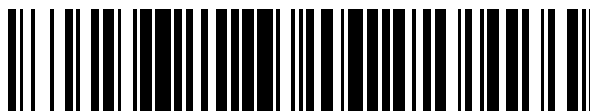


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 125**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/43 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2007 E 07754275 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2001987**

54 Título: **Tensioactivos reactivos y su uso en emulsiones y dispersiones**

30 Prioridad:

30.03.2006 US 787368 P

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

13.03.2013

73 Titular/es:

**RHODIA, INC. (100.0%)
CN 7500 8 CEDAR BROOK DRIVE
CRANBURY, NJ 08512-7500, US**

72 Inventor/es:

ZHAOQING, LEO

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 398 125 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

Tensioactivos reactivos y su uso en emulsiones y dispersiones

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a agentes tensioactivos poliméricos reactivos y su uso en la estabilización de emulsiones líquidas acuosas y de dispersiones acuosas de partículas.

Antecedentes de la invención

10 El uso de agentes tensioactivos poliméricos reactivos con grupos sustituyentes hidrófilos e hidrófobos para la preparación de emulsiones es conocido, tal como se ilustra en la WO 02/100525. También es conocido el uso de "polímeros estructurados" con grupos sustituyentes hidrófilos e hidrófobos para la preparación de dispersiones (US 6262152). En cada caso, la producción industrial de los polímeros relevantes es difícil o cara y/o éstos no tienen las propiedades tensioactivas necesarias. Algunos de los procesos para elaborar estos polímeros comprenden la utilización de un catalizador con contenido metálico que puede ser difícil de eliminar del producto y que puede tener relevancia en lo que se refiere a la seguridad industrial y al medio ambiente. Además, los tensioactivos poliméricos que contienen sustituyentes hidrófilos derivados de metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (MPEGMA), que pueden obtenerse con un coste relativamente reducido, tienden a ser inestables bajo condiciones alcalinas. Los copolímeros MPEGMA conocidos carecen típicamente de las suficientes propiedades tensioactivas.

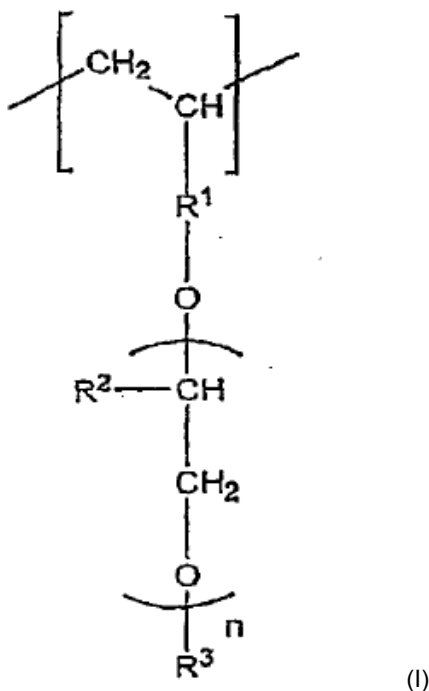
15 Existe la necesidad de un sistema tensioactivo polimérico reactivo que presente las suficientes propiedades tensioactivas, que se pueda producir de modo económico, que sea resistente a la hidrólisis bajo condiciones alcalinas y que sea respetuoso con el medio ambiente.

20 La EP 0 216 479 describe espesantes poliméricos y su producción.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a tensioactivos poliméricos reactivos que comprenden:

- (a) Al menos dos unidades monoméricas hidrófilas por molécula, cada una independiente y de acuerdo con la fórmula (I):

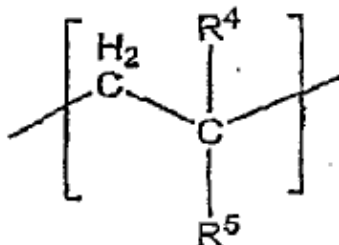


25 donde

- R¹ es alquileo u oxialquileo
- R² es H, metilo o etilo
- R³ es H, -SO₃X ó -PO₃²⁻2X, siendo X un catión y

n es superior a 5, y

(b) una o más unidades monoméricas hidrófobas por molécula, cada una independiente y de acuerdo con la fórmula (II)



(II)

5 donde

R⁴ es H ó metilo

R⁵ es un grupo hidrófobo.

10 El tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención proporciona sitios reactivos en los grupos hidrófilos del mismo, esto es en los grupos hidroxilo terminal de los grupos poli(oxialquileo) de las unidades monoméricas hidrófilas de fórmula (I), disponibles para una reacción subsiguiente y que pueden, por ejemplo, reticularse con un reticulante apropiado, tal como un compuesto con dos o más grupos funcionales isocianato por molécula, con el fin de formar una red polimérica. Además, los grupos poli(oxialquileo) hidrófilos de las unidades monoméricas de acuerdo con la fórmula (I) son resistentes a la hidrólisis incluso bajo condiciones alcalinas.

