

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 363**

51 Int. Cl.:

C08J 3/03 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05739563 .4**

96 Fecha de presentación: **15.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1756203**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Emulsión seca, su procedimiento de preparación y sus usos**

30 Prioridad:
15.03.2004 FR 0402646

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
**RHODIA CHIMIE
26, QUAI ALPHONSE LE GALLO
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**DEROO, Sophie;
SENACHAL, Alain;
MERCIER, Jean-Michel y
MARTIN, Nadia**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 363 T3

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

DESCRIPCIÓN

Emulsión seca, su procedimiento de preparación y sus usos.

5 La presente invención tiene por objeto una emulsión seca. Tiene por objeto, más precisamente, una emulsión seca que comprende una fase líquida hidrófoba y una matriz polimérica hidrosoluble o hidrodispersable, cuyo contenido en fase hidrófoba es elevado. La invención tiene por objeto igualmente un procedimiento de preparación de la emulsión seca, y los usos de dicha emulsión.

10 Las emulsiones secas son composiciones que comprenden una fase líquida hidrófoba dispersada en una matriz sólida. Son susceptibles de ser obtenidas por secado de una emulsión que comprende una fase acuosa en la que se dispersa la fase líquida hidrófoba, la fase acuosa comprende el compuesto hidrosoluble o hidrodispersable que constituirá toda o parte de la matriz después del secado. Las composiciones en forma de emulsiones secas y sus procedimientos de preparación son conocidas por los expertos en la técnica. Las emulsiones secas se presentan generalmente en forma de polvo o gránulos.

15 Se conocen así emulsiones secas que comprenden una matriz de polímero electrolito, por ejemplo un polímero de ácido acrílico, tal como se describe en el documento WO 97/15385 (R 95139G1). Se conocen igualmente emulsiones secas cuya matriz comprende un polímero que comprende unidades hidrófilas y unidades que comprenden grupos o injertos hidrófobos, tal como se describe en los documentos WO 00/26280 (R 98145), WO 02/32563 (R 00137) y WO 03/006148 (R 01103). Este último documento, WO 03/006148, considera una distribución de las unidades de forma estadística o en forma de bloques y lleva a la práctica copolímeros estadísticos con una reducida relación ponderal entre la fase hidrófoba y la matriz. Las emulsiones de este documento son poco concentradas en fase hidrófoba y comprenden una cantidad importante de matriz.

20 Se conocen igualmente emulsiones secas en las que la matriz es un almidón eventualmente modificado, tal como se describe en el documento WO 99/55819 o en el documento US 3971852. El uso de otras matrices se describe igualmente en los documentos WO 97/15386 (R 95140), WO 97/15387 (R 95141), WO 99/38611 (R 98011) y WO 99/38945 (R 98010). Se conoce igualmente el uso de alcohol polivinílico.

25 El documento WO 03/002242 describe el secado de emulsiones que comprenden una fase hidrófoba dispersada en una fase acuosa que comprende un contenido considerable de sal de isopropilamonio de glifosato y un copolímero de bloques anfífilo. Tal secado conduce a una matriz que comprende un muy considerable contenido en sal. La presencia de tales contenidos en sales es generalmente inútil, por tanto costosa, para las aplicaciones a las que están destinadas las emulsiones secas. Influye además en el comportamiento de la matriz. Con frecuencia se prefiere evitar la presencia de contenidos importantes de sales.

30 Las emulsiones secas están destinadas generalmente a dispersarse en una composición acuosa para obtener una emulsión que comprende la fase hidrófoba dispersada en la composición acuosa. Las emulsiones secas pueden así facilitar o hacer económica la manipulación y/o el transporte y/o la vectorización y/o la protección de la fase hidrófoba. Las emulsiones secas pueden formularse así con otros compuestos sólidos y ser puestas en presencia de agua por el usuario final. Se pueden hacer así, por ejemplo, mezclas de polvos. Es el caso, por ejemplo, de ciertas composiciones fitosanitarias, y de formulaciones detergentes el polvo o gránulos. Las emulsiones secas pueden igualmente se puestas en presencia de agua por un operario que prepara una formulación acuosa que comprende la fase hidrófoba. Nótese también que puede ser interesante que un factor externo provoque la redispersión (por ejemplo un cambio de pH, de temperatura, de composición química del entorno, por la liberación de sustancias acuosas tales como orina o sudor...) o controlar la cinética de la redispersión.

35 Las cualidades de una emulsión seca incluyen: una redispersión fácil en agua, sin coalescencia de la fase hidrófoba no miscible en agua durante el secado y/o en la redispersión, una buena colabilidad del polvo, una forma fácilmente manipulable, por ejemplo no oleosa. La matriz de las emulsiones secas tiene a veces poca utilidad en sí misma en la formulación o uso final. En cambio constituye una ayuda, al menos temporal, muy notable. El campo de aplicación de las emulsiones secas está así pues limitado por la cantidad y la naturaleza (y así pues el coste) de la matriz, en equilibrio con el beneficio aportado. Cuanto más importante es la cantidad de matriz, menor es el interés de comprobar esta ayuda. Hasta ahora no se conocen emulsiones secas que puedan comprender menos de 30% en peso de matriz mientras se obtiene una forma fácilmente manipulable y/o propiedades de redispersión satisfactorias.

40 Se han encontrado ahora nuevas emulsiones secas que permiten resolver las dificultades mencionadas anteriormente y ampliar sus campos de aplicación.

Así la invención propone una emulsión seca que comprende una matriz que comprende un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, en la que se dispersa una fase líquida hidrófoba, caracterizada porque:

- 45 – el polímero hidrosoluble o hidrodispersable comprendido en la matriz comprende un copolímero de bloques hidrosoluble o hidrodispersable que comprende uno o varios bloques hidrófilos A y uno o varios bloques hidrófobos B, solos o mezclados con otro polímero hidrosoluble o hidrodispersable,

- la relación ponderal entre la fase hidrófoba y la matriz es superior a 50/50, preferentemente superior a 70/30, preferentemente superior a 80/20, y
- la matriz comprende al menos 50% en peso de polímero hidrosoluble o hidrodispersable, preferentemente al menos 80% en peso.

5 La matriz no comprende, preferentemente, más de 20% en peso, preferentemente más de 10% en peso, de una sal.

La invención ha propuesto igualmente un procedimiento de preparación de tales emulsiones, y sus usos.

Definiciones

10 En la presente solicitud, por polímero soluble o hidrodispersable, se entiende un polímero que a una concentración de 10% en peso en agua, a una temperatura de 25°C, no presenta separación macroscópica de fases. En la presente solicitud la calidad de hidrosoluble o hidrodispersable se interpreta al pH de preparación de la emulsión seca y/o al pH de uso de la emulsión seca durante la redispersión. En la presente solicitud, por fase hidrófoba, se entiende un compuesto o una composición que comprende varios compuestos, no miscible con agua (que forma una separación macroscópica de fases), a una concentración de 10% en peso, a una temperatura de 25°C. En la presente solicitud la calidad de fase hidrófoba o hidrodispersable se entiende al pH de preparación de la emulsión seca y/o al pH de uso de la emulsión seca durante la redispersión.

15 En la presente solicitud se define como unidad que procede de un monómero una unidad que se puede obtener directamente a partir de dicho monómero por polimerización. Así, por ejemplo, una unidad que procede de un éster de ácido acrílico o metacrílico no incluye una unidad de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, obtenidas respectivamente, por ejemplo, polimerizando un éster de ácido acrílico o metacrílico, o de acetato de vinilo, hidrolizando a continuación. Una unidad que deriva de ácido acrílico o metacrílico incluye, por ejemplo, una unidad obtenida polimerizando un monómero (por ejemplo un éster de ácido acrílico o metacrílico), haciendo reaccionar después (por ejemplo por hidrólisis) el polímero obtenido de forma que se obtienen las unidades de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ o $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$. Una unidad que procede de un alcohol vinílico incluye, por ejemplo, una unidad obtenida polimerizando un monómero (por ejemplo un éster vinílico), haciendo reaccionar después (por ejemplo por hidrólisis) el polímero obtenido de forma que se obtienen unidades de fórmula $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$.

