(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 587 867**

(51) Int. CI.:

C08F 2/24 (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2013 PCT/EP2013/061964**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001077**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2013 E 13727906 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2864367**

(54) Título: **Procedimiento de polimerización en emulsión**

(30) Prioridad:

25.06.2012 EP 12173447

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

WEIDL, CHRISTIAN, HUBERT;
KLAGGE, RONALD;
HELD, UWE;
REINOSO GARCIA, MARTA y
MAUSBERG, THOMAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Procedimiento de polimerización en emulsión

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de al menos un monómero en condiciones de polimerización en emulsión, caracterizado porque los (co)monómeros se seleccionan a partir de compuestos aromáticos de vinilo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, 1,3-butadieno, y α-olefinas que portan en el intervalo de 10 a 250 átomos de carbono por molécula, en forma pura o como mezcla con isómeros, y que utilizan una mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), caracterizado porque el alcanol (a) tiene de 6 a 12 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y

(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), caracterizado porque el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se selecciona de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o

(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} (c) lineal, caracterizado porque el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}.

Además, la presente invención se refiere a una mezcla de tensioactivos que es útil para la polimerización en emulsión.

Los procedimientos de polimerización en emulsión son métodos bien conocidos para la síntesis de polímeros y copolímeros de alto peso molecular. Las ventajas de los procedimientos de polimerización en emulsión son generalmente cinéticas de reacción de polimerización favorables y la capacidad de controlar la morfología de los polímeros (o copolímeros) resultantes. Las recetas para los procedimientos de polimerización en emulsión pueden ser muy complicadas y requerir múltiples ingredientes. Los sistemas de partida, tensioactivos, cotensioactivos, coloides protectores y (co)monómeros se pueden combinar de varias maneras dependiendo de los productos deseados, la geometría del recipiente de reacción y similares.

En los documentos WO 2007/096292 y WO 2010/070088, se han divulgado sistemas tensioactivos que son útiles para muchas aplicaciones tales como limpieza de superficies duras o polimerización en emulsión. Se ha demostrado que la combinación del tensioactivo del documento WO 2007/096292 es bueno para emulsionar el aceite de girasol.

En algunos casos de polimerización en emulsión, sin embargo, los ingredientes muestran problemas en el estado especial de la polimerización. Al diluirlos con agua antes de su uso en el recipiente de polimerización real, tienden a crear las así llamadas fases de cristalización líquida, comúnmente conocidas como fases de gel. Tales fases de gel son generalmente no deseadas, ya que pueden formar partículas que se solidifican en un grado importante. En tal estado solidificado, la reacción de polimerización no se puede efectuar. Volver a licuar tales partículas puede ser bastante tedioso y requiere calor o tiempo.

Un objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento de polimerización en emulsión que se puede realizar sin problemas, y en el que la gelificación del sistema tensioactivo no es un problema.

En consecuencia, el procedimiento definido al principio, que - en el contexto de la presente invención - también puede ser denominado como procedimiento de polimerización de la invención.

Se usará el término polimerización en emulsión incluso cuando se empleen dos o tres o más comonómeros. De este modo, el término polimerización en emulsión, también incluye por lo tanto la copolimerización en emulsión.

Los (co)monómeros adecuados para el procedimiento de polimerización de la invención se seleccionan de compuestos vinil aromáticos, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, y α-olefinas que portan en el intervalo de 10 a 250 átomos de carbono por molécula, en forma pura o como mezcla con isómeros.

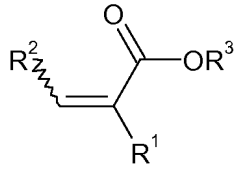
Los ejemplos preferidos para los compuestos aromáticos de vinilo son α-metilestireno, para-metilestireno, α-n-

butilestireno, para-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, en particular estireno.

En una realización de la presente invención, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono se pueden seleccionar de ácido 2-btenoico y en particular, a partir de ácido metacrílico y ácido acrílico.

En una realización de la presente invención, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono se seleccionan de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido fumárico, ácido itacónico y en particular el ácido maleico.

En una realización de la presente invención, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono se seleccionan a partir de compuestos de la fórmula general I



I

los números enteros se definen como sigue:

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno y alquilo C_1-C_{10}, preferiblemente metilo y etilo y más preferiblemente hidrógeno,

R^3 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropil, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isodecilo y n-decilo; particularmente preferiblemente n-butilo, etilo y 2-etilhexilo.

En una realización de la presente invención, R^2 se selecciona de hidrógeno y R^1 se selecciona de hidrógeno y metilo.

En una realización de la presente invención, los (co)monómeros se seleccionan de α-olefinas que portan en el intervalo de 10 a 250 átomos de carbono por molécula, en forma pura o como mezcla con isómeros, ramificados o no ramificados, tales como, pero sin limitarse a α-deceno, α-dodeceno, α-tetradeceno, α-hexadeceno, α-octadeceno, y α-eicoseno, y de oligómeros de propileno y del así llamado poliisobuteno reactivo.

En el contexto de la presente invención, los oligómeros de propileno y de isobuteno (denominado poliisobuteno reactivo) se seleccionan de entre oligómeros de al menos 4 unidades de propileno - o al menos 3 unidades de isobuteno, portando dichos oligómeros un doble enlace etilénico, que puede estar presente en forma de un grupo vinilo, vinilideno o alquilvinilideno, preferiblemente en forma de mezclas.

En una realización de la presente invención, en α-olefinas que portan en el intervalo de 10 a 250 átomos de carbono por molécula, en forma pura o como mezcla con isómeros, el número de átomos de carbono es un valor promedio, preferiblemente un número promedio, determinado, por ejemplo, mediante la determinación del peso molecular promedio de dicho monómero, por ejemplo por cromatografía de permeación en gel (GPC).

En una realización de la presente invención, se seleccionan al menos dos comonómeros diferentes de dos de los diferentes grupos de comonómeros (compuestos aromáticos de vinilo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, y α-olefinas).

En una realización de la presente invención, se seleccionan al menos tres comonómeros diferentes de al menos dos de los diferentes grupos de comonómeros (compuestos aromáticos de vinilo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, y α-olefinas).

El procedimiento de polimerización de la invención puede seleccionarse de diversas formas de realización de los procedimientos de polimerización en emulsión, por ejemplo, un procedimiento por lotes (discontinuo) o procedimientos semicontinuos o totalmente continuos, tales como los procedimientos de alimentación.

Los procedimientos de siembra también son adecuados. Por medio de un procedimiento de siembra, se pueden producir particularmente bien copolímeros de acuerdo con la invención que tienen una distribución de diámetro de partícula particularmente fácilmente reproducible.

Por lo general, la polimerización se lleva a cabo usando al menos un iniciador. En una realización de la presente invención, la (co)polimerización se inicia mediante un iniciador seleccionado a partir de peróxidos o sistemas que contienen al menos un peróxido, tal como iniciadores redox que contienen al menos un peróxido. Ejemplos de peróxidos adecuados son peroxodisulfatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio o peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctanoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de di-tert-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo, peroxi-2-etilhexanoato de tert-butil y peroxidicarbamato de diisopropilo. También son adecuados compuestos azo, tales como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo, diclorhidrato de azobis(2-amidopropano) y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).

