C_{16}$ )fenoxibencenosulfonato disódico, di-alquil( $C_6$ - $C_{16}$ )fenoxibencenosulfonato disódico, laureth-3-sulfosuccinato disódico, dioctilsulfosuccinato de sodio, di-sec-butil-naftalenosulfonato de sodio, dodecildifeniletersulfonato disódico, n-octadecilsulfosuccinato disódico, ésteres fosfato de productos etoxilados de alcohol ramificado, y similares.

Los tensioactivos no iónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión son bien conocidos en la técnica de polímeros e incluyen, pero no se limitan a, productos etoxilados de alcoholes grasos  $C_8$ - $C_{30}$  lineales o ramificados, tales como producto etoxilado de alcohol caprílico, producto etoxilado de alcohol laurílico, producto etoxilado de alcohol mirístico, producto etoxilado de alcohol cetílico, producto etoxilado de alcohol estearílico, producto etoxilado de alcohol cetearílico, producto etoxilado de esteroles, producto etoxilado de alcohol oleílico y producto etoxilado de alcohol behenílico; productos alcoxilados de alquilfenol, tales como productos etoxilados de octilfenol; y copolímeros en bloque de polioxietileno polioxipropileno, y similares. A continuación, se describen productos etoxilados de alcoholes grasos adicionales adecuados como tensioactivos no iónicos. Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen ésteres de ácidos grasos  $C_8$ - $C_{22}$  de polioxietilenglicol, mono- y di-glicéridos etoxilados, ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de glicol de ácidos grasos  $C_8$ - $C_{22}$ , copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, y combinaciones de los mismos. El número de unidades de óxido de etileno en cada uno de los productos etoxilados anteriores puede variar de 2 a más en un aspecto, y de 2 a 150 en otro aspecto.

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

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

En una polimerización en emulsión típica de dos fases, se añade una mezcla de los monómeros a un primer reactor en una atmósfera inerte a una solución de tensioactivo emulsionante (p. ej., tensioactivo aniónico) en agua. Se pueden añadir auxiliares de procesamiento opcionales según se desee (p. ej., coloides protectores, emulsionantes auxiliares). El contenido del reactor se agita para preparar una emulsión de monómero. A un segundo reactor equipado con un agitador, una entrada de gas inerte y bombas de alimentación se le añade, en una atmósfera inerte, una cantidad deseada de agua y tensioactivo aniónico adicional y ayudas de procesamiento opcionales. El contenido del segundo reactor se calienta con agitación de mezcla. Después de que el contenido del segundo reactor alcance una temperatura en el intervalo de 55 a 98°C, se inyecta un iniciador de radicales libres en la solución acuosa de tensioactivo así formada en el segundo reactor, y la emulsión de monómero del primer reactor se dosifica gradualmente en el segundo reactor durante un período típicamente varía de aproximadamente media hora a aproximadamente cuatro horas. La temperatura de reacción se controla en el intervalo de 45 a 95°C. Después de completar la adición del monómero, se puede añadir opcionalmente una cantidad adicional de iniciador de radicales libres al segundo reactor, y la mezcla de reacción resultante se mantiene típicamente a una temperatura de 45 a 95°C durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización para obtener la emulsión polimérica.

En una realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo  $C_1$ - $C_4$  (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 70% en peso de al menos un acrilato de alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , de 5 a 40% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico  $C_1$ - $C_{10}$

(basado en el peso de los monómeros totales) y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basado en el peso seco del polímero).

En otro aspecto, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de metacrilato de hidroxietilo, de 15 a 35% en peso de acrilato de etilo, de 5 a 25% en peso de acrilato de butilo, de 10 a 25% en peso de un éster vinílico de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> seleccionado entre acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo y valerato de vinilo (dicho porcentaje en peso se basa en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3% en peso de un monómero de entrecruzamiento que tiene un promedio de al menos 3 grupos insaturados entrecruzables (basado en el peso seco del polímero).

En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 30 a 60% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 70% en peso de al menos un acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (al menos un acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> en otro aspecto), de 0,1 a 10% en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basado en el peso seco del polímero).

En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 35 a 50% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 60% en peso de al menos un acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (al menos un acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> en otro aspecto), de 0,1 a 10% en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basado en el peso seco del polímero).

En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., metacrilato de hidroxietilo), de 15 a 60% en peso de al menos dos monómeros de acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> diferentes, de 1 a 5% en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basado en el peso seco del polímero).

En otra realización, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de la invención se seleccionan entre un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45% en peso de acrilato de hidroxietilo, de 30 a 50% en peso de acrilato de etilo, de 10 a 20% en peso de acrilato de butilo y de 1 a 5% en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3 % en peso de al menos un agente de entrecruzamiento (basado en el peso del polímero seco).

Fluidos con esfuerzo de fluencia

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

En otro aspecto ilustrativo de la invención, el fluido con esfuerzo de fluencia de la invención comprende: i) al menos un polímero (s) anfífilo no iónico entrecruzado descrito anteriormente; ii) al menos un tensioactivo aniónico; y iii) agua.

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

Sorprendentemente, los presentes polímeros anfífilos se pueden activar mediante un tensioactivo para proporcionar un fluido con esfuerzo de fluencia estable con propiedades reológicas y estéticas deseables con la capacidad de suspender materiales particulados e insolubles en un medio acuoso durante períodos de tiempo indefinidos independientemente del pH. El valor del esfuerzo de fluencia, el módulo elástico y la claridad óptica son sustancialmente independientes del pH en las composiciones en las que están incluidos. El fluido con esfuerzo de fluencia de la invención es útil en el intervalo de pH de 2 a 14 en un aspecto, de 3 a 11 en otro aspecto y de 4 a 9 en un aspecto adicional. A diferencia de los polímeros entrecruzados que responden al pH (sensibles a ácidos o álcalis) que requieren neutralización con un ácido o un álcali para conferir un perfil reológico deseado, los polímeros anfífilos, no iónicos, entrecruzados de los perfiles reológicos de la invención son sustancialmente independientes del pH. Por sustancialmente independiente del pH se entiende que el fluido con esfuerzo de fluencia dentro del cual se incluye el polímero de la invención confiere un perfil reológico deseado (p. ej., un esfuerzo de fluencia de al menos 0,1 Pa en un aspecto, al menos al menos 0,5 Pa en otro aspecto, al menos 1 Pa en otro aspecto más, y al menos 2

Pa en un aspecto adicional) en un amplio intervalo de pH (p. ej., de 2 a 14) en donde la desviación típica en los valores de esfuerzo de fluencia en el intervalo de pH es menos de 1 Pa en un aspecto, menos de 0,5 Pa en otro aspecto, y menos de 0,25 Pa en un aspecto adicional de la invención.

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

10 En otro aspecto ilustrativo, el fluido con esfuerzo de fluencia comprende al menos un polímero anfífilo, no iónico, entrecruzado, al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico opcional y agua.

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

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

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

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

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

40 Los ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifier, Edición Norteamericana, 1998, publicado por Allured Publishing Corporation; y McCutcheon's, Functional Materials, Edición Norteamericana (1992). El tensioactivo aniónico puede ser cualquiera de los tensioactivos aniónicos conocidos o utilizados previamente en la técnica de las composiciones tensioactivas acuosas. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alcarilsulfonatos,  $\alpha$ -olefinosulfonatos, alquilamidossulfonatos, alcarilpolietersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilmonogliceriletersulfatos, alquilmonoglicéridosulfatos, alquilmonoglicéridosulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamidossulfosuccinatos; alquilsulfoacetatos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquiletercarboxilatos, alquilamidoetercarboxilatos, N-alquilaminoácidos, N-acilaminoácidos, alquilpéptidos, N-aciltauratos, alquilisetonatos, sales carboxilato en donde el grupo acilo deriva de ácidos grasos; y las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, amina y trietanolamina de los mismos.

55 En un aspecto, el radical catiónico de las sales anteriores se selecciona entre sales de sodio, potasio, magnesio, amonio, mono-, di- y trietanolamina, y sales de mono-, di- y tri-isopropilamina. Los grupos alquilo y acilo de los tensioactivos anteriores contienen de 6 a 24 átomos de carbono en un aspecto, de 8 a 22 átomos de carbono en otro aspecto y de 12 a 18 átomos de carbono en un aspecto adicional y pueden estar saturados o insaturados. Los grupos arilo en los tensioactivos se seleccionan entre fenilo o bencilo. Los tensioactivos que contienen éter expuestos anteriormente pueden contener de 1 a 10 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno por molécula de tensioactivo en un aspecto, y de 1 a 3 unidades de óxido de etileno por molécula de tensioactivo en otro aspecto.