20 En la presente solicitud, salvo mención en contra, las masas molares medias son masas molares medias en número, medidas por cromatografía de exclusión estérica en un disolvente apropiado, acoplada a un detector de difusión de luz multiángulo (GPC-MALLS, por sus siglas en inglés). En la presente solicitud se puede hacer referencia también a masas molares medias teóricas, determinadas a partir de las masas de los componentes utilizados para preparar los polímeros.

25 La masa molar media teórica M de un bloque, de una cadena lateral, de un esqueleto, de cadenas periféricas, o de un núcleo se calcula, típicamente, mediante la fórmula siguiente:

$$M = \sum_i M_i * \frac{n_i}{n_{\text{precursor}}}$$

35 en la que M_i es la masa molar de un monómero i , n_i es el número de moles del monómero i , $n_{\text{precursor}}$ es el número de moles de un compuesto al que se unirá la cadena macromolecular del bloque, cadena lateral, esqueleto, cadena periférica, o núcleo. Este compuesto puede ser un agente de transferencia (o un grupo de transferencia) o un cebador, un bloque precedente, etc. Si se trata de un bloque precedente, el número de moles se puede considerar como el número de moles de un compuesto al que la cadena macromolecular de dicho bloque precedente ha estado unida, por ejemplo un agente de transferencia (o un grupo de transferencia) o un cebador.

40 En la presente solicitud, la terminología "bloque hidrófobo" se utiliza en su sentido habitual de "que no tiene afinidad por el agua"; esto significa que un polímero cuyo bloque está constituido, considerado solo (igualmente composición e igualmente masa molar), formará una disolución difásica macroscópica en agua destilada a 25°C, a una concentración superior a 1% en peso.

45 En la presente solicitud, la terminología "bloque hidrófilo" se utiliza igualmente en su sentido habitual de "que tiene afinidad por el agua", esto significa que el bloque no es susceptible de formar una disolución difásica macroscópica en agua destilada a 25°C a una concentración superior a 1% en peso.

Ingredientes de la emulsión seca

50 La emulsión seca comprende una matriz que comprende un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, en la que se dispersa una fase líquida hidrófoba. La fase líquida hidrófoba está presente en forma de inclusiones (gotitas) en la matriz, ventajosamente de un tamaño medio comprendido entre 0,1 y 50 μm , preferentemente entre 1 y 10 μm , por

ejemplo entre 1 y 5 μm (determinado con la ayuda de un granulómetro de difracción láser HORIBA). El tamaño medio puede variar según la aplicación final.

A continuación se detallan diferentes ingredientes que pueden formar parte de la composición de la emulsión seca.

Fase hidrófoba

5 La fase hidrófoba puede comprender toda clase de compuestos, solos o en mezclas, eventualmente en disolución o en dispersión en un disolvente hidrófobo. Naturalmente, la fase hidrófoba no puede estar constituida más que por un líquido hidrófobo simple.

A modo de ejemplos de fase hidrófoba o de compuestos comprendidos en la fase hidrófoba se citan:

- 10 – Las siliconas, por ejemplo aceites y gomas siliconadas, de tipo MD, MTD, MQ, eventualmente solubilizadas en disolventes, y eventualmente funcionalizadas con grupos tales como aminas, alcoholes, polioles, etc. Tales siliconas son conocidas por los expertos en la técnica.
- Los perfumes.
- Los aceites orgánicos, minerales o vegetales, y los derivados de estos aceites, dichos aceites y derivados no son miscibles con agua.
- 15 – Los disolventes orgánicos no miscibles con agua.
- Las sustancias activas no hidrosolubles o hidrodispersables, eventualmente solubilizadas en un disolvente.
- Sus mezclas, en disoluciones, dispersiones, o emulsiones.

En el campo de la agroquímica, las sustancias activas fitosanitarias se pueden elegir entre la familia de los α -ciano-fenoxibencilcarboxilatos o de los α -ciano-halogenofenoxicarboxilatos, la familia de los N-metilcarbonatos que comprende sustituyentes aromáticos, las sustancias activas tales como aldrin, azinfós-metil, benfluralina, bifentrín, clorfoxím, clorpirifó, flucloalín, fluroxipir, diclorvós, malatión, molinato, paratión, permetrín, profenofós, propiconazol, protiofós, pirifeno, butaclor, metolaclo, clormefos, diazinón, fluazifop-P-butil, heptopargil, mecarbam, propargita, prosulfocarb, bromofós-etil, carbofenotión, cihalotrina, novalurón, deltametrín, pendimetalina. Las sustancias activas fitosanitarias se pueden aplicar en presencia de aditivos clásicos, elegidos por ejemplo entre los adyuvantes que permiten aumentar la eficacia de la sustancia activa, los agentes antiespumantes, los agentes antiaglomerantes, materiales de carga, hidrosolubles o no.

Se pueden citar igualmente como sustancias activas aceptables en el campo de las formulaciones fitosanitarias, los aceites vegetales, minerales, los aceites de silicona, las siliconas antiespumantes, etc.

30 A modo de ejemplos de sustancias activas utilizables en el campo de la cosmética, se pueden citar los aceites de silicona que pertenecen especialmente a la familia de las dimeticonas; las vitaminas lipófilas, como la vitamina A y sus derivados, la vitamina B2, el ácido pantoténico, la vitamina D y la vitamina E; los mono-, di- y tri-glicéridos; los perfumes; los bactericidas; los agentes absorbentes de radiación UV, como los derivados aminobenzoato de tipo PABA y PARA, los salicilatos, los cinamatos, los antranilatos, los dibenzoilmetanos, los derivados del alcanfor y sus mezclas.

35 Se pueden usar igualmente agentes antienviejecimiento. A modo de ejemplo de tales agentes se pueden citar especialmente los retinoides, los α - y β -hidroxiácidos, sus sales y sus ésteres, las vitaminas liposolubles, el palmitato de ascorbilo, las ceramidas, las pseudoceramidas, los fosfolípidos, los ácidos grasos, los alcoholes grasos, el colesterol, los esteroides y sus mezclas. Como ácidos grasos y alcoholes preferidos, se pueden citar más particularmente los que poseen cadenas alquiladas, lineales o ramificadas, que contienen de 12 a 20 átomos de carbono. Se puede tratar especialmente del ácido linoleico.

40 Se pueden aplicar del mismo modo agentes anticelulíticos, especialmente tales como la isobutilmetilxantina y la teofilina; así como agentes anti-acné, como por ejemplo el resorcinol, el acetato de resorcinol, el peróxido de benzoilo y numerosos compuestos naturales.

45 Se pueden utilizar también aromas, perfumes, aceites esenciales, esencias, en calidad de sustancia activa hidrófoba. A modo de ejemplo, se pueden citar los aceites y/o esencias de menta, menta verde, hierbabuena, mentol, vainilla, canela, laurel, anís, eucalipto, tomillo, salvia, hoja de cedro, nuez moscada, cítricos (limón, limón verde, pomelo, naranja), frutas (manzana, pera, melocotón, cereza, ciruela, fresa, frambuesa, albaricoque, piña, uva, etc.), solas o en mezclas.

50 Los agentes antimicrobianos se pueden elegir entre timol, mentol, triclosan, 4-hexilresorcinol, fenol, eucaliptol, ácido benzoico, peróxido benzoico, butil-parebano y sus mezclas.

A modo de ejemplos de sustancias activas convenientes para la invención y utilizables en el campo de las pinturas, se pueden citar las resinas alquídicas, las resinas epoxi los isocianatos bloqueados o no.

En el campo del papel, se pueden citar, entre otros, resinas tales como el dímero de alquicetena (AKD, por sus siglas en inglés) o el anhídrido alquenilsuccínico (ASA, por sus siglas en inglés).

- 5 En el campo de la detergencia, se pueden mencionar como posibles sustancias activas, las siliconas aminadas, como agentes suavizantes, las siliconas antiespumantes, los agentes antimicrobianos, los perfumes, aceites y esencias, etc. A este respecto, se puede tomar como referencia la lista de los compuestos de este tipo indicados en el cuadro de sustancias activas para el campo de la cosmética.