Iniciadores redox son igualmente adecuados, por ejemplo que comprenden peróxidos y un compuesto de azufre que puede ser oxidado. Ejemplos son combinaciones de al menos un compuesto de Fe (II) tal como $FeSO_4$ y al menos un peróxido tal como H_2O_2. Otros ejemplos son combinaciones de $Na_2S_2O_8$ y $Na_2S_2O_5$, combinaciones de $Na_2S_2O_8$ y $Na_2S_2O_3$, combinaciones de hidroperóxidos orgánicos y $Na_2S_2O_3$, y combinaciones de aminas terciarias y peróxido de dibenzoilo. Sistemas que comprenden bisulfito de acetona y peróxido orgánico, tales como terc-C_4H_9-OOH, $Na_2S_2O_5$ (bisulfito de sodio) y peróxido orgánico, tal como terc-C_4H_9-OOH o HO-CH_2SO_2Na, y peróxido orgánico, tal como terc-C_4H_9-OOH son muy particularmente preferidos. Sistemas tales como, por ejemplo, ácido ascórbico/H_2O_2, también son particularmente preferidos.

En una realización de la presente invención, pueden escogerse temperaturas en el intervalo de 20 a 105° C, preferiblemente de 50 a 85° C, más preferiblemente al menos 65° C como la temperatura de polimerización. La temperatura más favorable escogida depende de las características de descomposición del iniciador o de los iniciadores utilizados.

Las condiciones de presión no son generalmente críticas y, por ejemplo, son adecuadas presiones en el intervalo desde presión atmosférica hasta 10 bar.

Se pueden añadir otros aditivos que son habituales en la polimerización en emulsión, por ejemplo, glicoles, polietilenglicoles, coloides protectores y tampones/reguladores del pH, a la mezcla de reacción del procedimiento de polimerización de la invención.

En una realización de la presente invención, se puede seleccionar una duración en el intervalo de 30 minutos a 12 horas, preferiblemente de 2 a 5 horas, como la duración del procedimiento de polimerización de la invención.

Después de la (co)polimerización real, es posible efectuar la desodorización, por ejemplo mediante la adición de un iniciador que sea idéntico a o diferente del iniciador utilizado en el procedimiento real de polimerización de la invención.

En una realización de la presente invención, la (co)polimerización tiene lugar de forma sustancialmente completa. En tales realizaciones, la composición de (co)polímeros elaborada de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención no se diferencia considerablemente de la composición de los comonómeros.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante un procedimiento de una sola etapa. En el contexto de la presente invención, un procedimiento de una sola etapa se debe entender que significa, por ejemplo, procedimientos por lotes y procedimientos de alimentación en los que se puede tomar inicialmente una proporción de los (co)monómeros y añadir proporciones de los (co)monómeros durante la (co)polimerización (alimentación), permaneciendo sustancialmente constante la composición de la alimentación con respecto a los (co)monómeros durante la (co)polimerización.

Los (co)polímeros de acuerdo con la invención que se preparan por el procedimiento de acuerdo con la invención por lo general se obtienen en la forma de dispersiones acuosas, a partir de las cuales se pueden aislar los respectivos (co)polímeros por métodos ya conocidos, tales como, por ejemplo, evaporación del agua.

En una realización de la presente invención, el diámetro promedio (promedio en número) de partículas sólidas en las dispersiones acuosas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención está en el intervalo de 20 a 500 nm, preferiblemente de hasta 200 nm, determinado, por ejemplo, por dispersión cuasielástica de luz (QELS). Se describen métodos adecuados de medición, por ejemplo, en ISO13321 y comienzan a partir de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención que se diluyen en gran medida con agua y tienen un contenido de sólidos de 0,005% en peso o menor.

En una realización de la presente invención, las dispersiones obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención tienen un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 60% en peso, preferiblemente de

20 a 50% en peso, particularmente preferiblemente de 25 a 45% en peso.

En una realización especial de la presente invención, las dispersiones obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención tienen un valor de pH en el intervalo de 2 a 9.

En una realización especial de la presente invención, las dispersiones obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención tienen un valor de pH en el intervalo de 2 a 6, preferiblemente en el intervalo 3 a 4. Son preferiblemente dispersiones que contienen (co)polímero no neutralizado.

En otra forma de realización especial de la presente invención, las dispersiones obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención tienen un valor de pH en el intervalo de 6 a 9, preferiblemente en el intervalo de 6,5 a 8. Son preferiblemente dispersiones que contienen (co)polímero parcial o totalmente neutralizado.

En el procedimiento de polimerización de la invención se utiliza una mezcla de tensioactivos, comprendiendo dicha mezcla

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), caracterizado porque el alcanol (a) tiene de 6 a 12, preferiblemente de 9 a 11 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y

(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), caracterizado porque el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o

(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), caracterizado porque el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}.

En realizaciones en las que se usan dos o más alcanoles tales como alcanol y (a) dicho alcanol (a) que tiene 10 átomos de carbono por molécula, se prefiere que dicha mezcla sea una mezcla de alcoholes de Guerbet C_{10}. En tales realizaciones, los componentes principales son una mezcla de 2-propilheptanol y 5-metil-2-propilhexanol. Preferiblemente, el alcanol (a) comprende al menos 90%, preferiblemente 95%, de tal mezcla.

Dicha mezcla de tensioactivos puede comprender al menos un producto de alcoxilación (A) y al menos un producto de alcoxilación (B), pero no un producto de alcoxilación (C). En otra realización, dicha mezcla de tensioactivos puede comprender al menos un producto de alcoxilación (A) y al menos un producto de alcoxilación (C), pero no un producto de alcoxilación (B). En otra realización, dicha mezcla de tensioactivos puede comprender al menos un producto de alcoxilación (A) y al menos un producto de alcoxilación (B) y al menos un producto de alcoxilación (C).

El producto de alcoxilación (A) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

El producto de alcoxilación (B) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

El producto de alcoxilación (C) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

Las unidades de óxido de alquileno en los productos de alcoxilación (A), (B) y/o (C) se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, por ejemplo, -CH_2CH_2-O- (óxido de etileno o OE), -$CH_2CH(CH_3)$O- (óxido de propileno o OP), -$CH_2CH(C_2H_5)$O- (óxido de 1,2-butileno o BuO), -$(CH_2)_3$-O-, -$(CH_2)_4$-O-, -$CH_2CH(n\text{-}C_3H_7)$-O-, -$CH_2CH(n\text{-}C_4H_9)$-O-, siendo preferidos OE, OP y BuO, dando más preferencia a unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno y dando aún más preferencia a unidades de óxido de etileno. Las unidades de óxido de alquileno de productos de alcoxilación pueden ser idénticas o diferentes dentro de cada producto de alcoxilación.

En una realización de la presente invención, en el producto de alcoxilación (A) y/o el producto de alcoxilación (B) y/o el producto de alcoxilación (C) la fracción de unidades de óxido de etileno con respecto al número total de unidades de óxido de alquileno para el producto particular de alcoxilación es de al menos 0,5.

En el caso en el que producto de alcoxilación (A), el producto de alcoxilación (B) o el producto de alcoxilación (C) porte dos o más unidades diferentes de óxido de alquileno, es posible disponer las unidades de óxido de alquileno en una distribución al azar o en bloque.