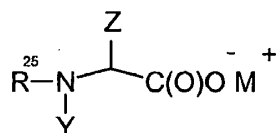
Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, las sales de sodio, potasio, litio, magnesio y amonio de laureth sulfato, trideceth sulfato, myreth sulfato, pareth sulfato C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, pareth sulfato C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>



y pareth sulfato C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, etoxilados con 1, 2, 3, 4 o 5 moles de óxido de etileno; lauril sulfato de sodio, potasio, litio, magnesio, amonio y trietanolamina, coco sulfato, tridecilsulfato, miristilsulfato, cetilsulfato, cetearil sulfato, estearil sulfato, oleil sulfato y sebo sulfato, lauril sulfosuccinato disódico, laurteih sulfocuccinato disódico, cocoilisetionato de sodio, olefino sulfonato C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> de sodio, laureth-6 carboxilato de sodio, metil cocoil taurato de sodio, cocoil glicinato de sodio, miristil sarcocinato de sodio, dodecylbencenosulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, cocoil glutamato de sodio, miristoil glutamato de potasio, monolauril fosfato de trietanolamina y jabones de ácidos grasos, incluidos las sales de sodio, potasio, amonio y trietanolamina de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono.

También se pretende que el término "tensioactivo anfótero" como se emplea en la presente memoria, abarque tensioactivos zwitteriónicos, que son bien conocidos por los formuladores expertos en la técnica como un subconjunto de tensioactivos anfóteros. Se describen ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Edición Norteamericana, más arriba y McCutcheon's, Functional Materials, Edición Norteamericana, más arriba. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, aminoácidos (p. ej., N-alquil aminoácidos y N-acil aminoácidos), betaínas, sultainas y anfocarboxilatos de alquilo.

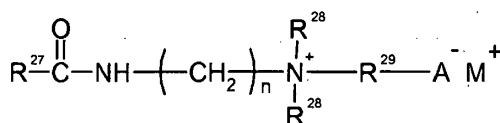
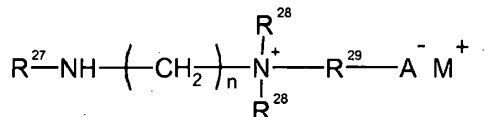
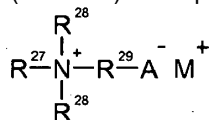
Los tensioactivos basados en aminoácidos adecuados en la práctica de la presente invención incluyen tensioactivos representados por la fórmula:



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

Los tensioactivos de aminoácidos pueden derivar de la alquilación y acilación de α-aminoácidos tales como, por ejemplo, alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, fenilalanina, serina, tirosina y valina. Los tensioactivos de N-acilaminoácido representativos son, pero no se limitan a las sales mono y dicarboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) del ácido glutámico N-acilado, por ejemplo, cocoil glutamato de sodio, lauroil glutamato de sodio, miristoil glutamato de sodio, palmitoil glutamato de sodio, estearoil glutamato de sodio, cocoil glutamato disódico, estearoil glutamato disódico, cocoil glutamato de potasio, lauroil glutamato de potasio y miristoil glutamato de potasio; las sales carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de alanina N-acilada, por ejemplo, cocoil alaninato de sodio y lauroil alaninato de TEA; las sales carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de glicina N-acilada, por ejemplo, cocoil glicinato de sodio y cocoilglicinato de potasio; las sales carboxilato (p. ej., sodio, potasio, amonio y TEA) de sarcosina N-acilada, por ejemplo, lauroil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, oleoil sarcosinato de sodio y lauroil sarcosinato de amonio; y mezclas de los tensioactivos anteriores.

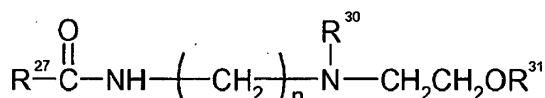
Las betaínas y sultainas útiles en la presente invención se seleccionan entre alquil betaínas, alquilamino betaínas y alquilamido betaínas, así como las sulfobetainas (sultainas) correspondientes representadas por las fórmulas:



en donde  $R^{27}$  es un grupo alquilo o alqueno  $C_7-C_{22}$ , cada  $R^{28}$  es independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ,  $R^{29}$  es un grupo alquilo  $C_1-C_5$  o un grupo alquilo  $C_1-C_5$  sustituido con hidroxilo,  $n$  es un número entero de 2 a 6,  $A$  es un grupo carboxilato o sulfonato, y  $M$  es un catión formador de sal. En un aspecto,  $R^{27}$  es un grupo alquilo  $C_{11}-C_{18}$  o un grupo alqueno  $C_{11}-C_{18}$ . En un aspecto,  $R^{28}$  es metilo. En un aspecto,  $R^{29}$  es metileno, etileno o hidroxipropileno. En un aspecto,  $n$  es 3. En aspecto adicional,  $M$  se selecciona entre cationes de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y tri-etanolamina.

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

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



en donde  $R^{27}$  es un grupo alquilo o alqueno  $C_7-C_{22}$ ,  $R^{30}$  es  $-CH_2O^+M^-$ ,  $-CH_2CH_2O^+M^-$  o  $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^+M^-$ ,  $R^{31}$  es hidrógeno o  $-CH_2O^+M^-$ , y  $M$  es un catión seleccionado entre sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di- y tri-etanolamina.

Los alquilanfocarboxilatos incluyen, pero no se limitan a, cocoanfocetato de sodio, lauroanfocetato de sodio, caprilanfocetato de sodio, cocoanfodiaceato disódico, lauroanfodiaceato disódico, caprilanfodiaceato disódico, cocoanfodipropionato disódico, lauroanfodipropionato disódico, caprilanfodipropionato disódico, y caprilanfodipropionato disódico.

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Edición Norteamericana, 1998 más arriba y McCutcheon's, *Functional Materials*, Norteamericano, más arriba. Los ejemplos adicionales de tensioactivos no iónicos se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.285.841, de Barrat et al. y la Patente de Estados Unidos Núm. 4.284.532, de Leikhim et al. Los tensioactivos no iónicos típicamente tienen una porción hidrófoba, tal como un grupo alquilo de cadena larga o un grupo arilo alquilado, y una porción hidrófila que contiene diversos grados de etoxilación y/o propoxilación (p. ej., 1 a 50) radicales etoxi y/o propoxi. Los ejemplos de algunas clases de tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar incluyen, pero no se limitan a, alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados y propoxilados, polietilenglicol éteres de metil glucosa, polietilenglicol éteres de sorbitol, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, ésteres etoxilados de ácidos grasos, productos de condensación de óxido de etileno con aminas o amidas de cadena larga, productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquil polisacáridos, productos etoxilados de alcoholes, copolímeros en bloque, productos etoxilados de aceite de ricino, productos etoxilados de alcohol cetoleílico, productos etoxilados de alcohol cetearílico, productos etoxilados de alcohol decílico, productos etoxilados de dinonil fenol, productos etoxilados de dodecil fenol, productos etoxilados con protección terminal, derivados de éter amina, alcanolamidas etoxiladas, ésteres de etilenglicol, alcanolamidas de ácidos grasos, productos alcoxilados de alcohol graso, productos etoxilados de alcohol laurílico, productos etoxilados de alcoholes mono-ramificados, productos etoxilados de nonilfenol, productos etoxilados de octilfenol, productos etoxilados de oleilamina, productos alcoxilados de copolímeros al azar, productos etoxilados de éster de sorbitán, productos etoxilados de ácido esteárico, productos etoxilados de estearilamina, productos etoxilados de ácidos grasos de aceite de sebo, productos etoxilados de amina de sebo, productos etoxilados de tridecanol, dioles acetilénicos, polioxietilensorbitoles y mezclas de los mismos. Varios ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metil gluceth-10, diestearato de PEG-20 metil glucosa, sesquiestearato de PEG-20 metil glucosa, ceteth-8, ceteth-12, dodoxinol-12, laureth-15, aceite de ricino PEG-20, polisorbato 20, esteareth-20, cetiléter polioxietilenado-10, esteariléter polioxietilenado-10, cetiléter polioxietilenado-20, oleiléter polioxietilenado-10, oleiléter polioxietilenado-20, un producto etiloxilado de nonilfenol, octilfenol etoxilado, dodecilfenol etoxilado o alcohol graso ( $C_6-C_{22}$ ) etoxilado, que incluye de 3 a 20 radicales de óxido de etileno, isohexadeciléter polioxietilenado-20, laurato de glicerol polioxietilenado-23, estearato de glicerol polioxietilenado-20, éter de metil-glucosa PPG-10, éter de metil-glucosa PPG-20, monoésteres de polioxietilen-20-sorbitán, aceite de ricino polioxietilenado 80, tridecil éter polioxietilenado-15, tridecil éter polioxietilenado-6, laureth-2, laureth-3, laureth-4, aceite de ricino PEG-3, dioleato de PEG 600, dioleato de PEG 400, poloxámeros tales como el poloxorbato 188, polisorbato 21, polisorbato 40, polisorbato 60, polisorbato 61, polisorbato 65, polisorbato 80, polisorbato 81, polisorbato 85, caprilato de sorbitán, cocoato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, dioleato de sorbitán, diestearato de sorbitán, éster de ácido graso de sorbitán, isoestearato de sorbitán, laurato de sorbitán, oleato de sorbitán, palmitato de sorbitán, sesquiisoestearato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, sesquiestearato de sorbitán, estearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán,

trioleato de sorbitán, tristearato de sorbitán, undecilenato de sorbitán, o mezclas de los mismos.