Entre las sustancias activas hidrófobas aceptables, se pueden mencionar también:

- 10 – los aceites / grasas / ceras orgánicas de origen animal o de origen vegetal;
- los aceites / ceras minerales;
- los productos resultantes de la alcoholólisis de los aceites mencionados anteriormente;
- los mono-, di- y tri-glicéridos;
- 15 – los ácidos grasos, saturados o no, que comprenden de 10 a 40 átomos de carbono; los ésteres de tales ácidos y alcohol que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono;
- los monoalcoholes, saturados o no, que comprenden de 8 a 40 átomos de carbono;

estos compuestos se utilizan solos o en mezclas.

- 20 Como aceites / grasas / ceras orgánicas de origen animal, se pueden citar entre otros, el aceite de cachalote, el aceite de ballena, el aceite de foca, el aceite de tiburón, el aceite de hígado de bacalao, las grasas de cerdo, de cordero (sebo), el perhidroescualeno, la cera de abeja, solos o en mezclas.

- 25 A modo de ejemplos de aceites / grasas / ceras orgánicas de origen vegetal, se pueden mencionar, entre otros, el aceite de colza, el aceite de girasol, el aceite de cacahuete, el aceite de oliva, el aceite de nuez, el aceite de maíz, el aceite de soja, el aceite de aguacate, el aceite de linaza, el aceite de cáñamo, el aceite de pepitas de uva, el aceite de copra, el aceite de palma, el aceite de semillas de algodón, el aceite de palmito, el aceite de babasú, el aceite de jojoba, el aceite de sésamo, el aceite de ricino, el aceite de macadamia, el aceite de almendra dulce, la cera de carnauba, la manteca de karité, la manteca de cacao, la manteca de cacahuete, solos o en mezclas.

En lo que concierne a los aceites / ceras minerales, se pueden citar entre otros los aceites nafténicos, parafínicos (vaselina), isoparafínicos, las ceras parafínicas, solos o en mezclas.

Se pueden utilizar también los productos resultantes de la alcoholólisis de los aceites citados anteriormente.

- 30 Concerniente a los ácidos grasos, estos últimos, saturados o no, comprenden de 10 a 40 átomos de carbono, más particularmente de 18 a 40 átomos de carbono, y pueden comprender una o varias insaturaciones etilénicas, conjugadas o no. Se debe indicar que dichos ácidos pueden comprender uno o varios grupos hidroxilo.

Como ejemplos de ácidos grasos saturados, se pueden citar los ácidos palmítico, esteárico, isoesteárico, behénico.

- 35 Como ejemplos de ácidos grasos insaturados, se pueden citar los ácidos miristoleico, palmitoleico, oleico, erúcido, linoleico, linolénico, araquidónico, ricinoleico, así como sus mezclas.

Por lo que se refiere a los ésteres de los ácidos grasos, se pueden citar los ésteres de los ácidos listados anteriormente, para los cuales la parte derivada del alcohol comprende de 1 a 6 átomos de carbono, como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos, etc.

- 40 Se menciona que la fase hidrófoba puede comprender una fase intermediaria no miscible con agua en la que se dispersa una fase interna no miscible con la fase intermediaria o no soluble en la fase intermediaria. En este caso se puede hablar de una emulsión múltiple seca.

Se menciona que la fase hidrófoba puede estar constituida por un aceite de silicona, especialmente un aceite de silicona aminado, en el que se solubiliza un perfume, un aroma o una esencia.

- 45 Por supuesto, no se excluye que la emulsión seca comprenda varias fases hidrófobas diferentes dispersadas en la matriz, que consiste en dos poblaciones de inclusiones.

Polímero hidrosoluble o hidrodispersable

El polímero hidrosoluble o hidrodispersable comprendido en la matriz comprende un copolímero de bloques hidrosoluble o hidrodispersable que comprende uno o varios bloques hidrófilos A y uno o varios bloques hidrófobos V, solos o mezclados con otro polímero hidrosoluble o hidrodispersable.

- 5 Si la matriz comprende una mezcla del copolímero de bloques y de otro polímero hidrosoluble o hidrodispersable, la proporción en peso de copolímero de bloques en la mezcla puede ser inferior a 50%.

De una forma preferente, al menos un bloque, preferentemente al menos dos, derivan de monómeros con insaturaciones etilénicas, preferentemente con insaturaciones mono-alfa-etilénicas. El copolímero de bloques hidrosoluble o hidrodispersable es preferentemente un copolímero dibloque A-B o tribloque A-B-A, en los que el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo.

10 El copolímero de bloques o la mezcla pueden presentarse especialmente en forma de polvo, en forma de dispersión en un líquido o en forma de disolución en un disolvente (agua u otro).

Bloque hidrófilo A

15 El bloque A comprende unidades hidrófilas, no iónica, iónicas (catiónicas, aniónicas, potencialmente catiónicas, potencialmente aniónicas o de ion híbrido) o potencialmente iónicas, derivadas de monómero hidrófilos, no iónicos, iónicos o potencialmente iónicos. El bloque A puede comprender también unidades hidrófobas derivadas de al menos un monómero hidrófobo, en cantidad suficientemente reducida para conservar el carácter hidrófilo del bloque. Esta cantidad puede llegar hasta 10% molar del conjunto de monómeros de los que deriva el bloque A.

20 Por unidades A_c catiónicas o potencialmente catiónicas, se entiende unidades que comprenden un grupo catiónico o potencialmente catiónico. Las unidades o grupos catiónicos son unidades o grupos que presentan al menos una carga positiva (generalmente asociada a uno o varios aniones como el ion cloruro, el ion bromuro, un grupo sulfato, un grupo metilsulfato), cualquiera que sea pH del medio en el que está presente el copolímero. Las unidades o grupos potencialmente catiónicos son unidades o grupos que pueden ser neutros o presentar al menos una carga positiva según el pH del medio en el que está presente el copolímero. En este caso se hablará de unidades potencialmente catiónicas A_c en forma neutra o en forma catiónica. Por extensión se puede hablar de monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos.

30 Por unidades A_A aniónicas o potencialmente aniónicas, se entiende unidades que comprenden un grupo aniónico o potencialmente aniónico. Las unidades o grupos aniónicos son unidades o grupos que presentan al menos una carga negativa (generalmente asociada a uno o varios cationes como cationes de compuestos alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo el sodio, o grupos catiónicos como el amonio), cualquiera que sea pH del medio en el que está presente el copolímero. Las unidades o grupos potencialmente aniónicos son unidades o grupos que pueden ser neutros o presentar al menos una carga negativa según el pH del medio en el que está presente el copolímero. En este caso se hablará de unidades potencialmente aniónicas A_A en forma neutra o en forma aniónica. Por extensión se puede hablar de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos.

35 Por unidades A_N neutras, se entiende unidades que no presentar carga, cualquiera que sea el pH del medio en el que está presente el copolímero.

A modo de ejemplo de monómero hidrófilo son iónicos, se pueden mencionar:

- Los hidroxialquísteres de ácidos con insaturaciones α - β etilénicas como los acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo, de hidroxipropilo, el monometacrilato de glicerol...
- 40 – Las amidas con insaturaciones α - β etilénicas como la acrilamida, la N,N-dimetilmetacrilamida, la N-metilolacrilamida...
- Los monómeros con insaturaciones α - β etilénicas que tienen un segmento polioxilalquilénico hidrosoluble del tipo polióxido de etileno, como los α -metacrilatos de polióxido de etileno (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) o los α,ω -dimetacrilatos, el SIPOMER BEM de RHODIA (metacrilato de polioxi-etileno ω -behenilo), el SIPOMER SEM-25 de RHODIA, (metacrilato de polioxi-etileno ω -tristirilfenilo)...
- 45 – Los monómeros con insaturaciones α - β etilénicas precursores de unidades o de segmentos hidrófilos tales como el acetato de vinilo que, una vez polimerizados, pueden ser hidrolizados para generar unidades de alcohol vinílico o segmentos de alcohol polivinílico.
- Las vinipirrolidonas.
- 50 – Los monómeros con insaturaciones α - β etilénicas de tipo ureido y en particular la metacrilamida de 2-imidazolidinona etilo (Sipomer WAM II de RHODIA).