El grado de ramificación de los alcanoles (a), (b), y (c) se define como sigue:

> El grado de ramificación de un alcohol surge de las ramificaciones de la cadena principal de carbono. Para cada molécula de alcohol, se define como el número de átomos de carbono que están enlazados a tres átomos de carbono adicionales, más dos veces el número de átomos de carbono que están enlazados a cuatro átomos de carbono adicionales. El grado promedio de ramificación de una mezcla de alcoholes surge de la suma de todos los grados de ramificación de las moléculas individuales dividido por el número de moléculas individuales. El grado de ramificación se determina, por ejemplo, por medio de métodos de RMN. Esto puede llevarse a cabo mediante el análisis de la cadena principal de carbono con los métodos de acoplamiento adecuados (COSY, DEPT, INADEQUATE), seguido por una cuantificación a través de RMN ^{13}C con reactivos de relajación. Sin embargo, también son posibles otros métodos de RMN o métodos de GC-MS.

En una realización de la presente invención, el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,0. Más preferiblemente, el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación en el intervalo de 1 a 1,5.

En una realización de la presente invención, el alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 2, preferiblemente 2,2 a 4.

En una realización de la presente invención, al menos un alcanol (c) tiene 12 a 18 átomos de carbono por molécula.

En una realización especial de la presente invención, el producto de alcoxilación (A) se selecciona de productos de alcoxilación de una mezcla de alcoholes de alquilo C_{10} de la fórmula general (I)

$$C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH \qquad (I)$$

en la que
el grupo C_3H_7 es preferiblemente n-propilo,
y que es una mezcla que comprende productos de alcoxilación (A1) y (A2), en donde en los productos de alcoxilación (A1), C_5H_{11} tiene el significado n-C_5H_{11}, y
en los productos de alcoxilación (A2), C_5H_{11} tiene el significado $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$.

Preferiblemente, en las realizaciones anteriores, los productos de alcoxilación, (A1) y (A2), se encuentran en una relación de 99: un total de 1, preferiblemente de 7 hasta un total de 3.

Además de los productos de alcoxilación de alcanoles (a) es igualmente posible que estén presentes productos de alcoxilación con base en alcoholes con al menos un doble enlace C-C etilénico, en lo sucesivo también denominado como "alcohol olefínico", en el que el grupo OH está unido a un carbono hibridado sp^3. En tal caso, dichos alcoholes olefínicos pueden tener el mismo número de átomos de carbono que el alcanol correspondiente (a). Sin embargo, se prefiere si los alcoholes olefínicos que están presentes tengan su fracción en peso, con base en el peso total de la mezcla de tensioactivos, por debajo de 10% en peso, preferiblemente menor al 5% en peso.

En una realización de la presente invención, las mezclas de tensioactivos pueden contener alcanol (a), alcanol (b) y/o alcanol (c) como una impureza, siento también dicha impureza denominada como alcoholes residuales. En una realización preferida, las mezclas de tensioactivos contienen en el intervalo de 100 ppm a 1% en peso de alcoholes residuales. En otras formas de realización preferidas, la mezcla de tensioactivos no contiene cantidades detectables de alcoholes residuales.

En una realización de la presente invención, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y del producto de alcoxilación (B) en las mezclas de tensioactivos son idénticos. En otra realización, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y del producto de alcoxilación (B) en las mezclas de tensioactivos son diferentes.

En una realización de la presente invención, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y del producto de alcoxilación (C) en las mezclas de tensioactivos son idénticos. En otra realización, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y del producto de alcoxilación (C) en las mezclas de tensioactivos son diferentes.

En una realización de la presente invención, una mezcla de tensioactivos utilizada en la polimerización de la invención puede comprender productos de alcoxilación de alcanol (a), alcanol (b) o alcanol (c) con un grado de alcoxilación menor a 35, en lo sucesivo también denominados como productos de bajo grado de alcoxilación. Sin

embargo, la cantidad (en peso) de productos de bajo grado de alcoxilación es menor que la cantidad (en peso) del respectivo producto de alcoxilación (A), del respectivo producto de alcoxilación (B) y del respectivo producto de alcoxilación (C), si es aplicable.

En tales formas de realización en las que una mezcla de tensioactivos utilizada en la polimerización de la invención contiene productos de bajo grado de alcoxilación, se prefiere que la cantidad de tales productos de bajo grado de alcoxilación estén presentes en cantidades de 0,1 a 35% en peso, preferiblemente de 1 a un máximo de 25%, con base en el total del respectivo producto de alcoxilación (A), del respectivo producto alcoxilación (B) y del respectivo producto de alcoxilación (C), si es aplicable.

En una realización de la presente invención, una mezcla de tensioactivos usada en la polimerización de la invención puede comprender productos de homopolimerización del óxido de alquileno usado o de al menos uno de los óxidos de alquileno utilizados, respectivamente. Por ejemplo, en realizaciones el producto de alcoxilación (A), el producto de alcoxilación (B) y/o el producto de alcoxilación (C) es/son seleccionados a partir de etoxilatos, puede estar presente óxido de polietileno, por ejemplo al menos 0,1% en peso, con base en la cantidad total de mezcla de tensioactivos. Se prefiere que la cantidad total de los productos de homopolimerización de alcóxido no exceda del 5% en peso, preferiblemente no exceda del 3% en peso, con base en la cantidad total de mezcla de tensioactivos.

En una realización de la presente invención, una mezcla de tensioactivos utilizados en la polimerización de la invención comprende en el intervalo de 1 a 99% en peso de producto de alcoxilación (A), preferiblemente de 95 a 25% en peso, más preferiblemente de 90 a 50% en peso, y aún más preferiblemente de 80 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 70 a 51% en peso del producto de alcoxilación (A), y
99 a 1% en peso ya sea del producto de alcoxilación (B) o del producto de alcoxilación (C), preferiblemente de 5 a 75% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 49% en peso ya sea del producto de alcoxilación (B) o del producto de alcoxilación (C).

En una realización de la presente invención, la mezcla de tensioactivos utilizada en la polimerización de la invención comprende en el intervalo de 1 a 99% en peso del producto de alcoxilación (A), preferiblemente de 95 a 25% en peso, más preferiblemente de 90 a 50% en peso, y aún más preferiblemente de 80 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 70 a 51% en peso del producto de alcoxilación (A), y
99 a 1% en peso de producto de alcoxilación (B) y del producto de alcoxilación (C) en total, preferiblemente de 5 a 75% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 49% en peso del producto de alcoxilación (B) y del producto de alcoxilación (C) en total.

En realizaciones en las que se emplean tanto el producto de alcoxilación (B) como el producto de alcoxilación (C), la relación en peso del producto de alcoxilación (B) y el producto de alcoxilación (C) puede estar en el intervalo de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 3:1 a 1:3.

En una realización de la presente invención, la mezcla de tensioactivos descrita anteriormente se diluye con agua antes de ser añadida a la polimerización en emulsión.

En una realización de la presente invención, los (co)monómeros se añaden a un recipiente que contiene agua y al menos un tensioactivo, preferiblemente la mezcla de tensioactivos descrita anteriormente, opcionalmente en combinación con uno o más tensioactivos adicionales. Se hará mezcla, preferiblemente agitación. Mediante agitación, los (co)monómeros se distribuirán en forma de gotitas y la mezcla de tensioactivos como micelas. En una realización, el diámetro promedio de las gotitas está en el intervalo de 1 a 10 µm. En una segunda realización, el diámetro promedio de las gotitas está en el intervalo de 0,1 a 0,2 µm. En una realización adicional, el diámetro promedio de las gotitas está en el intervalo de 0,0005 a 0,1 µm. A continuación, se añade iniciador.