15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para estabilizar una emulsión de una fase líquida discontinua a una fase líquida continua, donde una de estas fases comprende un líquido acuoso y la otra comprende un líquido no miscible con agua, comprendiendo el método:

- 20
- a) proporcionar el tensioactivo polimérico reactivo arriba descrito y un agente reticulante para el agente tensioactivo polimérico reactivo entre la fase líquida discontinua y la fase líquida continua, y
 - b) hacer reaccionar el agente tensioactivo polimérico reactivo con el reticulante para formar una red polimérica en la interfase.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una emulsión que comprende:

- 25
- a) una fase líquida acuosa
 - b) una fase líquida no miscible en agua, donde al menos existe una interfase entre la fase líquida acuosa y la no miscible en agua y
 - c) una red polimérica dispuesta en la al menos una interfase, comprendiendo dicha red polimérica el producto de reacción del tensioactivo polimérico reactivo arriba descrito y un agente reticulante para el tensioactivo reactivo.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método para estabilizar una dispersión de partículas sólidas en medio acuoso, comprendiendo:

- 30
- a) proporcionar el tensioactivo polimérico reactivo arriba descrito y un agente reticulante para el tensioactivo polimérico reactivo en una interfase entre las partículas sólidas y el medio acuoso y
 - b) hacer reaccionar el tensioactivo polimérico reactivo con el reticulante para formar una red polimérica en dicha interfase.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende:

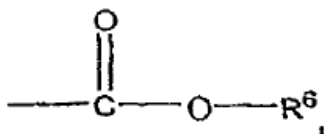
- 35
- a) un medio acuoso y
 - b) una o más partículas dispersas en el medio líquido, donde cada una de dichas partículas presenta un núcleo con una superficie exterior y donde cada una de dichas partículas tiene una red polimérica dispuesta en al menos una parte de la superficie exterior de su núcleo, comprendiendo dicha red polimérica el producto de reacción del tensioactivo polimérico reactivo arriba descrito y un agente reticulante para el agente tensioactivo reactivo.

40

Descripción detallada de la invención y realizaciones preferentes

- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “alquilo” significa un grupo hidrocarburo saturado que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, n-hexilo.
- 5 Tal como se utiliza aquí, el término “cicloalquilo” significa un grupo hidrocarburo saturado de 5 a 22 átomos de carbono que incluye uno o más anillos alquilo cíclicos, por ejemplo ciclopentilo, ciclooctilo y adamantanilo.
- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “hidroxialquilo” significa un grupo alquilo, típicamente un grupo alquilo(C₁-C₂₂), sustituido con un grupo hidroxilo, por ejemplo hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxidecilo.
- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “aminoalquilo” significa un grupo alquilo, típicamente un grupo alquilo(C₁-C₂₂), sustituido con un grupo amino, tal como aminobutilo.
- 10 Tal como se utiliza en la presente invención, el término “glicidalquilo” significa un grupo alquilo, típicamente un grupo alquilo(C₁-C₂₂), sustituido con un grupo glicidal, tal como es glicidaletilo.
- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “carboxialquilo” significa un grupo alquilo, típicamente un grupo alquilo(C₁-C₂₂), sustituido con un grupo carboxilo, por ejemplo carboxietilo.
- 15 Tal como se utiliza en la presente invención, el término “alquileno” significa un grupo hidrocarburo acíclico saturado bivalente, incluyendo metileno, polimetileno y grupos polimetileno alquil-sustituidos como son, por ejemplo, dimetileno, tetrametileno y 2-metiltrimetileno.
- Tal como se utiliza en la presente invención, “oxialquileno” significa un grupo bivalente que comprende un grupo alquileno sustituido con un grupo oxi, por ejemplo oximetileno y oxidimetileno.
- 20 Tal como se utiliza en la presente invención, el término “alqueno” significa un hidrocarburo insaturado de cadena lineal, de cadena ramificada o un cíclico que contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono, por ejemplo etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo.
- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “arilo” significa un grupo hidrocarburo insaturado monovalente que contiene uno o más anillos de carbono de seis miembros, donde la insaturación puede estar representada por tres enlaces dobles conjugados, y donde uno o más carbonos del anillo pueden estar sustituidos con hidroxilo, alquilo, alquenilo, halo, haloalquilo o amino, por ejemplo fenoxi, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, clorofenilo, triclorometilfenilo, aminofenilo.
- 25 Tal como se utiliza en la presente invención, el término “aralquilo” significa un grupo alquilo sustituido con uno o más grupos arilo, por ejemplo fenilmetilo, feniletilo, trifenilmetilo.
- Tal como se utiliza en la presente invención, la terminología “(C_r-C_s)” con referencia a un grupo orgánico, donde r y s son ambos números enteros, indica que el grupo puede contener desde r átomos de carbono hasta s átomos de carbono.
- 30 Tal como se utiliza en la presente invención, la terminología “insaturación etilénica” se refiere a enlaces dobles carbono-carbono terminales (es decir α, β).
- Tal como se utiliza en la presente invención, el término “(met)acrilatos” en relación a un compuesto se refiere colectivamente a acrilatos y análogos de metacrilato de dicho compuesto. Por ejemplo una referencia al (met)acrilato de etilhexilo significa acrilato de etilhexilo y su análogo metacrilato de etilhexilo.
- 35 Tal como se utiliza en la presente invención, el término “tensoactivo” se refiere a un compuesto que, al disolverlo en un medio acuoso, reduce la tensión superficial de dicho medio acuoso.
- Tal como se utiliza en la presente invención, cada uno de los términos “monómero”, “polímero”, “copolímero”, “copolímero aleatorio”, “copolímero alternante”, “copolímero en bloque” y “copolímero de injerto” tiene el significado descrito en el glosario de términos básicos de la ciencia de polímeros (UPAC Recomendaciones 1996), Pure Appl. Chem. Vol 68, No. 12, páginas 2287-2311, 1996.
- 40 Tal como se utiliza en la presente invención, una indicación de que cierto grupo sustituyente de una realización de la invención es “según se describe anteriormente” se refiere, por separado, a cada descripción previa, incluyendo la descripción más amplia y cualquier descripción más detallada de tal grupo sustituyente aplicable en el contexto de esta realización.
- 45 En una realización, R¹ es metileno, R² es H, R³ es hidroxilo y n es un entero de 5 a 100, típicamente de 10 a 60.
- En otra realización, el tensoactivo polimérico reactivo además comprende unidades monoméricas según la fórmula (I) donde R¹ es alquileno u oxialquileno, R² es H, metilo, o etilo, típicamente H, R³ es -SO₃X ó -PO₃²⁻2X, siendo X un catión, y n es superior a 5, típicamente de 5 a 100 e incluso de 10 a 60.
- 50