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

En otro aspecto, los tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a, metil glicósidos alcoxilados tales como, por ejemplo, metil gluceth-10, metil gluceth-20, éter de metil glucosa PPG-10 y éter de metil glucosa PPG-20, disponible en Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucam® E10, Glucam® E20, Glucam® P10 y Glucam® P20, respectivamente; y también son adecuados los metil glucósidos alcoxilados modificados hidrófobamente, tales como dioleato de metil glucosa PEG 120, trioato de metil glucosa PEG-120 y sesquisteato de metil glucosa PEG-20, disponibles en Lubrizol Advanced Materials, Inc., bajo los nombres comerciales, Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT y Glucamate™ SSE-20, respectivamente. Otros ejemplos de metil glucósidos alcoxilados modificados hidrófobamente se describen en las Patentes de Estados Unidos Núm. 6.573.375 y 6.727.357.

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

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

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

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

Opcionalmente, los fluidos con esfuerzo de fluencia de la invención pueden contener un electrolito. Los electrolitos adecuados son compuestos conocidos e incluyen sales de aniones multivalentes, tales como pirofosfato de potasio, tripolifosfato de potasio y citrato de sodio o potasio, sales de cationes multivalentes, incluidas sales de metales alcalinotérreos tales como cloruro de calcio y bromuro de calcio, así como haluros de zinc, cloruro de bario y nitrato de calcio, sales de cationes monovalentes con aniones monovalentes, incluidos haluros de metales alcalinos o de amonio, tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, yoduro de potasio, bromuro de sodio y bromuro de amonio, nitratos de metales alcalinos o amonio, y mezclas de los mismos. La cantidad del electrolito utilizado generalmente dependerá de la cantidad del polímero anfífilo incorporado, pero se puede utilizar a niveles de concentración de 0,1 a 4% en peso en un aspecto y de 0,2 a 2% en peso en otro aspecto, basándose en el peso de la composición total.

El fluido con esfuerzo de fluencia debe ser fácilmente vertible con un índice de pseudoplasticidad de menos de 0,5 a velocidades de cizallamiento entre 0,1 y 1 segundo recíproco, y una transmisión óptica de al menos 10%. El fluido con esfuerzo de fluencia de la invención se puede utilizar combinado con un modificador de la reología (espesante) para mejorar el valor de fluencia de un líquido espesado. En un aspecto, el fluido con esfuerzo de fluencia de la invención se puede combinar con un modificador de la reología no iónico cuyo modificador de la reología, cuando se utiliza solo, no tiene un valor con esfuerzo de fluencia suficiente. Cualquier modificador de la reología es adecuado, siempre que sea soluble en agua, estable y no contenga grupos iónicos o ionizables. Los modificadores de la reología adecuados incluyen, pero no se limitan a, gomas naturales (p. ej., gomas de poligalactomanano seleccionadas entre fenogreco, casia, algarroba, tara y guar), celulosa modificada (p. ej., etilhexilcelulosa (EHEC),

hidroxibutilmetilcelulosa (HBMC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y cetilhidroxietilcelulosa); y mezclas de los mismos: metilcelulosa, polietilenglicoles (p. ej., PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), poli(alcohol vinílico), poliacrilamidas (homopolímeros y copolímeros) y uretanos etoxilados modificados hidrófobamente (HEUR). El modificador de la reología se puede utilizar en una cantidad que varía de 0,5 a 25% en peso en un aspecto, de 1 a 15% en peso en otro aspecto y de 2 a 10% en peso en un aspecto adicional, basándose en el peso del peso total de la composición.

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

En una realización, los fluidos con esfuerzo de fluencia de la invención se pueden utilizar para suspender materiales particulados y gotitas insolubles dentro de una composición acuosa. Tales fluidos son útiles en las industrias de petróleo y gas, el cuidado personal y la atención domiciliaria.

En la industria del petróleo y el gas, los fluidos con esfuerzo de fluencia de la invención se pueden utilizar para mejorar el valor del esfuerzo de fluencia de los fluidos de perforación y fracturación hidráulica, y se pueden emplear para suspender cortes de pozos y apuntalamientos de fracturación tales como arena, bauxita sinterizada, bolas de vidrio, materiales cerámicos, esferas de poliestireno y similares.

En la industria del cuidado personal, los fluidos con esfuerzo de fluencia de la invención se pueden utilizar para mejorar las propiedades de esfuerzo de fluencia de composiciones deterativas, composiciones para el cuidado del cabello y la piel, así como cosméticos, y se pueden utilizar para suspender siliconas insolubles, opacificadores y agentes de nacarados. (p. ej., mica, mica recubierta), pigmentos, exfoliantes, agentes anticasca, arcilla, arcilla hinchable, laponita, burbujas de gas, liposomas, microesponjas, esferas cosméticas, microcápsulas cosméticas y escamas. Los fluidos con esfuerzo de fluencia de la invención pueden estabilizar estos materiales en suspensión durante al menos un mes a 23°C en un aspecto, al menos 6 meses en otro aspecto y al menos un año en un aspecto adicional.

Las composiciones estables mantienen una reología suave y aceptable con buenas propiedades de pseudoplasticidad sin aumentos o disminuciones significativas en la viscosidad, sin separación de fases, p. ej., sedimentación o formación de cremas (subiendo a la superficie), o pérdida de claridad durante largos períodos de tiempo, tal como por lo menos durante un mes a 45°C.

Los componentes de esferas ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, esferas de agar, esferas de alginato, esferas de jojoba, esferas de gelatina, esferas de Styrofoam™, poliacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), esferas de polietileno, Unispheres™ y esferas cosméticas Unipearl™ (Induchem EE.UU., Inc., Nueva York, NY), microcápsulas Lipocapsule™, Liposphere™ y Lipopearl™ (Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH), y escamas de suministro dérmico Confetti II™ (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY). Las esferas se pueden utilizar como materiales estéticos o se pueden utilizar para encapsular agentes beneficiosos para protegerlos de los efectos de deterioro del medio ambiente o para un suministro, liberación y rendimiento óptimos en el producto final.

En un aspecto, las esferas cosméticas tienen un tamaño que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 mm. En otro aspecto, la diferencia en la gravedad específica de la esfera y el agua está entre aproximadamente +/- 0,01 y 0,5 en un aspecto y de aproximadamente +/- 0,2 a 0,3 g/ml en otro aspecto.

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

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

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

Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que son meramente con fines ilustrativos. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se dan en peso.

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

Abreviaturas

AA	Ácido acrílico
AMD	Acrilamida
Monómero AMPS®	Ácido 2-Acrilamido-2-Metilpropanesulfónico, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
AN	Acilonitrilo
APE	Alil Pentaeritritol
n-BA	Acrilato de n-Butilo
BDGMA	Metacrilato de Butil Diglicol
BEM	Sipomer® Metacrilato de Behenilo Etoxilado (25), Rhodia
i-BMA	Metacrilato de iso-Butilo
s-BMA	Metacrilato de sec-Butilo
Chembetaine™ CAD	Cocamidopropil Betaína (tensioactivo anfótero), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35% activo)
CSEM	Visiomer® C18 PEG 1105 MA W Polietilenglicol (25) Metacrilato de Cetearilo, Evonik Röhm GmbH
CYCLO	Ciclohexano
Celvol® 502 PVA	Poli(Alcohol Vinílico) (% de hidrólisis = 87-89%), Celanese Corporation
EA	Acrilato de Etilo
EMA	Metacrilato de Etilo
HBMA	4-Metacrilato de Hidroxibutilo
2-HEA	Acrilato de 2-Hidroxietilo
HEMA	Metacrilato de 2-Hidroxietilo
HPA	Acrilato de Hidroxipropilo
HPMA	Metacrilato de 3-Hidroxipropilo
LEM	Blemmer® PLE-200 Metacrilato de Lauroxi Polietilenglicol, NOF Corporation
LMA	Metacrilato de Laurilo
MA	Acrilato de Metilo
MAA	Ácido Metacrílico
MA EO/PO-300	Blemmer® 50PEP-300 Metacrilato de Polietilenglicol (3,5) Polipropilenglicol (2,5), NOF Corporation
MA EO/PO-800	Blemmer® 55PET-800 Metacrilato de Polietilenglicol (10) Polipropilenglicol (5), NOF Corporation
MAMD	Metacrilamida