Mediante la realización del procedimiento de polimerización de la invención, se pueden obtener (co)polímeros con excelente morfología. Debido a que no se produce gelificación de la mezcla de tensioactivos de la invención tras la dilución con agua, se puede llevar a cabo el procedimiento de polimerización de la invención (c) sin tener que remover la fase de gel. Por lo tanto se puede realizar el procedimiento de polimerización de la invención con un mayor rendimiento. Además, se ha encontrado que las propiedades de las dispersiones poliméricas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de polimerización de la invención son excelentes, tal como el tamaño de partícula pequeño, excelentes propiedades de película, y baja sensibilidad al agua.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de una mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), caracterizado porque el alcanol (a) tiene 6 a 12 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y

(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), caracterizado porque el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o

(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), caracterizado porque el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}

como tensioactivo en una polimerización en emulsión. Se han descrito más arriba métodos de tal uso.

Un aspecto adicional de la presente invención es una mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), caracterizado porque el alcanol (a) tiene de 6 a 12 de carbono, preferiblemente de 9 a 11 átomos por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula de producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y

(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), caracterizado porque el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o

(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), preferiblemente alcohol alquílico C_{12}-C_{18}, caracterizado porque el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula de producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}.

Con respecto a las mezclas de tensioactivos de la invención, los números enteros y los términos son como se definieron anteriormente.

El producto de alcoxilación (A) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

El producto de alcoxilación (B) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

El producto de alcoxilación (C) tiene un número promedio en el intervalo de 35 a 55, preferiblemente de 40 a 50 unidades de óxido de alquileno por molécula (M_n), determinado como el índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240.

Las unidades de óxido de alquileno de productos de alcoxilación pueden ser idénticos o diferentes dentro de cada producto de alcoxilación en la mezcla de tensioactivos de la invención. Preferiblemente, son idénticos.

En una realización de la presente invención, en el producto de alcoxilación (A) y/o el producto de alcoxilación (B) y/o el producto de alcoxilación (C) la fracción de unidades de óxido de etileno con respecto al número total de unidades de óxido de alquileno para el producto particular de alcoxilación es de al menos 0,5.

En el caso en el que el producto de alcoxilación (A), el producto de alcoxilación (B) o el producto de alcoxilación (C) porten dos o más unidades de óxido de alquileno, es posible disponer las unidades de óxido de alquileno en una distribución al azar o en bloque.

En una realización de la presente invención, el alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 2, preferiblemente de 2,2 a 4,0.

En una realización de la presente invención, las unidades de óxido de alquileno en (A) y (B) o (C) se seleccionan independientemente del grupo que consiste de unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno.

En una realización de la presente invención, para el producto de alcoxilación (A) y/o el producto de alcoxilación (B) o (C), respectivamente, la fracción de unidades de óxido de etileno con respecto al número total de unidades de óxido de alquileno para el producto particular de alcoxilación es de al menos 0,5.

En una realización de la presente invención, mezclas de tensioactivos de la invención pueden contener los

alcoholes residuales respectivos. En una realización preferida, mezclas de tensioactivos de la invención sólo contienen muy poco, por ejemplo, en el intervalo de 100 ppm a 1% en peso de alcoholes residuales. En otras formas de realización preferidas, la mezcla de tensioactivos no contiene cantidades detectables de alcoholes residuales.

En una realización de la presente invención, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y el producto de alcoxilación (B) en las mezclas de tensioactivos son idénticos. En otra realización, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y el producto de alcoxilación (B) en las mezclas de tensioactivos son diferentes.

En una realización de la presente invención, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y el producto de alcoxilación (C) en las mezclas de tensioactivos son idénticos. En otra realización, el grado promedio de alcoxilación del producto de alcoxilación (A) y el producto de alcoxilación (C) en las mezclas de tensioactivos son diferentes.

En una realización de la presente invención, mezclas de tensioactivos de la invención pueden comprender productos de alcoxilación de alcanol (a), alcanol (b) o alcanol (c) con un grado de alcoxilación menor que 35. Sin embargo, la cantidad (en peso) de productos de alcoxilación de alcanol (a), alcanol (b) o alcanol (c) con un grado de alcoxilación menor a 35 es menor que la cantidad (en peso) del respectivo producto de alcoxilación (A), del respectivo productos de alcoxilación (B) y del respectivo producto de alcoxilación (C), si es aplicable.

En una realización de la presente invención, mezclas de tensioactivos de la invención comprenden en el intervalo de 1 a 99% en peso del producto de alcoxilación (A), preferiblemente de 95 a 25% en peso, más preferiblemente de 90 a 50% en peso, y aún más preferiblemente de 80 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 70 a 51% en peso del producto de alcoxilación (A), y 99 a 1% en peso ya sea del producto de alcoxilación (B) o del producto de alcoxilación (C), preferiblemente de 5 a 75% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 49% en peso ya sea del producto de alcoxilación (B) o del producto de alcoxilación (C).

En una realización de la presente invención, mezclas de tensioactivos de la invención comprenden en el intervalo de 1 a 99% en peso del producto de alcoxilación (A), preferiblemente de 95 a 25% en peso, más preferiblemente de 90 a 50% en peso, y aún más preferiblemente de 80 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 70 a 51% en peso del producto de alcoxilación (A), y 99 a 1% en peso del producto de alcoxilación (B) y del producto de alcoxilación (C) en total, preferiblemente de 5 a 75 % en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 49% en peso del producto de alcoxilación (B) y del producto de alcoxilación (C) en total.

En realizaciones en las que se emplean tanto el producto de alcoxilación (B) como el producto de alcoxilación (C), la relación en peso del producto de alcoxilación (B) y el producto de alcoxilación (C) puede estar en el intervalo de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 3:1 a 1:3.

En una realización de la presente invención, mezclas de tensioactivos de la invención pueden comprender productos de bajo grado de alcoxilación. Sin embargo, la cantidad (en peso) de productos de bajo grado de alcoxilación es menor que la cantidad (en peso) del respectivo producto de alcoxilación (A), del respectivo producto de alcoxilación (B) y del respectivo producto de alcoxilación (C), si es aplicable.

En tales realizaciones en las que las mezclas utilizadas de tensioactivos de acuerdo con la invención contienen productos de bajo grado de alcoxilación, se prefiere que la cantidad de tales productos de bajo grado de alcoxilación están presentes en cantidades de 0,1 a 35% en peso, preferiblemente de 1 hasta un máximo de 25%, con base en el total del respectivo producto de alcoxilación (A), del respectivo producto de alcoxilación (B) y del respectivo producto de alcoxilación (C), si es aplicable.

Las mezclas de tensioactivos de acuerdo con la invención son particularmente útiles como tensioactivos en los procedimientos de polimerización en emulsión, pero también se pueden utilizar en formulaciones para limpieza de superficies duras, como componente en detergentes para lavandería, en formulaciones cosméticas, farmacéuticas y de protección de cultivos, en pinturas, composiciones de revestimiento, adhesivos, en composiciones desengrasantes de cuero, para la industria textil, tales como - pero no limitado a - procesamiento de fibras, en procesamiento de metales, industria alimentaria, tratamiento de aguas, industria del papel, fermentación o en el procesamiento de minerales.

Un aspecto adicional de la presente invención es un método para la fabricación de mezclas de tensioactivos de la invención, en resumen el método de la invención. El método de la invención comprende la etapa de mezclar al menos un alcanol (a) con al menos un alcanol (b) o al menos un alcanol (c) y la alcoxilación de la mezcla así obtenida, opcionalmente en presencia de un catalizador.