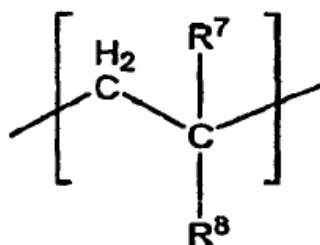
En una realización R⁵ es R⁶ ó



siendo R⁶ alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

5 El tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención puede incluir, opcionalmente, unidades monoméricas que no sean las unidades monoméricas de acuerdo con las fórmulas (I) y (II), tales como unidades monoméricas que comprenden grupos funcionales reactivos o grupos iónicos. Las unidades monoméricas que comprenden grupos funcionales reactivos, tales como grupos aminoalquilo, proporcionan potenciales sitios adicionales para la reticulación del tensioactivo polimérico reactivo. Los grupos iónicos, por ejemplo grupos de sales de amonio cuaternarias o grupos sulfato, se pueden utilizar para modificar las características tensioactivas del tensioactivo polimérico reactivo.

10 En una realización, el tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención comprende, además, una o más unidades monoméricas por molécula, cada una independiente y de acuerdo con la fórmula (III):



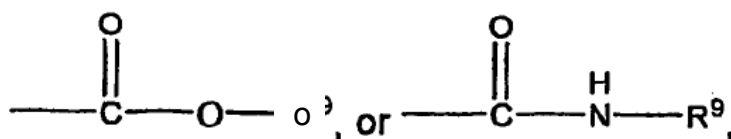
(III)

donde

R⁷ es H o metilo y

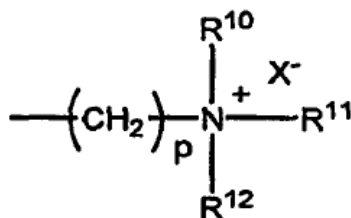
15 R⁸ comprende un grupo funcional reactivo, un grupo iónico, o un grupo que comprende un grupo funcional reactivo y un grupo iónico.

En una realización, R⁸ es alquenoilo, aminoalquilo, hidroxialquilo, glicidalquilo, un grupo sal de amonio cuaternaria, un grupo ácido o un grupo sal de ácido o



20 y R⁹ es H, aminoalquilo, hidroxialquilo, glicidalquilo, un grupo sal de amonio cuaternaria, un grupo ácido o un grupo sal de ácido.

Las sales de amonio cuaternarias adecuadas incluyen aquellas de acuerdo con



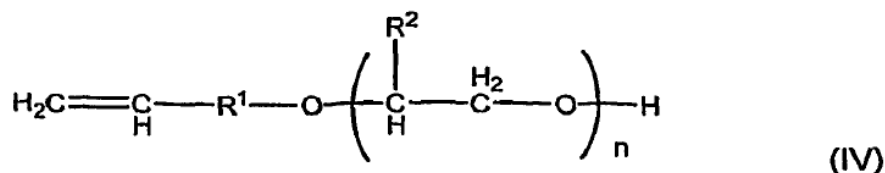
donde R¹⁰, R¹¹ y R¹² son, independientemente, alquilo, un grupo ácido o un grupo sal de ácido y X⁻ es un anión tal como Cl⁻.

25 Los grupos ácidos adecuados incluyen grupos carboxialquilo. Los grupos sal de ácido adecuados incluyen grupos carboxilato, por ejemplo -R¹³COO⁻X⁺, grupos sulfonato, por ejemplo -R¹⁴SO₃⁻X⁺, grupos sulfato, por ejemplo -R¹⁵SO₃⁻,

grupos fosfonato, por ejemplo $-R^{16}PO_3^{-2}2X^+$ y grupos fosfato, por ejemplo $-R^{17}OPO_3^{-2}2X^+$, siendo R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} alquilo y X^+ es en cada caso un catión tal como Na^+ , K^+ e iones amonio.

- 5 Se observará que un grupo sustituyente determinado puede aportar más de una función y pertenece a más de una categoría de las arriba descritas de grupos hidrófilos, hidrófobos, funcionales reactivos y grupos iónicos; por ejemplo, los grupos funcionales de sal proporcionan emplazamientos aniónicos y también sitios reactivos y pueden utilizarse como puntos de reticulación por la reacción con un reticulante adecuado según se describirá posteriormente.

En una realización, cada una de las unidades monómeras hidrófilas de fórmula (I) se derivan de un monómero de fórmula (IV)

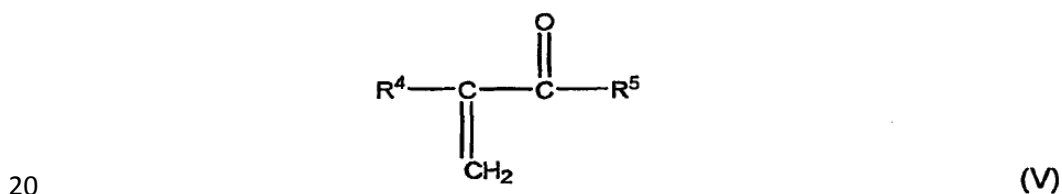


- 10 donde R^1 , R^2 y n son tal como se han descrito anteriormente.