MMA	Metacrilato de Metilo
MPEG 350	Bisomer® 350 MA Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (8), GEO Specialty Chemicals
MPEG 400	Blemmer® PME-400 Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (9), NOF Corporation
MPEG S10 W	Bisomer® S10 W Metacrilato de Metoxi Polietilenglicol (23), GEO Specialty Chemicals
NPEA-1300	Blemmer® ANE-1300, Acrilato de Nonilfenoxi Polietilenglicol (30), NOF Corporation
OEO/POMA	Blemmer® 50POEP-800B Metacrilato de Octoxi Polietilenglicol (8) Polipropilenglicol (6), NOF Corporation (hidrófobo = 2-etilhexilo)
PEA	Blemmer® AAE-300 Acrilato de Fenoxi Polietilenglicol (5,5), NOF Corporation
PEO/POMA	Blemmer® 43PAPE-600B Metacrilato de Fenoxi Polietilenglicol (6) Polipropilenglicol (6), NOF Corporation
SEM-400	Blemmer® PSE-400 Metacrilato de Estearoxi Polietilenglicol (9), NOF Corporation
SEM-1300	Blemmer® PSE-1300 Metacrilato de Estearoxi Polietilenglicol (30), NOF Corporation
SMA	Metacrilato de Estearilo
STYSEM-25	Sipomer®, Metacrilato de $\omega$ -Triestirilfenil Polioxietileno (25)
Sulfochem™ ALS-K	Lauril Sulfato de Amonio (tensioactivo aniónico conservado con conservante Kathon® CG de Rohm and Haas Company), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30% activo)
Sulfochem™ ES-2	Laureth Sulfato de Sodio - 2 moles de etoxilación (tensioactivo aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (26% activo)
Sulfochem™ SLS	Lauril Sulfato de Sodio (tensioactivo aniónico), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30% activo)
Sulfochem™ TLS	Lauril Sulfato de TEA- (tensioactivo aniónico) Lubrizol Advanced Materials, Inc. (40% activo)
TBHP	Hidroperóxido de terc-butil t-butilo
VA	Acetato de Vinilo
VA-10	Decanoato de Vinilo
VP	N-Vinilpirrolidona
i-PAMD	iso-Propilacrilamida
MAMD	Metacrilamida

## Ejemplo 1

- 5 Se sintetiza como sigue un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50% en peso de EA, 10% en peso de n-BA, 10% en peso de MMA, 30% en peso de HEMA, y entrecruzado con APE (0,08% en peso basado en el peso del polímero seco).
- 10 Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 16,67 gramos de tensioactivo Sulfochem™ SLS (en adelante SLS), 250 gramos de EA, 50 gramos de n-BA, 50 gramos de MMA, 0,57 gramos de APE al 70% y 150 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de tensioactivo SLS, y después se calienta a 60°C bajo una capa de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación, se añade el iniciador A al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, se introduce una cantidad medida de la premezcla de monómeros en el recipiente de reacción durante un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del comienzo de la introducción de la premezcla de monómeros, se introduce una cantidad medida del reductor B en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Después de completar la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de

1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión polimérica tiene 30% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 15 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 209 nm.

#### Ejemplo 2

Se prepara un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 35% en peso de EA, 20% en peso de n-BA, 45% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,08% en peso basado en el peso del polímero seco) como sigue.

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 175 gramos de EA, 100 gramos de n-BA, 0,57 gramos de APE al 70% y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de SLS y 25 gramos de poli(alcohol vinílico) (que tiene un peso molecular promedio de 13.000-23.000 Dalton e hidrolizado en 87-89% de Sigma-Aldrich Co.). El recipiente del reactor se calienta a 60°C bajo una capa de nitrógeno y se agita adecuadamente. A continuación, se añade el iniciador A al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del comienzo de la dosificación de la premezcla de monómeros, el reductor B se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Después de completar la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantuvo a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y su contenido se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión polimérica tiene 29,74% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 21 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 109 nm.

#### Ejemplo 3

Se prepara un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 45% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,08% en peso basado en el peso del polímero seco) mediante un método similar al del Ejemplo 2, excepto que se utilizan 200 gramos de EA y 75 gramos de n-BA. La emulsión polimérica tiene 29,43% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 101 nm.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

Se prepara un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50% en peso de EA, 20% en peso de MMA, 30% en peso de HEMA, y entrecruzado con APE (0,35% en peso basado en el peso del polímero seco) como sigue.

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 16,67 gramos de SLS, 250 gramos de EA, 75 gramos de MMA, 1,75 gramos de APE y 150 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua y 1,58 gramos de SLS, y después se calienta a 60°C bajo una capa de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación, se añade el iniciador A al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 144 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del comienzo de la introducción de la premezcla de monómeros, el reductor B se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Después de completar la alimentación de la premezcla de monómeros, se introducen 25 gramos de MMA en el recipiente de

reacción durante un período de 6 minutos. Una vez completada la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión polimérica tiene 28,65% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 6 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 94 nm. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de entrecruzador (APE).

#### Ejemplo 5 (comparativo)

Se prepara mediante un método similar al del Ejemplo 4, un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 50% en peso de EA, 20% en peso de MMA, 30% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,53% en peso basado en el peso del polímero seco), excepto que se utilizan 2,65 gramos de APE. La emulsión polimérica tiene 26,31% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 5 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 94 nm. Este polímero contiene un nivel relativamente alto de entrecruzamiento (APE).

#### Ejemplo 6 (comparativo)

Se prepara mediante un método similar al del Ejemplo 2, un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 35% en peso de EA, 20% en peso de n-BA, 45% en peso de HEMA, y ningún entrecruzador, excepto que no se utiliza APE. La emulsión polimérica tiene 29,55% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 93 nm.

#### Ejemplo 7 (comparativo)

Se sintetiza mediante un método similar al del Ejemplo 2, un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 70% en peso de EA, 20% en peso de n-BA, 10% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,08% en peso basado en el peso del polímero seco). La emulsión polimérica tiene 29,73% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 26 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 93 nm.

#### Ejemplo 8

Se prepara como sigue un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 40% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 10% en peso de HEA, 35% en peso de HEMA, y entrecruzado con APE (0,06% en peso basado en el peso de polímero seco).

Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de SLS, 200 gramos de EA, 75 gramos de n-BA, 50 gramos de acrilato de 2-hidroxil etilo (HEA) y 175 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórbito en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0 gramos de ácido eritórbito en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,3 gramos de SLS al 30% y 25 gramos de poli(alcohol vinílico) (que tiene un peso molecular promedio de 13.000-23.000 Dalton e hidrolizado en 87-89%). El recipiente del reactor se calienta a 60°C bajo una capa de nitrógeno y se agita adecuadamente. A continuación, se añade el iniciador A al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 150 minutos. Aproximadamente 3 minutos después del comienzo de la introducción de la premezcla de monómeros, el reductor B se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Aproximadamente 60 minutos después del comienzo de la medición de la premezcla de monómeros, se añaden 0,43 gramos de APE al 70% a la premezcla de monómeros. Después de completar la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante 60 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 55°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,58 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórbito y 0,1 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,3 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,0 gramos de solución de ácido eritórbito y 0,17 gramos de SLS en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 55°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y el contenido se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH



de la emulsión resultante se ajusta entre 5 y 6 con hidróxido de amonio. La emulsión polimérica tenía 30,44% de sólidos poliméricos, una viscosidad de 17 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 99 nm.

#### Ejemplo 9

Se sintetiza de manera similar a la del Ejemplo 8, un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 20% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 20% en peso de VA, 45% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,06% en peso basado en el peso del polímero seco). La mezcla de monómeros contiene 20 gramos de VA, 20 gramos de EA, 75 gramos de n-BA y 225 gramos de HEMA. El poli- (alcohol vinílico) del reactor se cambia por uno con un peso molecular promedio de aproximadamente 9.000-1.0000 Dalton e hidrolizado en 80%. La emulsión polimérica tiene 30,1% en peso de sólidos poliméricos, una viscosidad de 14 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 135 nm.