En una realización de la presente invención, el método de la invención se lleva a cabo en presencia de KOH, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 1% en peso, con base en la cantidad total de las cantidades totales de

alcanoles (a), (b) o (c) que van a ser alcoxilados, o - en formas de realización en la que dichos alcanoles son para ser alcoxilados separadamente - con base en el alcanol correspondiente (a), (b) o (c) que van a ser alcoxilados.

La síntesis de alcanoles (a), alcanoles (b) y alcanoles (c) es conocida en la técnica.

Una catálisis ácida de la reacción de adición es también posible. Además de ácidos de Bronsted, también son adecuados ácidos de Lewis, tales como, por ejemplo, eterato de $AlCl_3$ o de BF_3, BF_3, $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $SbCl_5 \cdot 2\ H_2O$ e hidrotalcita.

En una realización de la presente invención, el método de la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un compuesto de cianuro de metal doble (DMC) como catalizador.

Los compuestos de cianuro de metal doble generalmente comprenden al menos dos metales diferentes, al menos uno de ellos es seleccionado a partir de metales de transición y el otro es seleccionado entre metales de transición y metales alcalinotérreos, y contraiones de cianuro. Los catalizadores particularmente adecuados para la alcoxilación son los compuestos de cianuro de doble metal que contienen zinc, cobalto o hierro o dos de los mismos. El azul Berlín, por ejemplo, es particularmente adecuado.

Se da preferencia al uso de compuestos cristalinos de DMC. En una realización preferida, un compuesto cristalino de DMC del tipo Zn-Co, que comprende acetato de zinc como componente adicional de sal metálica se utiliza como catalizador. Tales compuestos cristalizan en estructura monoclínica y tienen un estado habitual en forma de plaquetas. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/74845 y en el documento WO 01/64772.

Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados como catalizador se describen en el documento WO 2003/091192.

Los compuestos de cianuro de metal doble se pueden utilizar como polvo, pasta o suspensión o moldearse para dar un cuerpo moldeado, se introducen en las molduras, espumas o similares o se aplican a molduras, espumas o similares.

La concentración de catalizador utilizada para el método de la invención, con base en la estructura de cantidad final, es típicamente menor que 2000 ppm (es decir mg de catalizador por kg de producto), preferiblemente menos de 1.000 ppm, en particular menos de 500 ppm, particularmente preferiblemente menos de 100 ppm, por ejemplo menos de 50 ppm o 35 ppm, particularmente preferiblemente menos de 25 ppm; ppm se hace referencia a las ppm (partes por millón) en masa de la cantidad total de alcanoles (a), (b) o (c) que van a ser alcoxilados, o - en formas de realización en la que dichos alcanoles van a ser alcoxilados separadamente - con base en el respectivo alcanol (a), (b) o (c) que se va a ser alcoxilado.

En una realización de la presente invención, el método de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 90 a 240° C, preferiblemente de 120 a 180° C, en un recipiente cerrado.

En el contexto de la presente invención, el óxido de etileno o el óxido de alquileno de fórmula general (V) o una mezcla de diferentes óxidos de alquileno de la fórmula general (V) o una mezcla de óxido de etileno y óxido de alquileno de fórmula general (V) puede también, en general, ser denominados como "óxido(s) de alquileno".

En una realización de la presente invención, el óxido(s) de alquileno se introduce(n) en una mezcla de alcanoles (a), (b) o (c) para ser alcoxilados, o - en formas de realización en las cuales dichos alcanoles van a ser alcoxilados separadamente - en un solo alcanol respectivo (a), (b) o (c) que va a ser alcoxilado - y catalizador, por ejemplo álcali o ácido de Lewis o el catalizador de DMC - bajo la presión de vapor del óxido de alquileno o la mezcla respectiva de óxidos de alquileno imperante a la temperatura de reacción seleccionada. El(Los) óxido(s) de alquileno puede(n) ser introducido(s) en forma pura o, en forma alternativa, ser diluido(s) hasta aproximadamente 30 a 60% en volumen con un gas inerte tal como un gas raro o nitrógeno. Esto proporciona seguridad adicional contra la poliadición tipo explosión del óxido de alquileno.

En el caso de introducir varios óxidos de alquileno, se formarán cadenas de poliéter en las que se distribuyen las diferentes unidades de óxido de alquileno prácticamente de forma aleatoria en los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II). Las variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter pueden surgir debido a las diferentes velocidades de reacción de los óxidos de alquileno. Se pueden lograr también arbitrariamente variaciones en la distribución de las unidades a lo largo de la cadena de poliéter mediante la introducción continua de una mezcla de óxido de alquileno de composición controlada por programa. En caso de que reaccionen posteriormente diferentes óxidos de alquileno, entonces se obtienen cadenas de poliéter con una distribución de tipo bloque de las unidades de óxido de alquileno.

Se pueden obtener mezclas preferidas de tensioactivos de la invención por reacción de alcanoles (a), (b) o (c), o en realizaciones en las que dichos alcanoles van a ser alcoxilados por separado - el alcanol correspondiente (a), (b) o

(c) en primer lugar con óxido de propileno y luego con óxido de etileno bajo las condiciones indicadas anteriormente.

Las mezclas preferidas de la invención se pueden obtener por reacción de alcanoles (a), (b) o (c), o - en formas de realización en las cuales dichos alcanoles van a ser alcoxilados por separado - el alcanol correspondiente (a), (b) o (c) solamente con óxido de etileno.

En una realización de la presente invención, el método de la invención se lleva a cabo sin un diluyente.

En una realización de la presente invención, el método de la invención puede llevarse a cabo utilizando un disolvente. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, N,N-dimetil formamida, tolueno, o-xileno, m-xileno y p-xileno.

En muchas realizaciones, la conversión con óxido(s) de alquileno es incompleta con respecto a óxido(s) de alquileno. En una realización de la presente invención, el(los) óxido(s) de alquileno se hace(n) reaccionar en un exceso molar de al menos 1,5 · n, con referencia al total de alcanoles (a), (b) o (c), o - en formas de realización en las que dichos alcanoles van a ser alcoxilados por separado - el alcanol correspondiente (a), (b) o (c).

En una realización de la presente invención, el método de la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un cianuro de doble metal seleccionado a partir de compuestos de acuerdo con la fórmula general (II)

$$M^1_a[M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot f\, M^1_g X_m \cdot h(H_2O) \cdot eL \cdot kP \qquad (II),$$

en la que los números enteros se definen como sigue:

M^1 es al menos un ión metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}, Al^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Sr^{2+}, W^{4+}, W^{6+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, V^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Eu^{3+}, Ti^{3+}, Ti^{4+}, Ag^{+}, Rh^{2+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+},

M^2 es al menos un ión metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ir^{3+},

y de una forma en que M^1 y M^2 no son idénticos,

A y X, independientemente uno del otro, son aniones seleccionados del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,

L es un ligando escogido de entre el grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,

k es un número entero mayor que o igual a cero, y k puede ser el número entero o una fracción.

P es un aditivo orgánico,

a, b, c, d, g y n se eligen de manera que se garantice la neutralidad eléctrica del compuesto (II), donde c puede ser 0,

e es el número de moléculas de ligando, una fracción o un número entero mayor que cero, o cero,

f y h, independientemente entre sí, son fracciones o números enteros mayores que cero, o cero.