Monómeros hidrófilos adecuados de fórmula (IV) incluyen alil-poli(etilenglicol), vinil-oxibutileno-poli(etilenglicol) o vinil-oxi-poli(etilenglicol).

- 15 En una realización, las unidades monoméricas hidrófobas del tensioactivo polimérico reactivo se derivan de monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados conocidos que son copolimerizables con el monómero hidrófilo de fórmula (IV).
 15 Monómeros particularmente útiles incluyen (met)acrilatos de alquilo, de arilo y de aralquilo, monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, α -metilestireno y viniltolueno, así como monómeros de hidrocarburo alifático etilénicamente insaturados, como isopreno y butadieno.

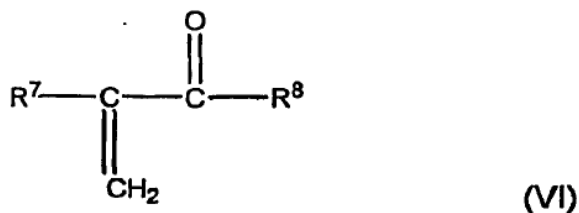
En una realización, las unidades monoméricas hidrófobas del tensioactivo polimérico de fórmula (II) se derivan de un monómero de acuerdo con la fórmula (V):



- 20 donde R^4 y R^5 son tal como se han definido anteriormente.

Monómeros hidrófobos adecuados de fórmula (V) incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de laurilo.

- 25 En una realización, las unidades monoméricas de fórmula (III) se derivan cada una de un monómero etilénicamente insaturado que comprende un grupo funcional reactivo, un grupo iónico o un grupo funcional reactivo y un grupo iónico. Monómeros particularmente útiles que comprenden un grupo funcional reactivo incluyen monómeros etilénicamente insaturados hidroxí-, carboxi- ó epoxi-funcionales. Monómeros particularmente útiles que comprenden un grupo iónico incluyen monómeros etilénicamente insaturados funcionales de sal de ácido y sal de amonio cuaternario.
 30 En una realización, el agente tensioactivo polimérico comprende unidades monoméricas reactivas derivadas de un monómero según la fórmula (VI):



donde R^7 y R^8 son tal como se han definido anteriormente.

- 35 Monómeros reactivos adecuados de fórmula (VI) incluyen, por ejemplo, metacrilato de t-butilaminoetilo, N-(3-aminopropil)metacrilamida, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, glicidil-metacrilato.

Monómeros iónicos adecuados de fórmula (VI) incluyen:

- Monómeros aniónicos, por ejemplo sales de monómeros ácidos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, mono-2-(metacrililoiloxi)etil-succinato.
- 5 – Monómeros catiónicos, por ejemplo sales metacrilato de dimetilaminoetil y sales metacrilato de trimetilamonioetil.
- Monómeros anfóteros, tales como sal 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacriloxietil)-amonio de ácido etanoico, sal 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacriloxietil)-amonio) de ácido propilsulfónico.

10 En una realización, se sulfata o fosforila una parte de los grupos hidroxilo terminales de las unidades monoméricas hidrófilas del tensioactivo polimérico reactivo del monómero de fórmula (IV) para proporcionar una sal de ácido sulfónico o grupos de sal de ácido fosfórico.

En una realización, el tensioactivo reactivo comprende, con respecto al número total de unidades monoméricas del agente tensioactivo:

- del 20 al 90 por ciento en peso (%p), típicamente del 40 al 80% en peso y más típicamente del 50 al 70% en peso, de unidades monoméricas hidrófilas de fórmula (I),
- 15 – del 10 al 80% en peso, típicamente del 20 al 60% en peso y más típicamente del 30 al 50% en peso, de unidades monoméricas hidrófobas de fórmula (II).
- del 0 al 30% en peso, típicamente del 0 al 20% en peso y más típicamente del 0 al 10% en peso, de unidades monoméricas reactivas de fórmula (III).

20 En una realización, el polímero de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 1.000 a 200.000 gramos por mol (g/mol), típicamente de 2.000 a 100.000 g/mol y más típicamente de 5.000 a 50.000 g/mol. El peso molecular promedio se determina habitualmente mediante el fraccionamiento de una solución de polímero utilizando, por ejemplo, cromatografía de exclusión por tamaño, y determinando después el peso molecular de cada una de tales fracciones poliméricas, por ejemplo, midiendo la intensidad de difusión de la luz por las fracciones o midiendo el índice de refracción de las fracciones y comparando los resultados del índice de refracción con los obtenidos para un polímero con un peso molecular conocido.

25 El tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero alternante o un copolímero de injerto o un copolímero en bloque.

30 Los métodos para obtener polímeros aleatorios y en bloque adecuados son conocidos en la técnica. En una realización, el tensioactivo polimérico reactivo se obtiene mediante procesos conocidos de polimerización de radicales libres utilizando monómeros etilénicamente insaturados. En otra realización, el tensioactivo polimérico reactivo se prepara mediante técnicas conocidas controladas de polimerización de radicales libres, por ejemplo transferencia de fragmentación de adición reversible (RAFT), diseño macromolecular a través del intercambio de xantatos (MADIX).