Ejemplos de monómeros iónicos o potencialmente iónicos que pueden aplicarse en cantidad menor se mencionan más adelante (con referencia a la parte A).

A modo de ejemplos de monómeros hidrófilos potencialmente catiónicos (de los que pueden derivar unidades A_c), se pueden mencionar:

- 5 – Las N,N-(dialquilamino- ω -alquil)amidas de ácidos carboxílicos con insaturaciones α - β monoetilénicas como la N,N-dimetilaminometil-acrilamida o -metacrilamida, la 2(N,N-dimetilamino)etil-acrilamida o -metacrilamida, la 3(N,N-dimetilamino)propil-acrilamida o -metacrilamida, la 4(N,N-dimetilamino)butil-acrilamida o -metacrilamida.
- 10 – Los aminoésteres con insaturaciones α - β monoetilénicas como el 2-(dimetilamino)etil acrilato (ADAM, por sus siglas en inglés), el 2-(dimetilamino)etil metacrilato (DMAM, por sus siglas en inglés), el 3-(dimetilamino)propil metacrilato, el 2-(tercbutilamino)etil metacrilato, el 2-(dipentilamino)etil metacrilato, el 2-(dietilamino)etil metacrilato.
- Las vinilpiridinas.
- La vinilamina.
- Las vinilimidazolininas.
- 15 – Monómeros precursores de funciones amina tales como la N-vinil-formamida, la N-vinil-acetamida,... que generan funciones amina primarias por simple hidrólisis ácida o básica.

A modo de ejemplos de monómeros hidrófilos catiónicos, de los que pueden derivar unidades A_c, se pueden mencionar:

- 20 – los monómeros de amonioacrilato o acriloxi como el cloruro de trimetilamonio propilmetacrilato, el cloruro o bromuro de trimetilamonio etilacrilamida o metacrilamida, el metilsulfato de trimetilamonio butilacrilamida o metacrilamida, el metilsulfato de trimetilamonio propilmetacrilamida (MES, por sus siglas en inglés), el cloruro de (3-metacrilamidopropil)trimetilamonio (MAPTAC, por sus siglas en inglés), el cloruro de (3-acrilamido-propil)trimetilamonio (APTAC, por sus siglas en inglés), el cloruro o metilsulfato de metacriloxietil-trimetilamonio, el cloruro de acriloxietil-trimetilamonio;
- 25 – el bromuro, cloruro o metilsulfato de 1-etil-2-vinilpiridinio, de 1-etil-4-vinilpiridinio;
- los monómeros de N,N-dialquildialilaminas como el cloruro de N,N-dimetildialilamonio (DADMAC, por sus siglas en inglés);
- los monómeros policuaternarios como el cloruro de dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(3-cloro-2-hidroxipropil)trimetilamonio (DIQUAT, por sus siglas en inglés)...

30 Ejemplos de monómeros no iónicos (neutros) hidrófilo o hidrófobos, de los que pueden derivar unidades A_N, ya han sido mencionados anteriormente (con referencia a la parte B).

A modo de ejemplos de monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos, de los que pueden derivar unidades A_A, se pueden mencionar:

- 35 – Monómeros que poseen al menos una función carboxílica, como los ácidos carboxílicos con insaturaciones α - β etilénicas o los anhídridos correspondientes, tales como los ácidos o anhídridos acrílico, metacrílico, maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, la N-metacrilalanina, la N-acriloilglicina y sus sales hidrosolubles.
- Monómeros precursores de las funciones carboxilato, como el acrilato de tercbutilo, que genera, después de la polimerización funciones carboxílicas por hidrólisis.
- 40 – Monómeros que poseen al menos una función sulfato o sulfonato, como el 2-sulfoxiethylmetacrilato, el ácido vinilbencenosulfónico, el ácido alilsulfónico, el 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el acrilato o el metacrilato de sulfoetilo, el acrilato o metacrilato de sulfopropilo y sus sales hidrosolubles.
- Monómeros que poseen al menos una función fosfonato o fosfato, como el ácido vinilfosfónico,... los ésteres de fosfatos con insaturaciones etilénicas tales como los fosfatos derivados de metacrilato de hidroxietilo (Empicryl 6835 de RHODIA) y los de derivados de los metacrilatos de polioxilalquilenos y sus sales hidrosolubles.

45 A modo de ejemplo de monómeros de ion híbrido, de los que pueden derivar unidades A_z, se pueden mencionar:

- Los monómeros de sulfobetaínas como el sulfopropil dimetilamonio etil metacrilato (SPE, por sus siglas en inglés, de RASCHIG), la sulfopropil dimetilamonio propil metacrilamida (SPP, por sus siglas en inglés, de RASCHIG), el sulfopropil 2-vinilpiridinio (SPV, por sus siglas en inglés, de RASCHIG).

- Los monómeros de fosfobetáinas como el fosfatoetil trimetilamonio etil metacrilato.
- Los monómeros de carboxibetáinas.

Bloque hidrófobo B

5 El bloque hidrófobo B comprende unidades hidrófobas, generalmente no iónicas. El bloque B puede comprender también unidades hidrófilas derivadas de al menos un monómero hidrófilo, en cantidad suficientemente reducida para conservar el carácter hidrófobo del bloque. Esta cantidad puede llegar hasta 10% molar del conjunto de los monómeros de los que deriva el bloque B.

A modo de ejemplos de monómeros no iónicos hidrófobos de los que puede derivar la parte B (por ejemplo el bloque B), se pueden mencionar:

- 10 - Los monómeros vinil aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno...
- Los halogenuros de vinilo o de vinilideno, como el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno.
- Los alquilesteres C₁-C₁₂ de ácidos con insaturaciones α-β monoetilénicas tales como los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, butilo, acrilato de 2-etilhexilo...
- 15 - Los ésteres de vinilo o de alilo de ácidos carboxílicos saturados tales como los acetatos, propionatos, versatos, estearatos... de vinilo o de alilo.
- Los nitrilos con insaturaciones α-β monoetilénicas que contienen de 3 a 12 átomos de carbono, como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo...
- Las α-olefinas como el etileno...
- Los dienos conjugados, como el butadieno, el isopreno, el cloropreno.
- 20 - Los monómeros susceptibles de generar cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS). Así la parte B puede ser una silicona, por ejemplo una cadena de polidimetilsiloxano o un copolímero que comprende unidades dimetilsiloxi.

Los copolímeros según la invención se pueden obtener por cualquier método conocido, sea por polimerización radicalaria, controlada o no, por polimerización por apertura de ciclo (especialmente aniónica o catiónica), por polimerización aniónica o catiónica, o incluso por modificación química de un polímero.

25 De forma preferida, se aplican métodos de polimerización radicalaria llamada viva o controlada.

A modo de ejemplos de procedimientos de polimerización llamada viva o controlada, se pueden especialmente hacer referencia a:

- los procedimientos de las solicitudes WO 98/58974, WO 00/75207 y WO 01/42312 que aplican una polimerización radicalaria controlada por agentes de control de tipo xantatos,
- 30 - el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de tipo ditioéster de la solicitud WO 98/01478,
- el procedimiento descrito en la solicitud WO 02/08307, especialmente para la obtención de copolímeros que comprenden bloques de poliorganosiloxano,
- 35 - el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de tipo ditiocarbamato de la solicitud WO 99/31144,
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de tipo ditiocarbazato de la solicitud WO 02/26836,
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de la solicitud WO 03/082928,
- 40 - el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de tipo diti fosfoésteres de la solicitud WO 02/10223,

(eventualmente los copolímeros de bloques obtenidos como se ha indicado anteriormente, por polimerización radicalaria controlada, pueden experimentar una reacción de purificación de su cadena sulfurosa terminal, por ejemplo por procedimientos de tipo hidrólisis, oxidación, reducción, pirolisis o sustitución),

- 45 - el procedimiento de la solicitud WO 99/03894 que aplica una polimerización en presencia de precursores de nitróxido,

- el procedimiento de la solicitud WO 96/30421 que utiliza una polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés),
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por agentes de control de tipo iniferter (acrónimo en inglés para un agente iniciador-transferencia-terminador) según las indicaciones de Otu *et al.*, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 127 (1982),
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por transferencia degenerativa de yodo según las indicaciones de Tatemoto *et al.*, Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co. Ltd. Japan y Matyjaszewski *et al.*, Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por derivados del tetrafeniletano, divulgado por D. Braun *et al.* en Macromol. Symp. 111, 63 (1996), o aún más,
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por complejos de organocobalto descritos por Wayland *et al.* en J. Am. Chem. Soc. 116, 7973 (1994),
- el procedimiento de polimerización radicalaria controlado por difeniletano (WO 00/39169 o WO 00/37507).