#### Ejemplo 10

Se sintetiza de manera similar a la del Ejemplo 9, un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 20% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 20% en peso de VA, 45% en peso de HEMA y entrecruzado con APE (0,06% en peso basado en el peso del polímero seco), excepto que se añade APE a la premezcla de monómeros aproximadamente 90 minutos después del inicio de la introducción de la cantidad medida de la premezcla de monómeros. La emulsión polimérica resultante tiene 29,94% en peso de sólidos poliméricos, y una viscosidad de 16 cps, un tamaño de partícula de 130 nm.

#### Ejemplos 11 a 17

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

Las muestras que contienen 3% en peso de sólidos poliméricos y 5% en peso de SLS en agua se preparan utilizando cada uno de los polímeros preparados en los Ejemplos 1 a 7. El esfuerzo de fluencia, la viscosidad y el índice de pseudoplasticidad de estas muestras se determinaron mediante mediciones de cizallamiento oscilante y constante en un reómetro de esfuerzo controlada (reómetro TA Instruments AR1000N, New Castle, DE) con geometría de cono y placa (cono de 40 mm con un ángulo de cono de 2 grados y un espacio de 56  $\mu\text{m}$ ) a 25°C. Las mediciones oscilatorias se realizan a una frecuencia fija que varía de 1 Hz a 0,001 Hz. Los módulos elástico y viscoso ( $G'$  y  $G''$  respectivamente) se obtienen en función del aumento de la amplitud del esfuerzo. En los casos en que las partículas de polímero hinchadas crean una red saturada,  $G'$  es mayor que  $G''$  a amplitudes de esfuerzo bajas, pero disminuye amplitudes más altas que cruzan  $G''$  debido a la ruptura de la red. El esfuerzo correspondiente al cruce de  $G'$  y  $G''$  se observa como el esfuerzo de fluencia. La Figura 2 ilustra el punto de cruce de  $G'$  (relleno sólido) y  $G''$  (sin relleno) (valor de esfuerzo de fluencia) para el fluido con esfuerzo de fluencia del Ejemplo 13. Se obtiene un gráfico de viscosidad versus velocidad de cizallamiento a partir de las mediciones de cizallamiento constante. Se indica la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 3  $\text{s}^{-1}$ . El índice de pseudoplasticidad se obtiene de un ajuste de la ley de potencia ( $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ ) en el intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,1 a 1  $\text{s}^{-1}$  donde  $\eta$  es la viscosidad,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento,  $n$  es el índice de pseudoplasticidad y  $K$  es una constante. La claridad óptica (expresada como porcentaje de transmitancia o %T) de las muestras se mide utilizando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 1, junto con la razón de expansión del polímero.

TABLA 1

Ejemplo Núm.	Núm. Polímero	Esfuerzo de Fluencia (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de Pseudo-plasticidad	% T	Razón de Expansión de Polímero	Estabilidad en Suspensión (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	NINGUNO	0,024	1,0	4,5	2,2	Falla
15 (comparativo)	5	NINGUNO	0,023	1,0	4,4	2,2	Falla
16 (comparativo)	6	NINGUNO	0,06	1,0	93	-	Falla
17 (comparativo)	7	NINGUNO	0,002	1,0	4,9	1,2	Falla

Está claro que las composiciones de los Ejemplos 11 a 13 (preparadas con polímeros anfífilos entrecruzados que tienen razones de expansión superiores a 2,5) tienen un alto esfuerzo de fluencia (superior a 0,5 Pa), excelente cizallamiento y buena claridad óptica. Las formulaciones comparativas de los Ejemplos 14 y 15 se formulan con polímeros que tienen un nivel de entrecruzador relativamente alto y no pueden hincharse adecuadamente en el medio tensioactivo. Estas composiciones no muestran un esfuerzo de fluencia ni una pseudoplasticidad y tienen viscosidades y claridad óptica extremadamente bajas.

El Ejemplo Comparativo 16 se formula con un polímero que no contiene entrecruzamiento. En este caso, existe una alta claridad óptica, pero no hay esfuerzo de fluencia ni atributos de pseudoplasticidad. El Ejemplo Comparativo 17 se formula con un polímero que tiene el nivel correcto de entrecruzador, pero un nivel demasiado bajo de monómero hidrófilo. Este polímero tampoco muestra un hinchamiento adecuado en el medio tensioactivo y no muestra esfuerzo de fluencia ni atributos de pseudoplasticidad acompañados de poca claridad óptica y bajas viscosidades.

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

#### Ejemplo 18

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

TABLA 2

Sal	Tensioactivo	Esfuerzo de Fluencia (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de Pseudoplasticidad	% T
Trietilamonio	Sulfochem™ TLS	3,3	1,5	0,18	10
Amonio	Sulfochem™ ALS-K	5,0	2,2	0,15	18

Está claro que los fluidos con esfuerzo de fluencia que muestran esfuerzos de fluencia elevados, excelente pseudoplasticidad y claridad óptica aceptable se obtienen con diversos tensioactivos aniónicos.

#### Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra una combinación de tensioactivo etoxilado aniónico y tensioactivo anfótero sobre la reología y la claridad óptica de los fluidos con esfuerzo de fluencia que contienen los polímeros de la invención. Se preparan composiciones acuosas que contienen 3% en peso de sólidos poliméricos y 14% en peso de una mezcla de

tensioactivos (12% en peso de tensioactivo aniónico (activo), Sulfochem™ ES-2 y 2% en peso de tensioactivo anfótero (activo), Chembetaine™ CAD, mezclando el polímero y la combinación de tensioactivo. Se miden el esfuerzo de fluencia, la viscosidad, el índice de pseudoplasticidad y la claridad óptica como en los Ejemplos 11 a 17. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Núm. Polímero	Esfuerzo de Fluencia (Pa)	Viscosidad (Pa·s)	Índice de Pseudoplasticidad	% T
Ej. 8	4,1	2,2	0,33	59
Ej. 9	6,8	2,3	0,24	32
Ej. 10	3,8	1,5	0,32	74

Los fluidos con esfuerzo de fluencia que muestran esfuerzos de fluencia elevados, excelente pseudoplasticidad y claridad óptica aceptable se obtienen utilizando polímeros de la invención combinados con una mezcla de tensioactivo aniónico y anfótero.

10

La Figura 3 es un gráfico que muestra mediciones de reología oscilatoria en el fluido con esfuerzo de fluencia formulado anteriormente a partir del polímero del Ejemplo 9. La línea vertical dibujada a través del punto de cruce de G' (sin relleno) y G'' (relleno sólido) en el gráfico indica el límite entre una red saturada de microgel a bajos esfuerzos y un fluido por encima de un umbral de esfuerzo (fluencia). La gráfica de G'' frente al esfuerzo muestra un máximo que es característico de un material vítreo blando (SGM).

15

#### Ejemplo 20

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

20

#### Ejemplo 21 (comparativo)

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

25

Un polímero de uretano etoxilado hidrófobo (HEUR) (Aculyn® 44 de Dow Chemical) y un polímero de hidroxietilcelulosa modificada hidrófobamente (HMHEC) (Natrosol® Plus 330 PA de Ashland Chemical) se combinan con tensioactivo SDS para preparar composiciones que contienen 3% en peso de polímero (total de polímeros sólidos) y 5% en peso de tensioactivo (material activo) en agua. La reología de las composiciones se determina utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En ambos casos, se encuentra que las muestras no mostraban un valor de esfuerzo de fluencia.

30

#### Ejemplo 22

Este ejemplo compara el efecto del pH sobre el esfuerzo de fluencia de las composiciones de fluido que contienen una mezcla de tensioactivo y polímero de la invención frente a las composiciones que contienen un polímero que responde al pH formulado en el mismo sistema tensioactivo. El polímero comparativo es Acrylates Crosspolymer-4 (INCI) (comercializado como Carbopol® Aqua SF-2, Lubrizol Advanced Materials, Inc.), un polímero de emulsión acrílica aniónica, entrecruzado de ácido (met)acrílico o uno o más de sus ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

35

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

40

45

50

55

Tabla 4 (Invención)

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

Los valores con esfuerzo de fluencia enumerados en la Tabla 4 tienen un valor medio de 2,56 Pa y una desviación típica de 0,19 Pa, mientras que los valores del esfuerzo de fluencia enumerados en la Tabla 5 tienen un valor medio de 1,58 Pa y una desviación típica 2,07 Pa. Está claro que el polímero de la invención proporciona un esfuerzo de fluencia significativamente más uniforme en un amplio intervalo de pH en comparación con el polímero de control.