35 Los reticulantes adecuados para el tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención son compuestos con dos o más grupos funcionales por molécula que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales, tales como R^3 y R^8 , del tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención.

En una realización, R^3 es H, resultando la red polimérica de la presente invención de la reacción del tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención con un reticulante isocianato-funcional. Reticulantes isocianato-funcionales incluyen, por ejemplo, diisocianato, diisocianato de m-tetrametilxileno, trímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona.

40 Los grupos funcionales reactivos del tensioactivo polimérico reactivo de la presente invención proporcionan sitios reactivos para la reticulación con el uso de un reticulante adecuado. Por ejemplo:

- los grupos hidroxilo proporcionan sitios de reticulación para la reacción con un reticulante isocianato-funcional, los grupos amino proporcionan sitios de reticulación para la reacción con reticulantes isocianato-, acetoacetoxi-, aldehído- o epoxi-funcionales.
- 45 – los grupos ácido proporcionan sitios de reticulación con reticulantes isocianato-, aziridina- ó carbidiimida-funcionales.
- los grupos epoxi proporcionan sitios de reticulación para la reacción con reticulantes amino-funcionales.

50 En una realización, se utiliza un catalizador para promover la reacción de reticulación deseada. Catalizadores adecuados para promover la reacción de un reticulante isocianato-funcional con un tensioactivo polimérico reactivo hidroxilo-funcional incluyen, por ejemplo, dilaurato de dibutil-estaño, tributilamina, trioctilamina y tridodecilamina.

La fase acuosa de la emulsión y dispersión de la presente invención comprende agua, habitualmente más del 40% en peso de agua, normalmente más del 50% en peso de agua, y además puede incluir opcionalmente uno o más disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcanoles(C₁-C₈) tales como metanol, etanol, hexanol y sus mezclas.

5 En una realización, la emulsión de la invención es una emulsión de una fase acuosa discontinua en una segunda fase líquida continua.

En una realización, la emulsión de la invención es una emulsión de una segunda fase líquida discontinua en una fase líquida acuosa continua.

10 En una realización, la segunda fase líquida comprende un líquido no miscible en agua, tal como un disolvente hidrocarburo, un herbicida, insecticida, fungicida, bactericida, un regulador del crecimiento de las plantas, un fertilizante, un colorante, una tinta o un principio activo farmacéutico.

En una realización, la fase discontinua tiene forma de gotitas donde al menos parte de ellas está cada una de ellas encapsulada individualmente dentro de una envolvente esencialmente continua de red polimérica.

15 En una realización, la dispersión de la presente invención es una dispersión de partículas sólidas insolubles en agua o parcialmente solubles en agua.

En una realización, el núcleo de las partículas comprende un pesticida, herbicida, insecticida, fungicida, bactericida, regulador del crecimiento de las plantas, fertilizante, colorante, una tinta o un principio activo farmacéutico, en cualquier caso sólido.

20 En una realización, las partículas comprenden un núcleo de partícula sólido envuelto por una envolvente esencialmente continua de red polimérica.

En una realización, la red polimérica se forma en el medio acuoso por un proceso de polimerización interfase.

En una realización, la emulsión de la presente invención se prepara mediante:

- 25
- la mezcla conjunta de una mezcla de reacción que comprende una fase acuosa continua, un tensioactivo polimérico reactivo según la presente invención, un reticulante para el tensioactivo polimérico reactivo y un líquido no miscible en agua, para dispersar el líquido no miscible en agua como una fase discontinua en la fase acuosa continua, y
 - sometiendo el tensioactivo polimérico reactivo a reacción con el reticulante en la interfase entre la fase acuosa y la segunda fase líquida discontinua para formar la red polimérica.

30 En una realización, la mezcla de reacción comprende de 30 a 95 partes en peso (pp) de un medio acuoso, de 70 a 5 pp de un líquido no miscible en agua, de 0,05 a 20 partes de tensioactivo polimérico reactivos por 100 pp de líquido no miscible en agua y de 0,05 pp a 20 pp del reticulante por 100 pp del líquido no miscible en agua. La mezcla de reacción puede incluir opcionalmente otros agentes tensioactivos.

En una realización, la dispersión de la presente invención se prepara mediante:

- 35
- la mezcla conjunta de una mezcla de reacción que comprende una fase acuosa continua, un tensioactivo polimérico reactivo según la presente invención, un reticulante para el tensioactivo polimérico reactivo y partículas insolubles en agua, para dispersar las partículas en la fase acuosa continua, y
 - la reacción del tensioactivo polimérico reactivo con el reticulante en la interfase entre la fase acuosa y las partículas con el fin de formar la red polimérica en las superficies de los polímeros.

40 En una realización, la mezcla de reacción comprende de 30 a 95 pp de medio acuoso, de 70 a 5 pp de partículas sólidas insolubles en agua, de 0,05 a 20 partes de tensioactivos poliméricos reactivos por 100 pp de partículas insolubles en agua y de 0,05 pp a 20 pp del reticulante por 100 pp de partículas insolubles en agua. La mezcla de reacción puede incluir opcionalmente otros agentes tensioactivos.

La emulsión y dispersión según la presente invención muestran mejor estabilidad incluso a un pH superior a 7.