La relación ponderal entre el(los) bloque(s) A y el(los) bloque(s) B es preferentemente superior o igual a 50/50. La masa molar total está comprendida entre 1.000 y 100.000, preferentemente entre 2.000 y 40.000, preferentemente entre 3.000 y 20.000.

Según modos de realización particularmente interesantes:

- La fase hidrófoba comprende un éster de ácido graso y el copolímero de bloques es un dibloque que comprende:
 - un bloque A que deriva de ácido acrílico (PAA) y un bloque B que deriva de acrilato de butilo (PABU), o
 - un bloque A que deriva de acrilamida (PAM) y un bloque B que deriva de acrilato de butilo (PABU),
 - un bloque A que deriva de ácido acrílico (PAA) y un bloque B que deriva de acetato de vinilo (PVAc, por sus siglas en inglés).
- La fase hidrófoba comprende una silicona y el copolímero de bloques es un dibloque que comprende:
 - un bloque A que deriva de ácido acrílico (PAA) y un bloque B que deriva de acrilato de butilo (PABU), o
 - un bloque A que deriva de polivinilpirrolidona (PVP) y un bloque B que deriva de acrilato de butilo (PABU).
- La fase hidrófoba comprende una silicona y el copolímero de bloques es un tribloque que comprende dos bloques A que derivan de ácido acrílico (PAA) y un bloque B de poldimetilorganosiloxano (PDMS).

Como otros polímeros hidrosolubles o hidrodispersables que se pueden utilizar mezclados, se citan por ejemplo los copolímeros de diisobutileno y de anhídrido maleico (en forma ácida o en forma de carboxilato, por ejemplo de carboxilato de sodio), por ejemplo de Geroon EGPM comercializado por Rhodia. Se citan igualmente los derivados de almidón, los polipéptidos, el alcohol polivinílico y sus derivados, la caseína. Polímeros hidrosolubles o hidrodispersables se describen especialmente en los documentos WO 97/15385 (R 95139G1), WO 00/26280 (R 98145), WO 02/32563 (R 00137), WO 03/006148 (R 01103), WO 99/55819, US 3971852, WO 97/15386 (R 95140), WO 97/15387 (R 95141), WO 99/38611 (R 98011) y WO 99/38945 (R 98010).

Según un modo de realización ventajoso, se aplica una mezcla de un copolímero (“otro copolímero”) de diisobutileno y de anhídrido maleico (en forma ácida o en forma de carboxilato, por ejemplo de carboxilato de sodio), y de un copolímero de bloques, en una relación en peso (otro copolímero / copolímero de bloques) comprendida preferentemente entre 95/5 y 5/95, preferentemente entre 90/10 y 10/90, por ejemplo de aproximadamente 80/20. Según este modo de realización la matriz ventajosamente no comprende sal, o comprende menos de 10% en peso. Se puede observar una sinergia entre los dos polímeros, en términos de relación ponderal (elevada) entre la fase hidrófoba y la matriz: es posible esperar relaciones ponderales más elevadas con las mezclas que con los polímeros solos tomados aisladamente. Por otro lado, la presencia del otro copolímero permite la obtención de una excelente calidad de polvo (no aglomerado). De hecho, con las mezclas se observa un compromiso sorprendente entre la proporción de fase hidrófoba, la calidad del polvo, la facilidad de redispersión, e incluso eventualmente el coste.

Según un modo ventajoso, la matriz comprende de 5 a 100% en peso del copolímero de bloques y de 0 a 95% en peso del otro copolímero hidrosoluble o hidrodispersable, preferentemente un copolímero de diisobutileno y de anhídrido maleico (en forma ácida o en forma de carboxilato, por ejemplo de carboxilato de sodio), siendo el total de 100%. Estas proporciones son preferentemente de 10 a 90% para el copolímero de bloques y de 10 a 90% del otro polímero; por ejemplo, aproximadamente 20% de copolímero de bloques y 80% del otro copolímero. Las proporciones en las mezclas se pueden variar en función de la fase hidrófoba, y según los objetivos a alcanzar en materia de

redispersión (más de copolímero de bloques), de aglomeración (más del otro copolímero), de cantidad de fase hidrófoba (más de copolímero de bloques) y eventualmente de los costes.

Emulsionante suplementario

La emulsión seca puede comprender además un emulsionante, por ejemplo un tensioactivo no iónico o aniónico.

- 5 Los tensioactivos no iónicos se pueden elegir entre los tensioactivos polialcoxilados no iónicos, tales como por ejemplo:
- alcoholes grasos polialcoxilados;
 - triglicéridos polialcoxilados;
 - ésteres de ácidos grasos polialcoxilados;
- 10
- ésteres de sorbitán polialcoxilados;
 - amidas de ácidos grasos polialcoxiladas;
 - aminas grasas polialcoxiladas;
 - amidoaminas polialcoxiladas;
 - di-(fenil-1-etil)fenoles polialcoxilados;
- 15
- tri-(fenil-1-etil)fenoles polialcoxilados;
 - alquilfenoles polialcoxilados;
 - polisiloxanos polialcoxilados;
 - productos resultantes de la condensación del óxido de etileno o del óxido de propileno con etilendiamina;
 - hidrocarburos terpénicos polialcoxilados;
- 20
- alquilpoliglicósidos polialcoxilados,
- solos o en mezclas.
- Por (poli)alcoxilados, se denominan los restos etoxilados, propoxilados, o sus combinaciones. Preferentemente, los tensioactivos que comprenden restos etoxilados, o etoxilados / propoxilados.
- 25 El número de restos etoxilados (OE) y/o propoxilados (OP) de estos tensioactivos varía habitualmente de 1 a 100, más particularmente de 1 a 50.
- Los alcoholes grasos OE u OE/OP comprenden generalmente de 6 a 22 átomos de carbono, los restos OE y OP están excluidos de estas cantidades. Estos restos son preferentemente restos etoxilados (OE).
- Los ácidos grasos OE u OE/OP comprenden especialmente de 6 a 22 átomos de carbono, los restos OE y OP están excluidos de estas cantidades. Estos restos son preferentemente restos etoxilados (OE).
- 30 Los triglicéridos OE u OE/OP, preferentemente OE, son más particularmente triglicéridos de origen vegetal o animal, tales como por ejemplo el aceite de linaza, el aceite de soja, el aceite de ricino, el aceite de colza, etc.
- Los ésteres de ácidos grasos OE u OE/OP comprenden generalmente, por la parte ácida, de 6 a 22 átomos de carbono, los restos OE y OP están excluidos de estas cantidades y son preferentemente etoxilados (OE).
- 35 Los ésteres de sorbitán OE u OE/OP, preferentemente OE, son más particularmente ésteres de sobitol ciclado de ácido graso que comprenden de 10 a 22 átomos de carbono, como el ácido laúrico, el ácido esteárico o el ácido oleico.
- El término triglicérido OE u OE/OP referido en la presente invención, tanto los productos obtenidos por alcoxilación de un triglicérido mediante óxido de etileno y/o mediante óxido de propileno como los obtenidos por transesterificación de un triglicérido mediante polietilenglicol y/o polipropilenglicol.
- 40 Del mismo modo, la terminología éster de ácido graso OE u OE/OP incluye tanto los productos obtenidos por alcoxilación de un ácido graso mediante óxido de etileno y/u óxido de propileno como los obtenidos por transesterificación de un ácido graso mediante y polietilenglicol y/o polipropilenglicol.