TABLA 5 (comparativa)

pH	Esfuerzo de Fluencia (Pa)
3,8	4,7
4,7	4,6
5,3	3,3
7,2	0
8,5	0
9,4	0
10,7	0
11,1	0

La suspensión a largo plazo de esferas de 1,4 mm de tamaño con un peso específico de aproximadamente 1,3 (Unisphere™ REL 551 de Induchem AG, Suiza) se examina de acuerdo con el método de los Ejemplos 11 a 17. Se encuentra que las cuentas permanecen suspendidas en todas las muestras ilustradas en la Tabla 4 durante más de 4 meses a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) pero las esferas no logran permanecer suspendidas en las últimas cinco muestras enumeradas en la Tabla 5.

#### Ejemplo 23

Este ejemplo ilustra el efecto de las composiciones de la invención sobre la alineación de mica y perliscencia.

Se preparan muestras que contienen 3% en peso de polímero y 5% en peso de dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua utilizando los polímeros del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2. Se añaden escamas de mica recubiertas con óxido de hierro (Colorona Copper Cosmetic Pigment, producto núm. 017378 de EM Industries, Inc.) a estas muestras a una concentración de 0,7 mg por mL. Se coloca una gota de la muestra que contiene mica sobre un portaobjetos de microscopio, se cubre con un cubreobjetos y se deja equilibrar durante 5 minutos. El portaobjetos se coloca a continuación en la platina de un microscopio (Olympus BX51TRF) equipado con un polarizador, un analizador y una cámara a color. Después de enfocar en el campo brillante, el polarizador y el analizador se cruzan y se captura una imagen con la cámara a color. La imagen se descompone después en sus tres canales de color componentes: rojo, verde y azul. Utilizando el soporte lógico de análisis de imagen (Image J Software, National Institutes of Health), se cuenta el número total de láminas más oscuras que el fondo en el canal azul y el número total de láminas más brillantes que el fondo en el canal rojo. Las láminas que no están alineadas bajo cizallamiento aparecen brillantes en el canal rojo cuando se ven con polarizadores cruzados. La fracción de láminas no alineadas bajo cizallamiento se calcula como el número total de láminas contadas en el canal rojo dividido por el número total de láminas contadas en el canal azul. La fracción de plaquetas alineadas se calcula como 1 menos la fracción de láminas no alineadas.

Las muestras que contienen los polímeros del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 muestran una alineación de 88,8% y 87,4% de las láminas de mica con desviaciones típicas de 5,2 y 5,3, respectivamente. La alineación superior al 80% proporciona el aspecto visual extremadamente agradable de la perlescencia.

#### 5 Ejemplo 24

Se prepara un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45% en peso de HEMA, 35% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 5% en peso de BEM, y entrecruzado con APE (0,08% en peso basado en el peso del polímero seco) como sigue.

10 Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 3,75 gramos de solución acuosa de alfa olefina sulfonato (AOS) al 40%, 175 gramos de EA, 71 gramos de n-BA, 33,33 gramos de BEM y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se preparó mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0  
15 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 10 gramos de AOS al 40% y 25 gramos de Celvol® 502 PVA y después se calienta a 65°C bajo una capa de nitrógeno y agitación adecuada. A continuación, se añade el iniciador A al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, se introduce una cantidad medida de la premezcla de monómeros en el recipiente de reacción durante un período de 150 minutos; simultáneamente, se introduce una  
20 cantidad medida del reductor B en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Después de la adición de premezcla de monómeros, se añade una solución de 0,40 gramos de APE al 70% y 3,6 gramos de n-BA al premezclador de monómero. Después de completar la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para eliminar los monómeros residuales del premezclador. Después de completar la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. El  
25 recipiente de reacción se enfría después a 60°C. Se añade al recipiente de reacción una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,13 gramos de AOS al 40% en 25 gramos de agua. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,13 gramos de AOS al 40% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25  
30 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, el contenido del recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta a 3,5-4,5 con hidróxido de amonio al 28%.

#### 35 Ejemplo 25

Se prepara un polímero en emulsión polimerizado a partir de una mezcla de monómeros que comprende 45% de HEMA, 35% en peso de EA, 15% en peso de n-BA, 5% en peso de MPEG 350, y entrecruzado con APE (0,08% basado en el peso del polímero seco) como sigue.

40 Se prepara una premezcla de monómeros mezclando 140 gramos de agua, 5 gramos de solución acuosa de lauril sulfato de sodio (SLS) al 30%, 175 gramos de EA, 71 gramos de n-BA, 25 gramos de Bisomer® MPEG 350 MA y 225 gramos de HEMA. El iniciador A se prepara mezclando 2,86 gramos de TBHP al 70% en 40 gramos de agua. El reductor A se prepara disolviendo 0,13 gramos de ácido eritórico en 5 gramos de agua. El reductor B se prepara disolviendo 2,0  
45 gramos de ácido eritórico en 100 gramos de agua. Un recipiente del reactor de 3 litros se carga con 800 gramos de agua, 13,33 gramos de SLS al 30% y 25 gramos de Celvol® 502 PVA, y el contenido se calienta a 65°C bajo una capa de nitrógeno y agitación adecuada. El iniciador A se añade al recipiente de reacción y después se añade el reductor A. Después de aproximadamente 1 minuto, la premezcla de monómeros se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 150 minutos; simultáneamente, el reductor B se introduce una cantidad medida en el recipiente de reacción durante un período de 180 minutos. Después de la  
50 adición de la premezcla de monómeros, se añade una solución de 0,40 gramos de APE al 70% y 3,6 gramos de n-BA al premezclador de monómero. Después de completar la alimentación de la premezcla de monómeros, se añaden 33 gramos de agua para lavar los monómeros residuales en la premezcla. Después de completar la alimentación del reductor B, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a 65°C durante 65 minutos. El recipiente de reacción se enfría después a 60°C. Se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,17  
55 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, se añade una solución de 1,79 gramos de TBHP al 70% y 0,17 gramos de SLS al 30% en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. Después de 5 minutos, se añade una solución de 1,05 gramos de ácido eritórico en 25 gramos de agua al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se mantiene a 60°C durante  
60 aproximadamente 30 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de una tela de 100 µm. El pH de la emulsión resultante se ajusta a 3,5-4,5 con hidróxido de amonio al 28%. El látex polimérico resultante tenía un nivel de sólidos del 30%, una viscosidad de 16 cps (mPa·s) y un tamaño de partícula de 125 nm.

## Ejemplo 26

Se preparan muestras que contienen 2,5% (sólidos poliméricos totales) del polímero del Ejemplo 33, y 17% en peso de una mezcla de tensioactivo (14% en peso (material activo) de tensioactivo aniónico Sulfochem™ ES-2 y 3% en peso (material activo) de tensioactivo anfótero Chembetaine™ CAD) y 0,1% en peso de cloruro de sodio en agua. El pH de estas muestras se ajusta a valores que oscilan entre 3 y 12 utilizando soluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio (18% peso/peso) o ácido cítrico (50% peso/peso). Se miden el esfuerzo de fluencia y la claridad óptica para cada muestra y se registran en la Tabla 12. Se mide el esfuerzo de fluencia a una frecuencia de 1 Hz en un reómetro de esfuerzo controlado (reómetro AR2000EX de TA Instruments, New Castle, DE) con geometría de cono y placa (60 mm de cono con un ángulo de cono de 2 grados y un espacio de 56 µm) a 25°C utilizando el método descrito en los Ejemplos 15 a 21. La claridad óptica (expresada como porcentaje de transmitancia o % T) de cada muestra se mide utilizando un colorímetro Brinkmann PC 910 con un filtro de 420 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

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

Los valores con esfuerzo de fluencia tienen un valor medio de 6,3 con una desviación típica de 0,7. La razón entre la desviación típica y la media es de 0,11 en el intervalo de pH de 3 a 12. Los valores de claridad óptica tienen un valor medio de 76,9 y una desviación típica de 2,1. La razón de la desviación típica con respecto a la media es 0,03 en el intervalo de pH de 3 a 12.

## Ejemplo 27

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

Tabla 7

pH	Esfuerzo de Fluencia (Pa)	Claridad óptica (%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

Los valores de esfuerzo de fluencia tienen un valor medio de 8,8 con una desviación típica de 0,8. La razón entre la desviación típica y la media es 0,09 en el intervalo de pH de 3 a 12. Los valores de claridad óptica tienen un valor medio de 37,4 y una desviación típica de 2,0. La razón entre la desviación típica y la media es 0,05 en el intervalo de

pH de 3 a 12.

