

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 798**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2011 PCT/US2011/028601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11116049**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2011 E 11756898 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2547701**

54 Título: **Tensioactivo polimérico**

30 Prioridad:

17.03.2010 US 282689 P

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

07.11.2018

73 Titular/es:

**CRODA, INC. (100.0%)
300 Columbus Circle
Edison, NJ 08837, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, XIN y
CHANDLER, JOHN MARK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 688 798 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

Tensioactivo polimérico

Esta invención se refiere a nuevos tensioactivos poliméricos líquidos derivados de polímeros con forma de estrella y a su uso como emulsionantes y/o dispersantes.

5 Los tensioactivos poliméricos son conocidos para uso en estabilización de interfases aceite-agua, en particular en emulsiones agua en aceite, emulsiones y dispersiones aceite en agua. Tales tensioactivos incluyen tensioactivos copoliméricos de bloque A-B-A en los cuales los bloques A son bloques de poliéster, en particular poliésteres de ácido alifático hidroxilado, por ejemplo, de ácido hidroxisteárico para dar bloques de polihidroxi estearato (PHS), y el bloque B es un bloque de polialquilenglicol, en especial un bloque de polietilenglicol (PEG). Tales tensioactivos de bloque
10 poliméricos se describen en el documento EP 0000424 A y su uso en la estabilización de la emulsión usada en la polimerización de acrilamida en emulsión inversa en los documentos GB 2157744 y US 4776966. Las moléculas de estos tensioactivos tienen una forma que las hace particularmente útiles en la estabilización de dispersiones y emulsiones de agua en aceite. Se cree que, en la interfase aceite/agua, la molécula se asienta con el bloque de PEG hidrófilo en la fase acuosa y los dos bloques de PHS hidrófobos en la fase oleosa. Esta disposición imparte un buen
15 empaquetamiento en la interfase y se cree que contribuye a la eficacia de estos materiales. Estos tensioactivos se han usado en aplicaciones industriales. Más recientemente, estos tensioactivos se han usado en aplicaciones para el cuidado personal para estabilizar dispersiones y emulsiones de agua en aceite cuando el proceso de fabricación se cambió de modo que no se usaba xileno como disolvente. La posible presencia de xileno residual en el tensioactivo producto final había excluido el uso de los tensioactivos en aplicaciones en contacto con la piel. Por ejemplo, el
20 documento WO 98/55088 describe una composición para el cuidado personal que es o incluye una emulsión o dispersión de un hidrófilo en aceite que incluye como agente dispersante y/o emulsionante un tensioactivo copolimérico de bloque de la fórmula A-B-A. El documento WO03/033634 describe opacificadores de baja viscosidad exentos de tensioactivos aniónicos, el documento EP1367118 describe un detergente para la colada líquido con una capa de emulsión, el documento D4 (XP055213903) describe polietilenglicoles y polioli ésteres, el documento US4153770
25 describe un emulsionante para polimerización en emulsión, el documento US4687843 describe composiciones de glucosa propoxilada esterificada, el documento EP1344518 describe ésteres de poliglicerol alcoxilados, el documento DE102005026522 describe un polímero para liberar la suciedad, y los documentos US2003/153787 y US2007/0299228 describen tensioactivos.

30 Para muchas de las aplicaciones para el cuidado personal e industrial anteriores el peso molecular del bloque de PEG necesita ser mayor de 1000. En tales casos, el tensioactivo polimérico es típicamente un sólido céreo. Aunque el sólido céreo es un emulsionante y/o dispersante muy efectivo, serían más deseables tensioactivos poliméricos líquidos que tengan las mismas propiedades. Tales tensioactivos poliméricos líquidos serían más fáciles de manipular y procesar. El procesado en frío es ventajoso para ingredientes volátiles y/o termosensibles en las formulaciones para el cuidado personal, por ejemplo, perfumes. Además, el procesado en frío es más fácil de llevar a cabo, más económico y más
35 eficiente desde el punto de vista energético.

Típicamente, el bloque A del tensioactivo polimérico A-B-A es el residuo de PHS que ha terminado la cadena con ácido esteárico. Los autores de la invención han descubierto de forma sorprendente nuevos tensioactivos poliméricos derivados de polímeros en estrella que son líquidos y son emulsionantes y/o dispersantes efectivos.

Descripción detallada de la invención

40 La invención proporciona por consiguiente un compuesto de la fórmula (I) como se define en las reivindicaciones.

La presente invención también proporciona un método para formar un compuesto de fórmula (I) como se define en el presente documento que comprende hacer reaccionar un ácido polihidroxi alquilado y/o un ácido hidroxialquilado con un grupo R¹ alcoxilado.

45 Los compuestos de la presente invención están al menos hipotéticamente constituidos por el grupo R¹ que puede considerarse como el "grupo central" de los compuestos. Este grupo central es el residuo (después de la eliminación de m átomos de hidrógeno activo) de un compuesto que contiene al menos m átomos de hidrógeno activos, preferiblemente presentes en grupos hidroxilo y/o amino, y más preferiblemente presentes solo en grupos hidroxilo. Preferiblemente el grupo central es el residuo de un grupo hidrocarbilo sustituido, particularmente un compuesto hidrocarbilo sustituido de C3 a C30.