Las aminas y las amidas grasas OR u OE/OP tienen igualmente de 6 a 22 átomos de carbono, los restos OR y OP están excluidos de estas cantidades, y son preferentemente etoxilados (OE).

Las aminoamidas OR u OE/OP tienen habitualmente de 6 a 22 átomos de carbono para los restos hidrocarbonados, los restos OR y OP están excluidos de estas cantidades, y son preferentemente etoxilados (OE).

- 5 Los alquilfenoles OR u OE/OP son tradicionalmente 1 ó 2 grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplos se pueden citar especialmente los grupos octilo, nonilo o dodecilo.

Los polisiloxanos, preferentemente etoxilados (OE), son más particularmente polialquilsiloxanos lineales o ramificados, que comprenden de 2 a 10 átomos de silicio, y en los que los agrupamientos alquilo son preferentemente radicales metilo.

- 10 Los hidrocarburos terpénicos adecuados, preferentemente OE u OE/OP, son especialmente los derivados de α - o de β -pínenos. Han sido descritos en la solicitud de patente internacional WO 96/01245.

Los alquilpoliglicósidos se pueden obtener por condensación de glucosa con alcoholes grasos primarios que presentan un grupo alquilo en C₄-C₂₀ así como un número medio de restos de glucosa del orden de 0,5 a 3 por mol de alquilpoliglicósido.

- 15 Por lo que concierne a los tensioactivos aniónicos, se pueden citar especialmente los siguientes:

- los alquiléstersulfonatos, por ejemplo de fórmula R-CH(SO₃M)-CH₂COOR', en la que R representa un radical hidrocarbonado en C₈-C₂₀, preferentemente en C₁₀-C₁₆, eventualmente portador de una o varias insaturaciones, R' representa un radical alquilo en C₁-C₆, preferentemente en C₁-C₃ y M es un átomo de hidrógeno, un catión alcalino (sodio, potasio, litio), alcalinotérreo (calcio por ejemplo) o amonio no sustituido o sustituido (metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil-amonio, dimetilpiperidinio...) o derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina...). Se pueden citar más particularmente los metiléstersulfonatos cuyo radical R está en C₁₄-C₁₆;

- los alquiléstersulfatos, por ejemplo de fórmula R-CH(OSO₃M)-CH₂COOR', en la que R representa un radical hidrocarbonado en C₈-C₂₀, preferentemente en C₁₀-C₁₆, eventualmente portador de una o varias insaturaciones, R' representa un radical alquilo en C₁-C₆, preferentemente en C₁-C₃ y M representa lo indicado anteriormente;

- los alquilbencenosulfonatos, más particularmente en C₉-C₂₀, los alquilsulfonatos primarios o secundarios, especialmente en C₈-C₂₂, los alquilglicerolsulfonatos;

- los alquilsulfatos, por ejemplo de fórmula ROSO₃M, en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo en C₁₀-C₂₄, preferentemente en C₁₂-C₂₀; M representa lo indicado anteriormente;

- los alquilétersulfatos, por ejemplo de fórmula RO(AO)_nSO₃M en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo en C₁₀-C₂₄, preferentemente en C₁₂-C₂₀; OA representa un agrupamiento etoxilado y/o propoxilado; M representa lo indicado anteriormente; n varía generalmente de 1 a 4, como por ejemplo el laurilétersulfato con n= 2;

- los alquilamidossulfatos, por ejemplo de fórmula RCONHR'OSO₃M, en la que R representa un radical alquilo en C₂-C₂₂, preferentemente en C₆-C₂₀, R' representa un radical alquilo en C₂-C₃, M representa lo indicado anteriormente, así como sus derivados polialcoxilados (etoxilados y/o propoxilados);

- las sales de ácido grasos saturados o insaturados, por ejemplo como los que están en C₈-C₂₄, preferentemente en C₁₄-C₂₀, y de un catión que tiene la misma definición que M, los N-acil-N-alkiltauratos, los alquilisotionatos, los alquilsuccinatos, los monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, los N-acilsarcosinatos, los polietoxicarboxilatos; y

- los alquil- o dialquil-sulfosuccinatos, por ejemplo como los que están en C₆-C₂₄; el catión tiene la misma definición que M; especialmente el dioctilsulfosuccinato de sodio;

- los mono y diésterfosfatos, por ejemplo con la fórmula siguiente: (RO)_x-P(=O)(OM)_x en la que R representa un radical alquilo, alquilarilo, arilalquilo, arilo, eventualmente polialcoxilados, x y x' son iguales a 1 ó 2, con la condición de que la suma de x y x' sea igual a 3, M tiene el significado anterior; especialmente derivados de alcoholes grasos polialcoxilados, di- y tri-(fenil-1-etil)fenoles polialcoxilados; alquilfenoles polialcoxilados;

solos o en mezclas.

Otros compuestos

La emulsión seca puede comprender otros ingredientes, que pueden ser útiles durante su preparación, o que pueden ser útiles para adaptar en ella las propiedades o las aplicaciones.

Puede tratarse especialmente de ingredientes activos (es decir, de ingredientes que tienen una función durante el uso, por ejemplo en una formulación líquida), comprendidos en la matriz, y formulables en una fase acuosa.

5 Puede tratarse igualmente de agentes antiespumantes, de osas tales como las descritas en el documento WO 03/055584 (R 01186), o de complejantes que comprenden al menos uno de los elementos de los grupos IIA, IVA, VA, VIII, IB, y IIIB, que permiten controlar más fácilmente la liberación de la fase hidrófoba durante una redispersión en agua, como se describe en el documento WO 03/006148 (R 01103).

La emulsión seca puede contener eventualmente agua residual. El contenido de agua es ventajosamente inferior a 10% en peso, aún más preferiblemente inferior a 3%.

Procedimiento

10 **Etapas a) preparación de la emulsión**

Durante una primera etapa del procedimiento se prepara una emulsión que comprende la fase hidrófoba líquida, dispersada en la fase acuosa. La emulsión comprende el polímero hidrosoluble o hidrodispersable, y eventualmente un emulsionante adicional.

15 Se pueden utilizar todos los métodos de preparación de una emulsión, que son conocidos por los expertos en la técnica. Los métodos están descritos, por ejemplo, en la "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY" volúmenes 1 a 3 de Paul Becher, editados por Marcel Dekker INC., 1983, y se pueden aplicar en el marco de la presente invención.

20 Así, se puede utilizar el mencionado método de emulsionado en fase directa. Se puede recordar brevemente que este método consiste en preparar una mezcla que contiene agua y emulsionantes, y comprende el polímero hidrosoluble o hidrodispersable, después se introduce la fase hidrófoba en forma líquida, con agitación.

25 Otro método aceptable es el emulsionado por inversión de fases. Según esta vía, se mezcla la fase hidrófoba con un emulsionante, se introduce gota a gota y con agitación el agua, que puede contener los otros constituyentes, tales como el polímero hidrosoluble o hidrodispersable, por ejemplo. A partir de una cierta cantidad de agua introducida se produce una inversión de la emulsión. Se obtiene entonces una emulsión directa de aceite en agua. Se diluye a continuación la emulsión obtenida en agua de forma que se obtiene una fracción volúmica en fase dispersada apropiada.

Finalmente, se puede preparar la emulsión aplicando molinos coloidales tales como MANTON GAULIN y MICRO-FLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

30 El tamaño medio de las gotitas de fase hidrófoba dispersadas en la fase acuosa está comprendido en general entre 0,1 y 50 μm , con frecuencia entre 1 y 10 μm y preferentemente entre 0,2 y 5 micrómetros (expresados con relación al volumen de partículas; medido por medio de un granulómetro de difracción láser de tipo HORIBA).

La emulsión se puede realizar a una temperatura cercana a la temperatura ambiente, aunque sean factibles temperaturas más reducidas o más elevadas.

35 Según un primer modo de realización, la emulsión comprende la fase acuosa, la fase hidrófoba y polímero hidrosoluble o hidrodispersable, sin adición suplementaria de un agente emulsionante. En este modo de realización, el polímero puede tener una función emulsionante, además de su función de futura matriz después del secado.