Ejemplos 28 a 45

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

**Tabla 8**

Núm. Ej.	HEMA	EA	n-BA	BEM	Monómero 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

10

Ejemplos 46 a 55

- 15 Los polímeros en emulsión de la invención se preparan a partir de los componentes y cantidades de monómero (% en peso basado en el peso total del monómero) establecidos en la Tabla 9 de acuerdo con los procedimientos y condiciones del Ejemplo 24. Se utiliza un monómero de entrecruzamiento (APE) al 0,9 % en peso (basado en el peso total del polímero seco) en todos los ejemplos.

Tabla 9

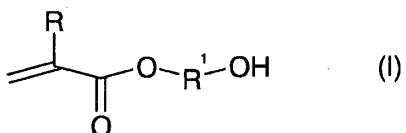
Núm. Ej.	HEMA	EA	n-BA	BEM	MA EO/PO-300	MA EO/PO-800	MPEG PME-400	NPEA-1300	OEO/POMA	LEM	SEM-400	SEM-1300	PEO/POMA	PEA
46	45	35	15		5									
47	45	35	15			5								
48	42	35	15	3			5							
49	45	35	15					5						
50	44	35	15	1					5					
51	45	35	15							5				
52	45	35	15								5			
53	45	35	15	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



## REIVINDICACIONES

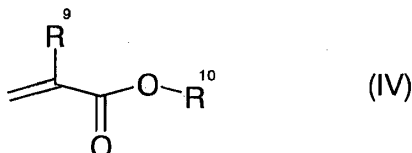
1. Una composición de fluido con esfuerzo de fluencia que comprende agua, al menos un polímero anfífilo no iónico entrecruzado y al menos un tensioactivo aniónico, en donde la concentración de dicho polímero varía de 0,5 a 5% en peso y la concentración de dicho tensioactivo varía de 1 a 30% en peso (en peso activo), basado en el peso total de la composición, en donde dicho polímero se polimeriza a partir de una composición de monómero que comprende al menos 30% en peso de al menos un monómero hidrófilo y al menos 5% en peso de al menos un monómero hidrófobo, en donde dicho monómero hidrófilo se selecciona entre (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, o mezclas de los mismos; en donde dicho monómero hidrófobo se selecciona entre ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 22 átomos de carbono, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 22 átomos de carbono, monómeros de vinilo aromáticos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monómeros asociativos, monómeros semihidrófobos o mezclas de los mismos; donde dicha composición de monómero comprende un monómero de entrecruzamiento que está presente en una cantidad suficiente para ser incorporada a dicho polímero de 0,01 a 0,3% en peso, basado en el peso seco de dicho polímero; en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo terminal hidrófobo que tiene de 8 a 30 átomos de carbono; y en donde dicho monómero semi-hidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo terminal seleccionado entre hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> se selecciona entre al menos un compuesto representado por la fórmula:



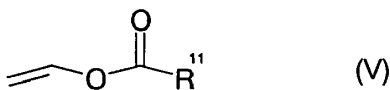
en donde R es hidrógeno o metilo y R' es un radical alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, en donde el radical alquileo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos metilo.

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



en donde R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>10</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>.

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



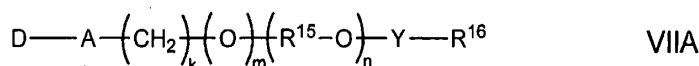
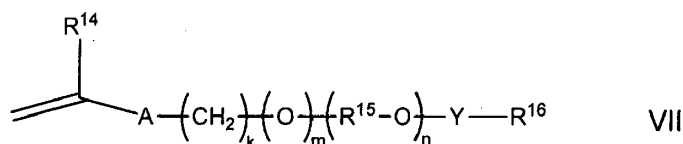
en donde R<sup>11</sup> es un grupo alifático C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> que puede ser un alquilo o alqueno.

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

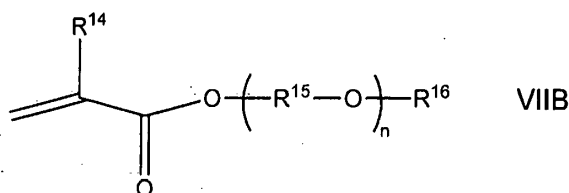


en donde R<sup>13</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>.

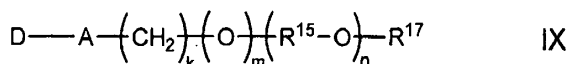
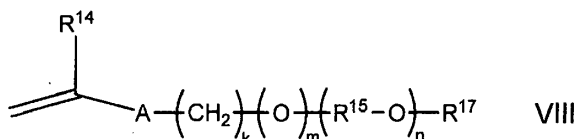
6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



- 5 en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0 y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un radical vinilo o alilo;  $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$  es un resto polioxialquilenos, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque de unidades de oxialquilenos  $\text{C}_2-\text{C}_4$ ,  $\text{R}^{15}$  es un radical alquilenos divalente seleccionado entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  o  $\text{C}_4\text{H}_8$  y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es  $-\text{R}^{15}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo  $\text{R}^{16}$  comprenden opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo y un grupo halógeno, o
- 10 en donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIB:



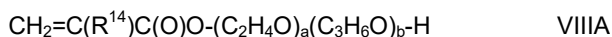
- 20 en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo;  $\text{R}^{15}$  es un radical alquilenos divalente seleccionado independientemente entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , y  $\text{C}_4\text{H}_8$ , y n representa un número entero que varía de 10 a 60,  $(\text{R}^{15}-\text{O})$  se puede organizar en una configuración aleatoria o en bloque;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  sustituido con arilo, en donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo  $\text{R}^{16}$  comprenden opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo y un grupo halógeno.
- 25 7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



- 35 en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$  es un radical de polioxialquilenos, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque de unidades de oxialquilenos  $\text{C}_2-\text{C}_4$ ,  $\text{R}^{15}$  es un
- 40

radical alquileo divalente seleccionado entre C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> y combinaciones de los mismos;  
y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional; R<sup>17</sup> se selecciona entre hidrógeno y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado; y D representa un radical vinilo o alilo, o

5 en donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



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

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

20 en donde el al menos un monómero de entrecruzamiento se selecciona entre dialiléter de pentaeritritol, trialiléter de pentaeritritol, tetraaliléter de pentaeritritol; o mezclas de los mismos.

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

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

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho esfuerzo de fluencia es de al menos 0,1 Pa, en donde dicho esfuerzo de fluencia se mide a una frecuencia fija seleccionada entre un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 0,001 Hz.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de 15 a 70% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de 5 a 40% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (basado en el peso de los monómeros totales) y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un entrecruzador (basado en el peso seco del polímero), o

40 en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende al menos 30% en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de 15 a 70% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de 1 a 10% en peso de al menos un monómero seleccionado entre un monómero asociativo, un monómero semihidrófobo, o mezclas de los mismos (basado en el peso de los monómeros totales), y de 0,01 a 0,3% en peso de al menos un entrecruzador (basado en el peso seco del polímero).

13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, y un monómero seleccionado entre metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, decanoato de vinilo, un monómero asociativo, un monómero semi-hidrófobo, o mezclas de los mismos, o

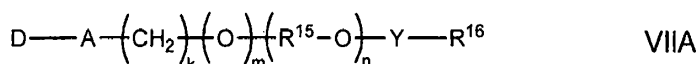
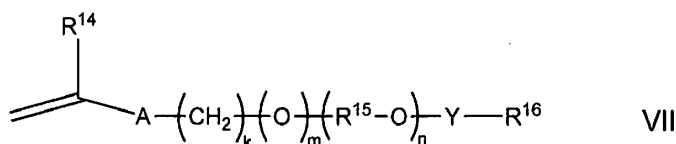
50 en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado entre un monómero asociativo y/o semihidrófobo, o

en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acetato de vinilo, o

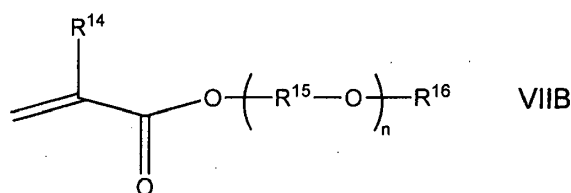
55 en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxietilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y un monómero seleccionado entre un monómero asociativo y/o semihidrófobo.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho monómero asociativo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileo, y (iii) una porción de grupo terminal hidrófobo que contiene de 8 a 30 átomos de carbono.