Ejemplo 1

45 Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo hidroxil-funcional de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera. En un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro, se cargaron 100 gramos de etoxilato de alcohol de alilo (20 moles de EO por mol, APEG-20, conocido como Rhodasurf AAE, de Rhodia). El contenido del reactor se calentó a 110°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. La mezcla y la purga se mantuvieron durante toda la reacción. Cuando la temperatura alcanzó
50 110°C, se añadieron 1,2 gramos de acrilato de etilhexilo y 2,0 gramos de una solución en tolueno de 1,1'-

azobis(cianociclohexano) (Vazo 88) al 16,67%, seguido de la adición simultánea de 45,8 gramos de acrilato de etilhexilo durante 3 horas y 10 gramos de la solución arriba indicada de 1,1'-azobis(cianociclohexano) durante 3 horas y 5 minutos. Se mantuvo la temperatura de reacción a 108-110°C durante la adición y se prolongó otras dos horas. A continuación se eliminó el tolueno al vacío y se redujo la temperatura a 90°C. Con el fin de eliminar cualquier residuo de acrilato de etilhexilo, se añadieron 0,06 gramos de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), la carga se mantuvo a 90°C durante una hora. El producto así preparado era soluble en agua y era un buen emulgente.

Ejemplo 2

Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo que presenta un grupo iónico con un grupo reactivo sobre un segmento hidrófilo de la siguiente manera. En un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 110 gramos de etoxilato de alcohol de alilo (20 moles de EO por mol (APEG-20)), 10 gramos de ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico al 40%, sal sódica, en agua, conocido como Sipomer COPS-1, de Rhodia Inc. El contenido del reactor se calentó a 110°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo durante toda la reacción. Cuando se alcanzó una temperatura de 110°C, se añadieron 1,0 gramos de acrilato de etilhexilo y 2,0 gramos de una solución al 16,67% de 1,1'-azobis(cianociclohexano) (Vazo 88) en tolueno, seguido por la adición simultánea de 40,7 gramos de acrilato de etilhexilo durante 3 horas y 45 minutos y 10,5 gramos de la solución de 1,1'-azobis(cianociclohexano) durante 3 horas y 50 minutos. Se mantuvo la temperatura de reacción a 108-110°C durante la adición y se prolongó otra hora más. Para eliminar cualquier residuo de acrilato de etilhexilo, se añadieron 0,50 gramos de la solución de 1,1'-azobis(cianociclohexano) arriba indicada y se mantuvo la carga durante una hora a 110°C. A continuación se eliminaron el tolueno y agua en vacío. El producto así obtenido era soluble en agua y un buen emulgente según se ensayó con tolueno en agua.

Ejemplo 3

Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo con grupos iónicos, con grupos reactivos sobre segmentos hidrófilos y hidrófobos donde se utilizó el ácido acrílico tanto como grupo reactivo como grupo iónico de la siguiente manera. En un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, entrada nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 100 gramos de etoxilato de alcohol de alilo (20 mol de EO por mol (APEG-20)). Se calentó el contenido del reactor a 110°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo durante toda la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de 110°C, se añadieron 2,0 gramos de una solución al 16,67% de 1,1'-azobis(cianociclohexano) (Vazo 88) en tolueno, 0,15 gramos de ácido acrílico y 1,0 gramos de acrilato de etilhexilo, seguido por la adición simultánea de la mezcla de 40,7 gramos de acrilato de etilhexilo y 5,85 gramos de ácido acrílico durante 3 horas y 10,0 gramos de la solución arriba indicada de 1,1'-azobis(cianociclohexano) durante 3 horas y 5 minutos. Se mantuvo la temperatura de reacción a 108-110°C durante la adición y se prolongó durante otra hora. Con el fin de eliminar cualquier residuo de acrilato de etilhexilo, se añadieron 0,50 gramos de la solución arriba indicada de 1,1'-azobis(cianociclohexano), se mantuvo la carga a 110°C durante una hora. A continuación se eliminó el tolueno al vacío. El producto así preparado era soluble en agua y un buen emulgente según se ensayó con tolueno en agua.

Ejemplo 4

Se preparó un agente tensioactivo polimérico reactivo con un grupo reactivo sobre un segmento hidrófobo de la siguiente manera. En un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 90 gramos de etoxilato de alcohol de alilo (20 moles de EO por mol (APEG-20)). Se calentó el contenido del reactor a 108°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo durante toda la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de 108°C, se añadieron 0,30 gramos de 1,1'-azobis(ciano-ciclohexano) (Vazo 88) en 1,5 gramos de tolueno, 0,14 gramos de metacrilato de terc-butilaminoetilo (conocido como Angeflex FM-4, de Ciba Specialty Chemicals) y 0,93 gramos de acrilato de etilhexilo, seguido por la adición simultánea de una mezcla de 36,1 gramos de acrilato de etilhexilo y 5,6 gramos de metacrilato de terc-butilaminoetilo durante 3 horas y 1,5 gramos de 1,1'-azobis(cianociclohexano) en 9,0 gramos de tolueno durante 3 horas y 5 minutos. Se mantuvo la temperatura de reacción a 108-110°C durante la adición y se prolongó durante otras dos horas. Se enfrió la mezcla de reacción a 90°C y se añadieron 0,06 gramos de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). Se mantuvo la temperatura de la carga a 90°C durante cuatro horas. El producto así preparado era soluble en agua y un buen emulgente según se ensayó con tolueno en agua.

Ejemplo 5

Se preparó un agente tensioactivo polimérico reactivo de modo análogo al agente tensioactivo del Ejemplo 4 arriba indicado y mediante un proceso análogo al utilizado para la preparación del agente tensioactivo del Ejemplo 4, excepto que se substituyó el etoxilato de alcohol de alilo, 60 moles de EO por mol (Rhodasurf AAE-60), que es soluble en agua, por 20 moles del etoxilato utilizado en el Ejemplo 4.