40 Según un segundo modo de realización, la emulsión comprende la fase acuosa, la fase hidrófoba, polímero hidrosoluble o hidrodispersable, y además un agente emulsionante, diferente del polímero, por ejemplo un tensioactivo. En este modo de realización, el agente emulsionante tiene como función ayudar al emulsionado y/o participar en el control del tamaño de las gotitas de la fase acuosa. Mediante este modo de realización es generalmente posible obtener emulsiones en las que el tamaño de las gotitas de fase hidrófoba está más restringido (emulsionado más eficaz).

45 La cantidad de agua presente en la emulsión, antes del secado, puede estar comprendida entre 5 y 95% en peso, preferentemente entre 20 y 70% en pes. De forma general se prefiere utilizar cantidades reducidas de agua, puesto que esta se debe eliminar más adelante.

Etapas b) c) d) secado, presentación

El método aplicado para eliminar el agua de la emulsión y obtener la emulsión seca se puede realizar por cualquier medio conocido por el experto en la técnica.

50 Esta operación tiene lugar de tal forma que los diversos elementos constitutivos de la mezcla se someten a temperaturas inferiores a las de su degradación.

Según un primer modo de realización de la invención, se puede considerar un secado en estufa. Este secado tiene

lugar preferentemente en una capa delgada. Más particularmente, la temperatura a la que se realiza el secado es inferior o igual a 100°C, preferentemente comprendida entre 30 y 90°C, preferentemente entre 50 y 90°C.

5 Según otro modo de realización particular de la invención, se realiza un secado denominado rápido, de la mezcla (o de la emulsión). Es conveniente a este respecto el secado por atomización, en lecho fluidificado, que aplica tambores Duprat[®], o una liofilización (congelación-sublimación).

10 El secado por atomización, por ejemplo con la ayuda de un equipo NIRO, o en lecho fluidificado, por ejemplo con la ayuda de un equipo AEROMATIC, se pueden realizar de forma habitual en cualquier equipo conocido tal como por ejemplo una torre de atomización asociada a una pulverización realizada mediante un conducto o una turbina con una corriente de gas caliente. La temperatura de entrada del gas caliente (en general de aire), en cabeza de columna, está comprendida preferentemente entre 50°C y 250°C y la temperatura de salida es preferentemente inferior a la temperatura de degradación de los elementos constitutivos del gránulo obtenido.

15 En el caso de operaciones de secado de la mezcla (o de la emulsión) realizadas por medio del tambor Duprat[®], o de cualquier medio que permita obtener rápidamente una película seca que separa del soporte secante mediante una operación de raspado por ejemplo, se obtienen partículas que eventualmente se pueden moler. Si es necesario, estas partículas pueden ser objeto de una aplicación ulterior, como una etapa de aglomeración, de forma que se obtienen gránulos.

Se debe indicar que los aditivos, tales como los agentes antiaglomerantes, se pueden incorporar a los gránulos en el momento de esta etapa de secado.

20 Se recomienda, a modo de ejemplo, utilizar un material de carga elegido especialmente entre carbonato de calcio, sulfato de bario, caolín, sílice, la bentonita, óxido de titanio, talco, alúmina hidratada y sulfoaluminato de calcio.

El secado se realiza preferentemente de tal forma que se elimina al menos 90% en peso de la fase acuosa externa, preferentemente entre 90 y 95% en peso. El agua comprende, preferentemente, menos de 0,5 mol/L de sal. La cantidad de agua residual es preferentemente inferior a 3% en peso.

Usos

25 La emulsión seca se puede utilizar:

- en formulaciones fitosanitarias,
- en formulaciones para el cuidado de la ropa, por ejemplo en detergentes en polvo o en tabletas, para la formulación de suavizantes, la vectorización de perfumes, la formulación de antiespumantes, o de siliconas por ejemplo para un depósito sobre las fibras (típicamente de ropa), o de siliconas que comprenden perfumes, aromas o esencias, por ejemplo para un depósito sobre las fibras (típicamente de ropa),
- 30 – en formulaciones para lavavajillas automáticos, en forma de polvo o tabletas,
- en formulaciones cosméticas,
- de forma general en artículos textiles tejidos o no tejidos, más particularmente
 - en toallitas para los cuidados domésticos,
 - 35 – en toallitas para el cuidado de la piel,
 - en toallitas para el cuidado de bebés,
 - en bragapañales,
 - en toallitas desmaquillantes,
 - en formulaciones de sales de baño,
 - 40 – en formulaciones de materiales de edificios y/o de trabajos públicos, por ejemplo para la formulación de retardadores o aceleradores del fraguado de cementos,
 - en formulaciones de revestimiento de superficies, por ejemplo en pinturas,
 - para formular en forma sólida aceites de silicona, por ejemplo antiespumantes.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán a la vista de los ejemplos siguientes, sin efecto limitante.

Ejemplos

Ingredientes

Polímero de bloques 1	PABU-PAA 1k-4k	Polímero dibloque sintetizado por polimerización radicalaria controlada por un xantato
Polímero de bloques 2	PABU-PVP 1k-4k	
Polímero de bloques 3	PAA-PDMS-PAA 7k-1,3k-7k	
Polímero comparativo 1	Alcohol polivinílico	Rhodoviol 25/140, Kuraray
Polímero comparativo 2	Copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno	Geropon EGPM, Rhodia
Fase hidrófoba 1	Aceite de silicona	Rhodorsil H1669, Rhodia
Fase hidrófoba 2	Aceite de silicona	Rhodiarsil 47V100, Rhodia
Fase hidrófoba 3	Resina de silicona MDT 0,5% OH	Rhodorsil 4-509D, Rhodia
Tensioactivo 1	Tensioactivo no iónico Trideceth 8 OE	Rhodasurf ROX, Rhodia
Fase acuosa	Agua destilada	

EJEMPLOS 1-3

Las emulsiones secas se preparan según uno de los procedimientos siguientes:

5 Procedimiento 1

- Solubilizar el polímero de bloques en agua.
- Añadir la fase hidrófoba agitando con un agitador Ultra-turrax que gira a 13.500 rpm. Después de la adición, mantener la agitación durante 2 minutos.
- Verter la emulsión obtenida en una cuba metálica con fondo plano de forma que se obtiene una capa de emulsión del orden de 1 mm de grosor.
- Colocar la cuba en una estufa a 70°C hasta la eliminación máxima del agua contenida en la emulsión (verificación por pesado hasta peso constante).

Procedimiento 2

- Solubilizar el tensioactivo en una parte del peso de agua.
- Añadir la fase hidrófoba agitando con un agitador Ultra-turrax que gira a 13.500 rpm. Después de la adición, mantener la agitación durante 2 minutos.
- Realizar 3 pasadas de la emulsión a una presión de 20 MPa (200 bares) en un homogeneizador Microfluider para reducir su granulometría.
- Añadir con agitación (Ultra-turrax a 9.500 rpm durante 30 segundos) el polímero de bloques previamente solubilizado en el resto de agua.
- Verter la emulsión obtenida en una cuba metálica con fondo plano de forma que se obtiene una capa de emulsión del orden de 1 mm de grosor.
- Colocar la cuba en una estufa a 70°C hasta la eliminación máxima del agua contenida en la emulsión (verificación por pesado hasta peso constante).

25 Emulsiones antes del secado

Ingredientes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polímero de bloques 1	8% en peso	4,8% en peso	
Polímero de bloques 2			7,4% en peso
Tensioactivo 1		0,5% en peso	0,5% en peso
Fase hidrófoba 1	40% en peso		
Fase hidrófoba 2		38,0% en peso	37,0% en peso
Agua	52% en peso	56,7% en peso	55,1% en peso

Emulsiones secas

Ingredientes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polímero de bloques 1	16,7% en peso	11,1% en peso	
Polímero de bloques 2			16,5% en peso
Tensioactivo 1		1,1% en peso	1,1% en peso
Fase hidrófoba 1	83,3% en peso		
Fase hidrófoba 2		87,8% en peso	82,4% en peso
Agua	< 3% en peso	< 3% en peso	< 3% en peso

Evaluación

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
D50* antes del secado	1,4 µm	0,9 µm	0,9 µm
Aspecto macroscópico después del secado - Redispersión en agua	Película seca y homogénea - sin coalescencia. Redispersión fácil	Película seca y homogénea - sin coalescencia. Redispersión fácil	Película ligeramente aglomerada y homogénea - sin coalescencia. Redispersión fácil
D50* después del secado y la redispersión**	1,5 µm	1,1 µm	0,9 µm

- 5 * D50: diámetro mediano de las gotitas emulsionadas, medido con un granulómetro de difracción láser HORIBA.
 ** Redispersión: la película de emulsión seca se muele groseramente (de 0,5 a 2 µm). Se añaden 0,5 g del polvo obtenido a 4,5 g de agua en un recipiente de 10 ml. El recipiente se agita durante 1 minutos por simple inversión. Finalizada la agitación, la dispersión es total.