15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 14, en donde dicho monómero asociativo está representado por las fórmulas VII y/o VIIA:



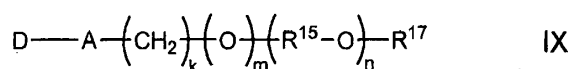
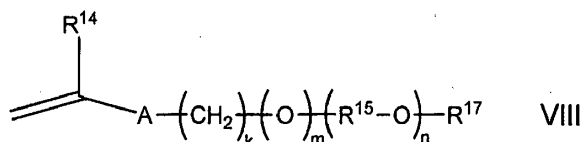
en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0 y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1; D representa un radical vinilo o alilo;  $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$  es un radical polioxialquileno, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileno  $\text{C}_2-\text{C}_4$ ,  $\text{R}^{15}$  es un radical alquileno divalente seleccionado entre  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  o  $\text{C}_4\text{H}_8$  y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 10 a 120 en otro aspecto, y de 15 a 60 en un aspecto adicional; Y es  $-\text{R}^{15}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ;  $\text{R}^{16}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal  $\text{C}_8-\text{C}_{10}$ , un alquilo ramificado  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un alquilo carbocíclico  $\text{C}_8-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$ , un fenilo sustituido con aralquilo y un alquilo  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  sustituido con arilo; en donde el grupo alquilo, grupo arilo, grupo fenilo  $\text{R}^{16}$  comprenden opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo bencilo, un grupo estirilo y un grupo halógeno, o en donde dicho monómero asociativo está representado por la fórmula VIIB:



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

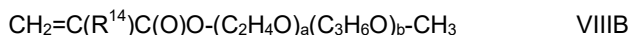
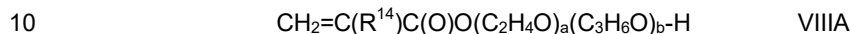
16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde dicho monómero semihidrófobo comprende (i) una porción de grupo terminal etilénicamente insaturado; (ii) una porción de sección media de polioxialquileno, y (iii) una porción de grupo terminal seleccionada entre hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16, en donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIII y IX:



en donde  $\text{R}^{14}$  es hidrógeno o metilo; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es un arileno divalente (p. ej., fenileno); E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero que varía de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es

0, m es 0 y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(R^{15}-O)_n$  es un radical polioxialquileo, que puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileo  $C_2-C_4$ ,  $R^{15}$  es un radical alquileo divalente seleccionado entre  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  o  $C_4H_8$  y combinaciones de los mismos; y n es un número entero en el intervalo de 2 a 150 en un aspecto, de 5 a 120 en otro aspecto, y de 10 a 60 en un aspecto adicional;  $R^{17}$  se selecciona entre hidrógeno y un grupo alquilo  $C_1-C_4$  lineal o ramificado; y D representa un radical vinilo o alilo, o en donde dicho monómero semihidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas VIIIA y VIIIB:



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

18. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en donde dicho entrecruzador se selecciona entre un monómero que tiene un promedio de 3 grupos funcionales insaturados entrecruzables.

19. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, en donde dicha mezcla de monómeros se polimeriza en presencia de un coloide protector.

20. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, en donde dicho polímero en emulsión se polimeriza a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 40 a 45% en peso de acrilato de hidroxietilo, de 30 al 50% en peso de acrilato de etilo, 10 a 20% en peso de acrilato de butilo y de 1 a 5% en peso de al menos un monómero asociativo y/o semihidrófobo (basado en el peso de los monómeros totales), y al menos un entrecruzador.

21. Una composición de fluido con esfuerzo de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 20 que comprende:

a) agua;

b) 1 a 5% en peso de al menos un polímero de emulsión anfífilo no iónico preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

i) de 40 a 50% en peso de al menos un monómero de (met)acrilato de hidroxialquilo  $C_1-C_5$  (basado en el peso total de monómero);

ii) de 15 a 70% en peso de al menos dos monómeros diferentes seleccionados entre un monómero de (met)acrilato de alquilo  $C_1-C_5$  (basado en el peso total de monómero);

iii) de 0,5 a 5% en peso de un monómero asociativo y/o semihidrófobo; y

iv) de 0,01 a 0,3% en peso, de al menos un entrecruzador, basado en el peso seco del polímero; y

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

22. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 21 que comprende adicionalmente un material insoluble, un material particulado o combinaciones de los mismos.

23. Un fluido de perforación para su uso en la perforación de formaciones subterráneas que comprende la composición del fluido con esfuerzo de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

24. Un fluido de fracturación hidráulica para su uso en la fracturación de formaciones subterráneas que comprende la composición de fluido con esfuerzo de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

25. El uso de la composición de fluido con esfuerzo de fluencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, comprendida en un fluido de perforación para perforar formaciones subterráneas o comprendido en un fluido de fracturación hidráulica para fracturar formaciones subterráneas.

Fig. 1

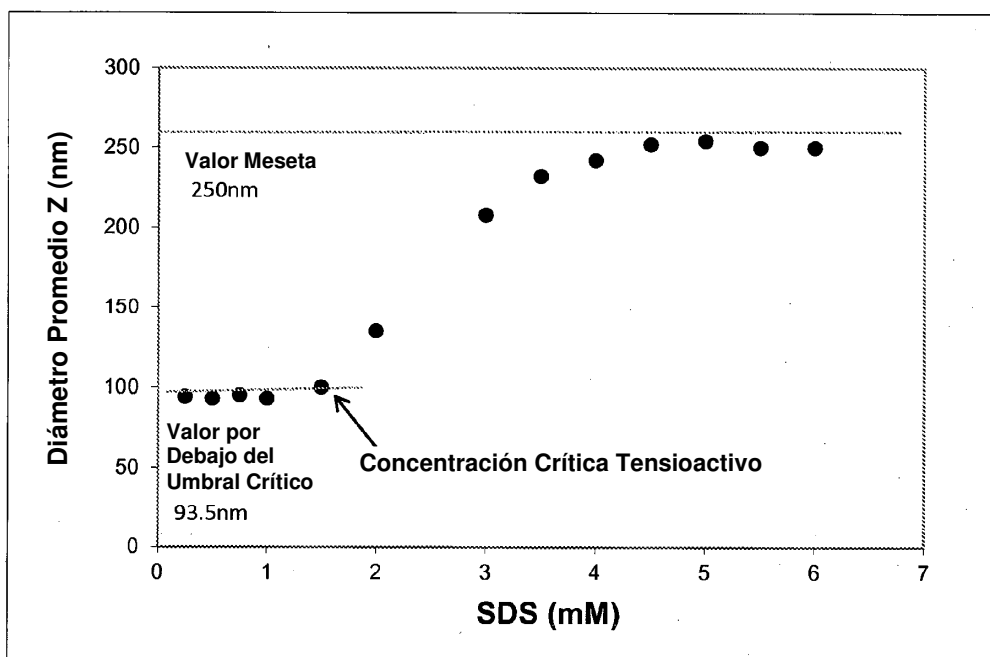


Fig. 2

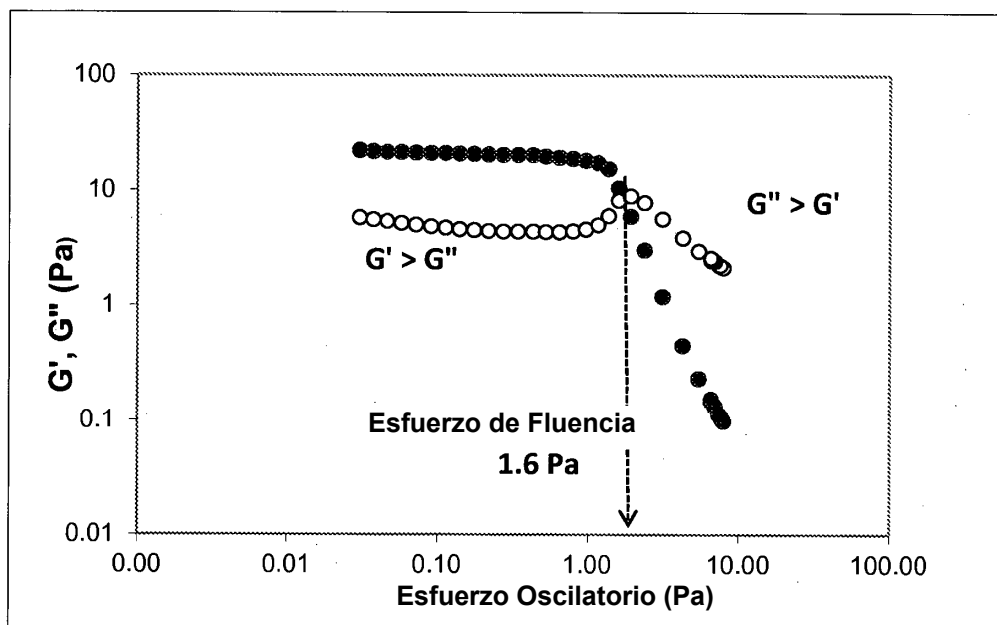


Fig. 3