Ejemplo 6

Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo de modo análogo al tensioactivo del Ejemplo 5 arriba indicado y mediante un proceso análogo al utilizado para preparar el agente tensioactivo del Ejemplo 5, excepto que se preparó el polímero

5 en un disolvente diferente con 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). En un matraz de reacción de 500 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 126,6 gramos de etoxilato de alcohol de alilo (60 moles de EO por mol (APEG-60) y 15,0 gramos de etanol. Se calentó el contenido del reactor a 90°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo durante toda la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de 90°C, se añadieron 3,52 gramos de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en 25 gramos de etanol y una mezcla de 52,0 gramos de acrilato de etilhexilo y 8,1 gramos de metacrilato de terc-butilaminoetilo, simultáneamente pero por separado, durante 3 horas y 3 horas y 5 minutos respectivamente. La temperatura de reacción se mantuvo durante la adición a 90°C y se prolongó otra hora. Después se añadieron 0,15 gramos de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). Se mantuvo la temperatura de la carga a 90°C durante una hora. El producto así preparado era soluble en agua pero proporcionó una solución opaca.

Ejemplo 7

15 Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo no iónico a partir de viniloxibutoxipoli(etilenglicol) (VPEG). En un matraz de reacción de 250 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 100 gramos de etoxilato de alcohol de viniloxibutilo de 20 moles de EO (VPEG-20, disponible de Clariant o mediante etoxilación de vinil hidroxibutil éter). El contenido se calentó a 100°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo durante toda la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de 100°C, se añadieron 47,0 gramos de acrilato de etilhexilo y 1,0 gramos de 1,1-azobis(cianociclohexano) en 10 gramos de tolueno, simultáneamente pero por separado, durante 3 horas y 3 horas y 5 minutos respectivamente. Se mantuvo la temperatura de reacción a 100°C durante la adición y se prolongó otra hora más. Para eliminar cualquier residuo de acrilato de etilhexilo, se añadieron 0,60 gramos de la solución de 1,1'-azobis(cianociclohexano) arriba mencionado, se mantuvo la temperatura de la carga a 100°C durante una hora. El tolueno se eliminó al vacío. El producto así preparado era soluble en agua y un buen emulgente según ensayo con tolueno en agua.

Ejemplo 8

25 Se preparó un tensioactivo polimérico reactivo aniónico a partir de viniloxibutoxipoli(etilenglicol) (VPEG). En un matraz de reacción de 250 ml equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro se introdujeron 100 gramos de etoxilato de alcohol de viniloxibutilo de 20 moles de EO (VPEG-20). El contenido se calentó a 100°C durante 45 a 60 minutos bajo purga de nitrógeno y agitación. El proceso de mezcla y purga se mantuvo la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de 100°C, se añadieron, simultáneamente pero por separado, durante 3 horas y 3 horas y 5 minutos respectivamente, una mezcla de 44,2 gramos de acrilato de etilhexilo y 3,0 gramos de ácido acrílico neutralizado a pH 8,5 (medido en agua) con N,N-dimetilaminociclohexano y 1,0 gramo de persulfato sódico en 20 gramos de agua. Durante la adición se mantuvo la temperatura de reacción a 100°C y se prolongó otra hora más. La carga resultó turbia. El producto así preparado era soluble en agua y proporcionó una solución opaca.

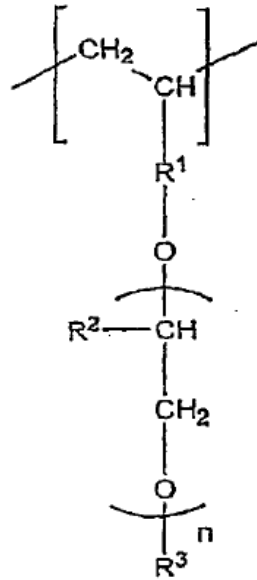
Ejemplos 7 y Ejemplo comparativo C7

35 Se preparó una emulsión utilizando el tensioactivo polimérico reactivo del Ejemplo 2. Se disolvió el tensioactivo polimérico reactivo del Ejemplo 2 (1,6 gramos) en 60,0 gramos de agua, mientras se mezcló aceite de soja (40,0 gramos) con 1,6 gramos de Tolonate HDT LV2 (de Rhodia Inc) y 0,05 gramos de dilaurato de dibutil-estaño. A continuación se homogeneizaron las dos fases a 40-50°C durante 3 minutos a una velocidad de 5.000 rpm. Se ajustó el pH de la emulsión entre 5,2 y aproximadamente 8,0. La emulsión así obtenida se mantuvo a 60-65°C durante 2 horas. Como ejemplo comparativo C7, se preparó también una emulsión sin Tolonate HDT LV2. La emulsión del Ejemplo 7 no mostró ninguna evidencia visual de separación de fases dos días después de su formación, mientras que se observó una separación de fases en el Ejemplo comparativo C7 a las horas de su formación.