En una realización, se selecciona el aditivo orgánico P de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán de polialquilenglicol, éteres de glicidilo de polialquilenglicol, poliacrilamida, poli(ácido acrilamida-co-acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrilamida-co-maleico), poliacrilonitrilo, acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, polivinil metil éter, polivinil etil éter, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli-N-vinilpirrolidona, poli(ácido N-vinilpirrolidona-co-acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos iónicos de superficie activa y de interfaz activa, ácidos biliares o sales de los mismos, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos y glicósidos.

Los compuestos de cianuro de metal doble pueden ser cristalinos o amorfos. Cuando k es cero, se prefieren los compuestos cristalinos de cianuro de metal doble. Cuando k es mayor que cero, también se prefieren los catalizadores cristalinos, parcialmente cristalinos y sustancialmente amorfos.

Hay varias realizaciones preferidas de los catalizadores modificados. Una realización preferida comprende catalizadores de la fórmula (II) en la que k es mayor que cero. El catalizador preferido comprende entonces al menos un compuesto de cianuro de metal doble, al menos un ligando orgánico y al menos un aditivo orgánico P.

En otra realización preferida del método de la invención, k es cero, opcionalmente e también es cero y X es exclusivamente un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato y propionato. En esta realización, se da preferencia a catalizadores cristalinos de cianuro de metal doble. Otras realizaciones preferidas son catalizadores de cianuro de metal doble como se describe en el documento WO 00/74845, que son cristalinos y del tipo plaquetas.

En otra realización preferida de los catalizadores, f, e y k no son iguales a cero. Tales formas de realización se refieren a catalizadores de cianuro de metal doble que contienen L, preferiblemente en cantidades de 0,5 a 30% en peso con base en la cantidad total de catalizador, y un aditivo orgánico P (generalmente en cantidades de 5 a 80% en peso), como se describe en el documento WO 98/06312. Tales catalizadores se pueden preparar bien sea con agitación vigorosa (24.000 rpm utilizando un agitador Turrax) o con agitación, como se describe en el documento US 5.158.922.

En una realización del método de la invención, los compuestos de cianuro de metal doble se pueden preparar combinando una solución de una sal metálica con una solución de cianometalato, que puede contener opcionalmente tanto un ligando L como también un aditivo orgánico P. A continuación, se añaden el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En una realización preferida de la preparación del catalizador, se prepara primero un compuesto de cianuro de metal doble inactivo, y este se convierte luego en su fase activa mediante recristalización, como se describe en el documento WO 01/64772.

Los compuestos de DMC adecuados como catalizadores pueden, en principio, ser preparados por todos los medios conocidos para el experto en la técnica. Por ejemplo, los compuestos de DMC se pueden preparar por un método de humedad incipiente de precipitación directa, mediante la preparación de una fase precursora y posterior recristalización.

Los alcoxilatos así obtenidos se pueden usar sin purificación adicional para el procedimiento de polimerización de la invención. En otras formas de realización, se puede filtrar la mezcla de reacción, por ejemplo, sobre el material de filtro de celulosa, o desgasificarla a presión reducida. En tales casos, presión reducida puede significar, por ejemplo, de 10 a 50 mbar a una temperatura en el intervalo de 30 a 100° C.

Mediante la realización de método de la invención, se pueden obtener mezclas de tensioactivos de la invención con excelentes rendimientos.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante ejemplos.

Observaciones generales:

Los porcentajes son en % en peso a menos que se establezca específicamente lo contrario
Se usó el siguiente catalizador: KOH
rpm: revoluciones por minuto.

Se midió el tamaño de partícula usando un analizador de tamaños de partícula de difracción láser Beckmann-Coulter LS 13320. El contenido de sólidos se determinó utilizando un analizador halógeno de humedad Mettler Toledo mediante el secado de una alícuota de la dispersión a 200° C hasta que se alcanzó un peso constante.

Se determinaron las propiedades de la película fundiendo una película sobre un sustrato de vidrio utilizando un bastidor aplicador de 70 micrómetros y secándola más de 16 horas a temperatura ambiente. Se evaluó la calidad visualmente utilizando una escala de 1-6, siendo 1 el mejor y siendo 6 el peor para las partículas y describiendo el aspecto en forma verbal (por ejemplo turbio, claro, grietas, etc.).

Se determinó la estabilidad del electrolito mediante la adición de dos gotas de la emulsión a aprox. 5 ml de una solución de cloruro de calcio a diferentes concentraciones (1,0 mol/l, 0,1 mol/l, 0,01 mol/l y 0,001 mol/l). Si la emulsión se coagula a una cierta concentración de cloruro de calcio se considera inestable, o bien estable a dicha concentración. Para determinar la absorción de agua, se colocaron aprox. 5 g de la dispersión de polímero en un plato de aluminio (por ejemplo, un plato de aluminio VWR con lengüeta de 57 mm) y se secó durante 24 horas a 70° C. A continuación, se llenó el plato de aluminio con la película seca con agua y se dejó reposar durante 24 horas. Luego se decantó el agua y se retiraron gotas visibles de agua. Se determinó la absorción de agua restando el peso de la cápsula con la película polimérica antes de exponerla al agua a partir del peso del plato con película polimérica después de la exposición al agua.

I. Síntesis de mezclas de tensioactivos de la invención

I.1: Ejemplo comparativo 1

Se etoxiló una mezcla de los siguientes alcoholes:

(a.1): 2-n-propilheptanol (n-C_5H_{11}-CH(n-C_3H_7)-CH_2-OH) grado de ramificación: 1
(b.1): de una mezcla de alcanoles ramificados C_{13}, obtenida de acuerdo con el documento WO 01/36356, ejemplo 2, relación de (a 1.) con respecto a (b.1) 44: 56% en peso

Se cargó un autoclave de 2,5 litros con agitador de hélice, con 202,9 g (1,01 mol) de (b.1), 159,9 g de (a.1) (1,01 mol) y 4,17 g de una solución acuosa de KOH (45%). Se calentó la mezcla resultante con agitación (100 rpm) a 80° C, se redujo la presión a < 20 mbar y se separó el agua por destilación durante 30 min. Se fijó una presión de 2,0 bar con nitrógeno seco. A continuación, se redujo la presión a 0,25 bar. Se calentó la mezcla a 150° C, y se ajustó la presión de nitrógeno seco a 0,5 bar. Se añadió óxido de etileno (889,8 g, 20,2 mol) durante 4,6 horas mientras se agitaba a 400 rpm. La presión se elevó a 2,3 bar durante ese período.

Se agitó la mezcla de reacción durante otras 0,6 horas a 150° C. Después, se enfrió la mezcla a 100° C y se redujo la presión a 50 mbar. Se agitó la mezcla a 50 mbar durante 30 min. Después, se añadió nitrógeno seco y se ajustó así la presión a presión ambiente. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación, se neutralizó con 2,01 g de ácido acético glacial (100%).

Se obtuvo la mezcla comparativa C-(A.1)/(B.1): índice de hidroxilo de 91,2 (DIN 53240), valor de pH 6,5 (5%, EN 1262).

I.2: Ejemplo comparativo 2

Se cargó un autoclave de 2,5 litros con agitador de hélice, con 121,3 g (0,6 mol) de (b.1), 95,7 g de (a.1) (0,6 mol) y 4,27 g de una solución acuosa de KOH (45%). Se calentó la mezcla resultante con agitación (100 rpm) a 80° C, se redujo la presión a < 20 mbar y se separó el agua por destilación durante 30 min. Se fijó una presión de 2,0 bar con nitrógeno seco. A continuación, se redujo la presión a 0,25 bar. Se calentó la mezcla a 150° C, y se ajustó la presión de nitrógeno seco a 0,5 bar. Se añadió óxido de etileno (1.064,8 g, 24,2 mol) durante 5,5 horas mientras se agitaba a 400 rpm. La presión se elevó a 2,3 bar durante ese período.