EJEMPLOS 4-7

- 10 Se preparan emulsiones al 80% de fase hidrófoba 3 en agua, estabilizadas por el polímero de bloques 3 (ejemplo 4), añadiendo poco a poco la fase hidrófoba 3 en una disolución acuosa (agua a pH 10) de polímero de bloques 3 con la ayuda de una Ultra-turrax a 13.500 rpm.
- 15 Comparativamente, se preparan emulsiones de fase hidrófoba 3 al 80% estabilizadas por un tensioactivo no iónico clásico (tensioactivo 1) (ejemplo comparativo 5), añadiendo poco a poco la fase hidrófoba 3 en una disolución acuosa de tensioactivo 1 con la ayuda de un Ultra-turrax a 13.500 rpm.

Las características de las emulsiones se resumen en la tabla siguiente:

Ingredientes	Ejemplo 4	Ejemplo 5 (comparativo)
Polímero de bloques 3 (% en peso / fase hidrófoba)	5% (9,62 g a 16% en agua)	
Tensioactivo 1 (% en peso / fase hidrófoba)		5% (1,82 g a 85% en agua)
Fase hidrófoba 3	30,78 g 80% / emulsión	30,95 g 80% / emulsión
Aspecto de la emulsión	Semifluida	Compacta
Diámetro medio (µm)	4,7	0,7

El tamaño medio de las partículas se determina con la ayuda de un granulómetro Coulter LS 130.

- 20 Estas emulsiones se secan sobre una placa de vidrio a temperatura ambiente y en estufa a 105°C para formar una película.

Los resultados son los siguientes:

ES 2 379 363 T3

	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 5
Secado al ambiente, aspecto de la película	Blanca, no aglomerada, quebradiza	Transparente, flexible, oleosa
Secado al ambiente, partículas visibles al microscopio	Sí	No
Secado en estufa, aspecto de la película	Blanca, no aglomerada, quebradiza	Transparente, flexible, oleosa
Secado en estufa, partículas visibles al microscopio	Sí	No
Secado al ambiente, rehidratación de la película	Fácil	Imposible
Secado en estufa, rehidratación de la película	Fácil	Imposible

Se observan las películas antes y después de la rehidratación con la ayuda de un microscopio óptico Olympus BX 60 (1 graduación= 8,23 μm).

- 5 Se realizan de forma similar emulsiones secas con polímeros comparativos.

Ingredientes	Ejemplo 6 (comparativo)	Ejemplo 7 (comparativo)
Polímero comparativo 1 (% en peso / fase hidrófoba)	5% (15,4 g a 10% en agua)	
Polímero comparativo 2 (% en peso / fase hidrófoba)		5% (3,3 g a 16% en agua)
Fase hidrófoba 3	30 g 80% / emulsión	30,78 g 80% / emulsión
Aspecto de la emulsión	Compacta	Semifluida
Diámetro medio (μm)	3,33	6,86

El tamaño medio de las partículas se determina con la ayuda de un granulómetro Coulter LS 130.

	Ejemplo 6 (comparativo)	Ejemplo 7 (comparativo)
Secado al ambiente, aspecto de la película	Semitransparente, no aglomerada, no lisa	Transparente, flexible, oleosa
Secado al ambiente, partículas visibles al microscopio	Sí	Sí
Secado en estufa, aspecto de la película	Semitransparente, no aglomerada, no lisa	Transparente, flexible, oleosa
Secado en estufa, partículas visibles al microscopio	No	Sí
Secado al ambiente, rehidratación de la película	Fácil	Fácil, pero oleosa, partículas agrupadas en la superficie
Secado en estufa, rehidratación de la película	Imposible	Fácil, pero oleosa, partículas agrupadas en la superficie

- 10 Se observan las películas antes y después de la rehidratación con la ayuda de un microscopio óptico Olympus BX 60 (1 graduación= 8,23 μm).

REIVINDICACIONES

- 1.- Una emulsión seca que comprende una matriz que comprende un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, en la que se dispersa una fase líquida hidrófoba, caracterizada porque:
 - 5 – el polímero hidrosoluble o hidrodispersable comprendido en la matriz comprende un copolímero de bloques hidrosoluble o hidrodispersable que comprende uno o varios bloques hidrófilos A y uno o varios bloques hidrófobos B, solos o mezclados con otro polímero hidrosoluble o hidrodispersable,
 - la relación ponderal entre la fase hidrófoba y la matriz es superior a 50/50, preferentemente superior a 70/30, preferentemente superior a 80/20, y
 - la matriz comprende al menos 50% en peso de polímero hidrosoluble o hidrodispersable.
- 10 2.- La emulsión seca según la reivindicación precedente, caracterizada porque comprende además un compuesto emulsionante.
- 3.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la matriz comprende al menos 80% en peso de polímero hidrosoluble o hidrodispersable.
- 15 4.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la matriz no comprende más de 20%, preferentemente no más de 10%, en peso de una sal.
- 5.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la fase hidrófoba comprende un compuesto elegido entre:
 - 20 – siliconas,
 - perfumes,
 - aceites orgánicos, minerales o vegetales, y los derivados de estos aceites, dichos aceites y derivados no son miscibles con agua,
 - disolventes orgánicos no miscibles con agua,
 - sustancias activas no hidrosolubles o hidrodispersables,
 - sus mezclas, en disoluciones, dispersiones o emulsiones.
- 25 6.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la fase hidrófoba es una composición que comprende una fase intermedia no miscible con agua en la que se dispersa una fase interna no miscible con la fase intermedia o no soluble en la fase intermedia.
- 7.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación ponderal entre el(los) bloque(s) A y el(los) bloque(s) B es superior o igual a 50/50.
- 30 8.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polímero hidrosoluble o hidrodispersable es un copolímero dibloque A-B o tribloque A-B-A, en los que el bloque A es hidrófilo y el bloque B es hidrófobo.
- 9.- La emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque al menos un bloque, preferentemente al menos dos, derivan de monómeros con insaturaciones etilénicas, preferentemente insaturaciones mono-alfa-etilénicas.
- 35 10.- El procedimiento de preparación de una emulsión seca según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
 - 40 a) preparar una emulsión que comprende una fase acuosa en la que se dispersa la fase líquida hidrófoba, la emulsión que comprende el copolímero de bloques hidrosoluble o hidrodispersable solo o mezclado con otro polímero hidrosoluble o hidrodispersable, y eventualmente además un compuesto emulsionante, y
 - b) eliminar el agua, para obtener una emulsión seca,
 - c) eventualmente poner la emulsión seca en forma de polvo o de gránulos,
 - d) recuperar la emulsión seca.
- 45 11.- El procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque durante la etapa b) el agua se elimina por evaporación en capa fina, liofilización, o por atomización de la emulsión.
- 12.- El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción ponderal entre la fase acuosa y la fase hidrófoba comprende entre 5 y 99% en el que el agua comprende menos de 0,5 mol/L de sal.

- 13.- El uso de la emulsión seca según una de las reivindicaciones 1 a 9, en formulaciones fitosanitarias, en formulaciones para el cuidado de la ropa, en formulaciones para lavavajillas, en formulaciones cosméticas, en toallitas para los cuidados domésticos o para el cuidado de la piel o para el cuidado de los bebés, en bragapañales, en formulaciones de materiales de edificios y/o de trabajos públicos, en formulaciones de revestimiento de superficies, por ejemplo en pinturas.

5