REIVINDICACIONES

1. Tensioactivo polimérico reactivo que comprende

(a) Al menos dos unidades monoméricas hidrófilas por molécula, cada una independiente y de acuerdo con la fórmula (I):



(I)

donde

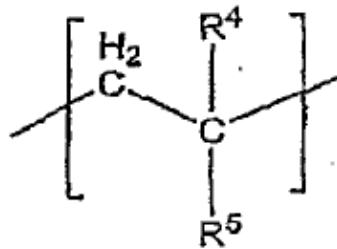
R¹ es alquileo u oxialquileo

R² es H, metilo o etilo

R³ es H, -SO₃⁻X ó -PO₃²⁻2X, siendo X un catión y

n es superior a 5, y

(b) una o más unidades monoméricas hidrófobas por molécula, cada una independiente y de acuerdo con la fórmula (II)



(II)

donde

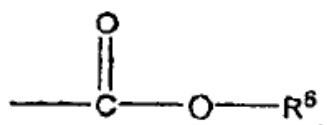
R⁴ es H ó metilo

R⁵ es un grupo hidrófobo.

2. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ es metileno, R² es H, R³ es hidroxilo y n es un número entero de 5 a 100.

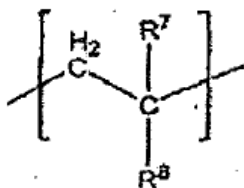
3. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado porque n es de 5 a 100 y típicamente de 10 a 60.

4. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado porque R⁵ es R⁶ ó



siendo R⁶ alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

5. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado porque el tensioactivo polimérico comprende además una o más unidades monoméricas por molécula, cada una de independientemente, de fórmula (III)



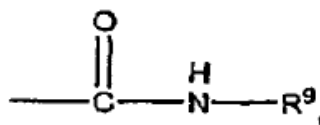
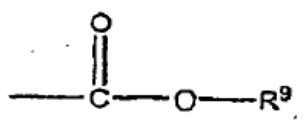
(III)

5 donde

R⁷ es H ó metilo, y

R⁸ comprende un grupo funcional reactivo, un grupo iónico o un grupo con un grupo funcional reactivo y un grupo iónico.

- 10 6. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 5, caracterizado porque R⁸ es alquenilo, aminoalquilo, hidroxialquilo, glicidalquilo, un grupo sal de amonio cuaternario, un grupo ácido, un grupo sal de ácido ó



, y R⁹ es H, aminoalquilo, hidroxialquilo, glicidalquilo, un grupo sal de amonio cuaternario, un grupo ácido o un grupo sal de ácido.

- 15 7. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado porque el tensioactivo polimérico comprende, con respecto al número total de unidades monoméricas del tensioactivo, del 20 a 90 por ciento en peso de unidades monoméricas de fórmula (I), del 10 al 80 por ciento en peso de unidades monoméricas de la fórmula (II).

- 20 8. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 5, caracterizado porque el tensioactivo polimérico comprende, con respecto al número total de unidades monoméricas del tensioactivo, del 20 a 90 por ciento en peso de unidades monoméricas de fórmula (I), del 10 al 80 por ciento en peso de unidades monoméricas de fórmula (II) y hasta un 30 por ciento en peso de unidades monoméricas de fórmula (III).

9. Tensioactivo polimérico según la reivindicación 5, caracterizado porque el tensioactivo polimérico tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 200.000 gramos por mol.

- 25 10. Método para estabilizar una emulsión de una fase líquida discontinua en una fase líquida continua, donde una de tales fases comprende un líquido acuoso y la otra de estas fases comprende un líquido no miscible en agua, que comprende:

- a) proporcionar un tensioactivo polimérico reactivo según la reivindicación 1 y un agente reticulante para el agente tensioactivo polimérico reactivo entre la fase líquida discontinua y la fase líquida continua, y
- b) hacer reaccionar el agente tensioactivo polimérico reactivo con el reticulante para formar una red polimérica en la interfase.

- 30 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque R³ es H y el reticulante es un reticulante isocianato-funcional.

12. Emulsión que comprende:

- a) una fase líquida acuosa
- b) una fase líquida no miscible en agua, donde al menos existe una interfase entre la fase líquida acuosa y la no miscible en agua y

- c) una red polimérica dispuesta en la al menos una interfase, comprendiendo dicha red polimérica el producto de reacción de un tensioactivo polimérico reactivo según la reivindicación 1 y un agente reticulante para el tensioactivo reactivo.
- 5 **13.** Método según la reivindicación 12, caracterizado porque R^3 es H y el reticulante es un reticulante isocianato-funcional.
- 14.** Método para estabilizar una dispersión de partículas sólidas en un medio acuoso, que comprende:
- 10 a) proporcionar un tensioactivo polimérico reactivo según la reivindicación 1 y un agente reticulante para el tensioactivo polimérico reactivo en una interfase entre las partículas sólidas y el medio acuoso y
- 10 b) hacer reaccionar el tensioactivo polimérico reactivo con el reticulante para formar una red polimérica en dicha interfase.
- 15.** Método según la reivindicación 14, caracterizado porque R^3 es H y el reticulante es un reticulante isocianato-funcional.
- 16.** Dispersión acuosa que comprende:
- 15 a) un medio acuoso y
- 15 b) una o más partículas dispersas en el medio líquido, donde cada una de dichas partículas presenta un núcleo con una superficie exterior y donde cada una de dichas partículas tiene una red polimérica dispuesta en al menos una parte de la superficie exterior de su núcleo, comprendiendo dicha red polimérica el producto de reacción de un tensioactivo polimérico reactivo según la reivindicación 1 y un agente reticulante para el agente tensioactivo reactivo.
- 20 **17.** Método según la reivindicación 16, caracterizado porque R^3 es H y el reticulante es un reticulante isocianato-funcional.