Se agitó la mezcla de reacción durante otras 0,6 horas a 150° C. Después, se enfrió la mezcla a 100° C y se redujo la presión a 50 mbar. Se agitó la mezcla a 50 mbar durante 30 min. Después, se añadió nitrógeno seco y se ajustó así la presión a presión ambiente. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación, se neutralizó con 2,01 g de ácido acético glacial (100%).

Se obtuvo una mezcla comparativa C-(A.2)/(B.2): índice de hidroxilo de 54,9 (DIN 53240), valor de pH 6,2 (5%, EN 1262).

I.3: Ejemplo comparativo 3

Se cargó un autoclave de 2,5 litros con agitador de hélice, con 81,3 g (0,41 mol) de (b.1), 64,5 g de (a.1) (0,41 mol) y 4,12 g de una solución acuosa de KOH (45%). Se calentó la mezcla resultante con agitación (100 rpm) a 80° C, se redujo la presión a < 20 mbar y se separó el agua por destilación durante 30 min. Se fijó una presión de 2,0 bar con nitrógeno seco. A continuación, se redujo la presión a 0,25 bar. Se calentó la mezcla a 150° C, y se ajustó la presión de nitrógeno seco a 0,5 bar. Se añadió óxido de etileno (1.073,9 g, 24,4 mol) durante 5,6 horas mientras se agitaba a 400 rpm. La presión se elevó a 2,6 bar durante ese período.

Se agitó la mezcla de reacción durante otras 0,6 horas a 150° C. Después, se enfrió la mezcla a 100° C y se redujo la presión a 50 mbar. Se agitó la mezcla a 50 mbar durante 30 min. Después, se añadió nitrógeno seco y se ajustó así la presión a presión ambiente. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación, se neutralizó con 2,01 g de ácido acético glacial (100%).

Se obtuvo una mezcla comparativa C-(A.3)/(B.3): índice de hidroxilo de 38,8 (DIN 53240), valor de pH 7,6 (5%, EN 1262).

I.4: Ejemplo de la invención 4

Se cargó un autoclave de 2,5 litros con agitador de hélice, con 62,2 g (0,31 mol) de (b.1), 49,0 g de (a.1) (0,31 mol) y 4,01 g de una solución acuosa de KOH (45%). Se calentó la mezcla resultante con agitación (100 rpm) a 80° C, se redujo la presión a < 20 mbar y se separó el agua por destilación durante 30 min. Se fijó una presión de 2,0 bar con nitrógeno seco. A continuación, se redujo la presión a 0,25 bar. Se calentó la mezcla a 150° C, y se ajustó la presión de nitrógeno seco a 0,5 bar. Se añadió óxido de etileno (1.092,4 g, 24,8 mol) durante 6,5 horas mientras se agitaba a 400 rpm. La presión se elevó a 4,3 bar durante ese período.

Se agitó la mezcla de reacción durante otros 42 minutos a 150° C. Después, se enfrió la mezcla a 100° C y se redujo la presión a 50 mbar. Se agitó la mezcla a 50 mbar durante 30 min. Después, se añadió nitrógeno seco y se ajustó así la presión a presión ambiente. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación, se neutralizó con 2,0 g de ácido acético glacial (100%).

Se obtuvo una mezcla de la invención (A.4)/(B.4): índice de hidroxilo de 31,1 (DIN 53240), valor de pH 6,1 (5%, EN 1262).

Propiedades físicas de las mezclas de tensioactivos de la invención y mezclas de tensioactivos comparativos: Se determinó la viscosidad dinámica (mPa.s) de las mezclas de tensioactivos después de la dilución con agua desionizada de acuerdo con la tabla 1 y se midió con un viscosímetro Brookfield a 23° C de acuerdo con la norma EN 12092

Tabla 1: Se midió la viscosidad (mPa.s) de la mezcla de tensioactivos de la invención y mezclas de tensioactivos comparativos diluidas con agua desionizada, con un viscosímetro Brookfield a 23° C de acuerdo con la norma EN 12092:

	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
C-(A.1)/C-(B.1)	aprox. 46	295	42640	276	193
C-(A.2)/C-(B.2)	137	211	655	485	495
(C-(A.3)/C-(B.3)	81	259	645	925	669
(A.4)/(B.4)	185	363	803	1150	1412

Tabla 2: Se midió el punto de fluidez (°C) de la mezcla de tensioactivos de la invención y de mezclas de tensioactivos comparativos diluidas con agua desionizada de acuerdo con la tabla 2 de acuerdo con la norma DIN 51583

	60 %	70 %
C-(A.1)/C-(B.1)	-12	-42
C-(A.2)/C-(B.2)	-30	0
(C-(A.3)/C-(B.3)	-27	-10
(A.4)/(B.4)	-26	-6

II. Procedimiento de polimerización en emulsión de la invención

II.1 Polimerización en emulsión de estireno/acrilato

Equipo: recipiente de reacción de 1,7 litros equipado con agitador de ancla, que fue sumergido en un baño de agua para control de la temperatura, y recipientes de alimentación (agitados durante la premezcla de monómeros, no agitados durante la alimentación de iniciador) que se unieron a módulos de pesaje para el control preciso de la alimentación.
Sistema de comonómero: estireno (49% en peso), acrilato de n-butilo (49% en peso), ácido metacrílico (2% en peso)

Procedimiento:

Preparación de premezcla de comonómeros:

Se mezclaron estireno (308,7 g), acrilato de n-butilo (308,7 g), ácido metacrílico (12,6 g), agua desmineralizada (210 g), dodecil sulfato de sodio (1,9 g) y la mezcla de tensioactivos (A.4)/(B.4) (12,0 g) para producir la premezcla de comonómero que se introdujo en el recipiente de alimentación agitado.

Preparación de la solución de iniciador:

Se disolvió persulfato de sodio $Na_2S_2O_8$ (1,0 g) en agua desmineralizada (84 g) para producir la solución de iniciador que se carga en un recipiente de alimentación no agitado.

Se cargó el recipiente de reacción con una solución de persulfato de sodio (0,44 g) en agua desmineralizada (461,3 g). Se calentó la solución con agitación (100 rpm) a 60° C. A continuación, se añadieron 19,0 g de la premezcla de comonómero y se elevó la temperatura a 85° C. A una temperatura de 85° C, se inició simultáneamente la

alimentación de la premezcla de comonómero y la solución de iniciador. Se alimentó la premezcla comonómero durante un período de 2,0 horas, la solución de iniciador en un periodo de 2,5 horas. Después de que la disolución de iniciador había sido alimentada completamente, se agitó la reacción a 85° C durante otra hora y luego se enfrió la dispersión así obtenida a temperatura ambiente. Se ajustó el valor de pH en 9 con solución acuosa de amoníaco al 25% en peso.

Elaboración y análisis:

Se filtró la dispersión anterior sobre un filtro de 240 µm. Se enjuagó el residuo del filtro con agua, se secó y se pesó para obtener el contenido del coágulo.

Para llevar a cabo los ejemplos comparativos, se reemplazó la mezcla de tensioactivo no iónico (A.4)/(B.4) 1:1 en peso por la mezcla comparativa de la mezcla de tensioactivo no iónico (A.1)/C-(B.1), C-(A.2)/C-(B.2) o (C-(A.3)/ C-(B.3).

Tabla 3: Resultados de la polimerización

Mezcla de tensioactivos	Conversión [%]	Coágulo [%]	Diámetro de partícula [nm]	Absorción de agua [%]	Propiedades de la película	Estabilidad del electrolito
C-(A.1)/C-(B.1)	70,4	0.01	456	1,9	película rota	++
C-(A.2)/C-(B.2)	72,9	0.01	424	2,0	película rota	++
(C-(A.3)/C-(B.3)	96,9	0.04	259	2,0	3	++
(A.4)/(B.4)	100	0.02	118	1.2	2	++
Conversión: conversión total de comonómeros						

II.1 Polimerización en emulsión de una mezcla de comonómeros acrílico/metacrílico. Se lleva a cabo una polimerización en emulsión de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

Equipo: recipiente de reacción de 1,7 litros equipado con agitador de ancla, que se sumerge en un baño de agua para control de la temperatura. Los recipientes de alimentación (agitados para la premezcla de monómeros, no agitados durante la alimentación de iniciador) que se fijaron para pesar los módulos para el control exacto de la dosificación. El perfil de dosificación y de temperatura es controlado por ordenador y el ordenador puede registrar los perfiles de dosis y temperatura.

Sistema de monómeros: metacrilato de metilo (49,9% en peso), acrilato de n-butilo (48,8% en peso), ácido metacrílico (1,3% en peso)

Procedimiento:

Preparación de premezcla de comonómero:

Se cargó un recipiente de alimentación agitado con una mezcla de metacrilato de metilo (314,8 g), acrilato de n-butilo (307,4 g), ácido metacrílico (8,2 g), agua desmineralizada (210 g), dodecil sulfato de sodio (1,9 g) y se mezclaron una mezcla de tensioactivos (A.4)/(B.4) (12 g) para producir la premezcla de monómeros que se introdujo en el recipiente de alimentación.

Preparación de la solución de iniciador:

Se disolvió persulfato de sodio (1,01 g) en agua desmineralizada (84 g) para producir la solución del iniciador que se colocó en el recipiente de alimentación no agitado.

Se cargó el recipiente de reacción con una solución de persulfato de sodio (0,44 g) en agua desmineralizada (461,3 g). Se calentó la solución con agitación (100 rpm) a 60°C. A continuación, se añadieron 19,0 g de la premezcla de comonómero y se elevó la temperatura a 80°C. A una temperatura de 85°C, se comenzó simultáneamente la alimentación de la premezcla de comonómero y la solución del iniciador. Se alimentó la premezcla de comonómero durante un periodo de 2,0 horas, la solución del iniciador durante un periodo de 2,5 horas. Después de que la disolución del iniciador había sido alimentada completamente, se agitó la reacción a 80°C durante otra hora y luego se enfrió la dispersión así obtenida a temperatura ambiente. Se ajustó el valor de pH en 9 con solución acuosa amoniacal al 25% en peso.

Elaboración y análisis:

Se filtró la dispersión anterior sobre un filtro de 240 µm. Se enjuagó el residuo del filtro con agua, se secó y se pesó para obtener el contenido del coágulo.

Tabla 4: Resultados de la polimerización

Mezcla de tensioactivos	Conversión [%]	Coágulo [%]	Diámetro de partícula [nm]	Absorción de agua [%]	Propiedades de la película	Estabilidad del electrolito
C-(A.1)/C-(B.1)	100	0,01	519	2,8	3	++
C-(A.2)/C-(B.2)	100	0,01	469	2,1	3	++
(C-(A.3)/C-(B.3)	100	0,01	190	3,2	3	++
(A.4)/(B.4)	100	0,01	196	2,9	2	++
Conversión: conversión total de comonómeros						

Para llevar a cabo los ejemplos comparativos, se reemplazó la mezcla de tensioactivos no iónica (A.4)/(B.4) 1:1 en peso por la mezcla comparativa de la mezcla de tensioactivos no iónicos (A.1)/C-(B.1), C-(A.2)/C-(B.2) o (C-(A.3)/C-(B.3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización de al menos un monómero bajo condiciones de polimerización en emulsión, **caracterizado porque** los (co)monómeros se seleccionan a partir de compuestos aromáticos de vinilo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, ésteres de alquilo C_1-C_{10} de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono, 1,3-butadieno, y α-olefinas que portan en el intervalo de 10 a 250 átomos de carbono por molécula, en forma pura o como mezcla con isómeros,
y que utilizan una mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), **caracterizado porque** el alcanol (a) tiene de 6 a 12 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y
(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), **caracterizado porque** el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se selecciona de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o
(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), **caracterizado porque** el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 2.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las unidades de óxido de alquileno en (A) y (B) o (C) se seleccionan independientemente del grupo que consiste en unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la (co)polimerización se inicia mediante un iniciador seleccionado de peróxidos y sistemas que contienen al menos un peróxido.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el producto de alcoxilación (A) y/o el producto de alcoxilación (B) y/o el producto de alcoxilación (C) la fracción de unidades de óxido de etileno con respecto al número total de unidades de óxido de alquileno para el producto particular de alcoxilación es de al menos 0,5.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos un alcanol (A) tiene 9 a 11 átomos de carbono.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que al menos un alcanol (c) tiene de 12 a 18 átomos de carbono por molécula.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos un alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de 2,2 a 4.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la polimerización se realiza a una temperatura en el intervalo de 50 a 85° C.

10. Uso de una mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), **caracterizado porque** el alcanol (a) tiene de 8 a 12 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y
(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), **caracterizado porque** el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10},
o
(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), **caracterizado porque** el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}

como tensioactivo en una polimerización en emulsión.

11. Mezcla de tensioactivos que comprende

(A) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (a), **caracterizado porque** el alcanol (a) tiene de 8 a 12 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (A) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10} y el alcanol (a) tiene un grado promedio de ramificación de al menos 1; y
(B) un producto de alcoxilación de al menos un alcanol (b), **caracterizado porque** el alcanol (b) tiene de 13 a 19 átomos de carbono por molécula y el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (B) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}, o
(C) un producto de alcoxilación de al menos un alcohol alquílico C_{12}-C_{22} lineal (c), **caracterizado porque** el número promedio de unidades de óxido de alquileno por molécula en el producto de alcoxilación (C) asume un valor en el intervalo de 35 a 55, las unidades de óxido de alquileno se seleccionan de unidades de óxido de alquileno C_2-C_{10}.

12. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** el alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de por lo menos 2.

13. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, **caracterizada porque** las unidades de óxido de alquileno en (A) y (B) o (C) se seleccionan independientemente del grupo que consiste de unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno.

14. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en la que para el componente (A) y/o el componente (B) o (C), respectivamente, la fracción de unidades de óxido de etileno con respecto al número total de unidades de óxido de alquileno para el producto de alcoxilación en particular es de al menos 0,5.

15. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que al menos un alcanol (a) tiene 9 a 11 átomos de carbono.

16. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en la que al menos un alcanol (c) tiene de 12 a 18 carbonos átomos.

17. Mezcla de tensioactivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en la que al menos un alcanol (b) tiene un grado promedio de ramificación de 2,2 a 4.

18. Método de fabricación de una mezcla de tensioactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, que comprende la etapa de mezclar al menos un alcanol (a) con al menos un alcanol (b) o al menos un alcanol (c) y la alcoxilación de la mezcla obtenida, opcionalmente en presencia de un catalizador.