50 Ejemplos del grupo central R¹ incluyen los residuos de los siguientes compuestos después de eliminar m átomos de hidrógeno activo:

1) glicerol y los poligliceroles, especialmente diglicerol y triglicerol, los ésteres parciales de los mismos, o cualquier triglicérido que contiene varios grupos hidroxilo, por ejemplo, aceite de ricino;

55 2) tri- y poli superior-metilol alcanos tales como trimetilol etano, trimetilol propano y pentaeritrol, y los ésteres parciales de los mismos;

- 3) azúcares, en particular azúcares no reductores tales como sorbitol, manitol y lactitol, derivados eterificados de azúcares tales como sorbitán (los deshidroéteres cíclicos de sorbitol), alquil acetales parciales de azúcares tales como metil glucosa y alquil (poli-)sacáridos, y los otros oligo/polí-meros de azúcares tales como dextrinas, derivados parcialmente esterificados de azúcares, tales como ésteres de ácidos grasos, por ejemplo, de ácido láurico, palmítico, oleico, esteárico y behénico, ésteres de sorbitán, sorbitol y sacarosa, aminosacáridos tales como N-alquilglucaminas y sus N-alquil-N-alquenoil glucaminas respectivas;
- 5 4) ácidos polihidroxi carboxílicos especialmente ácidos cítrico y tartárico;
- 5) aminas incluyendo aminas di- y poli-funcionales, en particular alquilaminas incluyendo alquil diaminas tales como etilendiamina (1,2-diaminoetano);
- 10 6) amino-alcoholes, en particular las etanolaminas, 2-aminoetanol, di-etanolamina y trietanolamina;
- 7) amidas de ácido carboxílico tales como urea, malonamida y succinamida; y
- 8) ácidos amido carboxílicos tales como ácido succinámico.

Grupos centrales R¹ preferidos son residuos de grupos que tienen al menos tres, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 10, en particular 5 a 8, y en especial 6 grupos hidroxilo y/o amino libres. El grupo R¹ tiene preferiblemente una cadena lineal C₄ a C₇, más preferiblemente C₆. Los grupos hidroxilo o amino están preferiblemente unidos directamente a los átomos de carbono de cadena. Se prefieren los grupos hidroxilo. R¹ es preferiblemente el residuo de un grupo tetrol, pentitol, hexitol o heptitol de cadena abierta o un derivado anhidro, por ejemplo, cicloéter anhidro, de tal grupo. En una forma de realización particularmente preferida, R¹ es un residuo de, o un residuo derivado de, un azúcar, más preferiblemente un monosacárido tal como glucosa, fructosa o sorbitol, un disacárido tal como maltosa, palitosa, lactitol o lactosa, o un oligosacárido superior. R¹ es preferiblemente el residuo de un monosacárido, más preferiblemente de glucosa, fructosa o sorbitol, y particularmente de sorbitol.

15 20

Se prefiere la forma de cadena abierta de grupos R¹, sin embargo, pueden usarse grupos que incluyen funcionalidades éter cíclicas internas, y pueden obtenerse sin querer si la ruta sintética expone el grupo a temperaturas relativamente altas u otras condiciones, que promuevan tal ciclación.

El índice m es una medida de la funcionalidad del grupo central R¹ y las reacciones de alcoxilación reemplazarán algunos o todos los átomos de hidrógeno activos (dependientes de la relación molar del grupo central respecto al grupo de alcoxilación) en la molécula de la cual se deriva el grupo central. La reacción en un sitio particular puede restringirse o prevenirse por impedimento estérico o protección adecuada. Los grupos hidroxilo terminales de las cadenas de óxido de (poli)alquileo en los compuestos resultantes están disponibles entonces para reacción con los compuestos de acilo antes definidos. El índice m será preferiblemente al menos 3, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 10, particularmente 5 a 8, y especialmente 5 a 6. Pueden emplearse, y normalmente se emplean mezclas y, por tanto, m puede ser un valor promedio y puede ser no entero.

25 30

Los grupos R² son los "grupos terminales" de las cadenas de óxido de (poli)alquileo. Los grupos terminales son hidrógeno o un grupo acilo COR³ donde cada R³ es independientemente un residuo de un ácido polihidroxiálquil o polihidroxiálquenil carboxílico, un residuo de un ácido hidroxialquil carboxílico o ácido hidroxialquenil carboxílico y/o un residuo de un oligómero del ácido hidroxialquil o hidroxialquenil carboxílico.

35

Los ácidos hidroxialquil o hidroxialquenil carboxílicos son de la fórmula HO-X-COOH donde X es un radical alifático divalente saturado o insaturado, preferiblemente saturado que contiene al menos 8 átomos de carbono y no más de 20 átomos de carbono, típicamente, de 11 a 17 átomos de carbono y en el que hay al menos 4 átomos de carbono directamente entre los grupos hidroxilo y ácido carboxílico.

40

De forma deseable, el ácido hidroxialquil carboxílico es ácido 12-hidroxiesteárico. En la práctica, tales ácidos hidroxialquil carboxílicos están disponibles comercialmente como mezclas del ácido hidroxilado y el ácido graso no sustituido correspondiente. Por ejemplo, el ácido 12-hidroxiesteárico se fabrica típicamente por hidrogenación de ácidos grasos de aceite de ricino que incluyen el ácido hidroxilado insaturado C18 y los ácidos grasos no sustituidos (ácidos oleico y linoleico) que al hidrogenarse dan una mezcla de ácidos 12-hidroxiesteárico y esteárico. El ácido 12-hidroxiesteárico disponible comercialmente contiene típicamente aproximadamente 5 a 8% de ácido esteárico no sustituido.

45

El ácido polihidroxiálquil o polihidroxiálquenil carboxílico se fabrica polimerizando el anterior ácido hidroxialquil o hidroxialquenil carboxílico. La presencia del ácido graso no sustituido correspondiente actúa como agente de terminación y por tanto limita la longitud de la cadena del polímero. El número de unidades hidroxialquilo o hidroxialquenilo es un promedio de 2 a 10, particularmente de aproximadamente 4 a 8 y especialmente aproximadamente 7. El peso molecular del poliácido es típicamente de 600 a 3000, particularmente de 900 a 2700, más particularmente de 1500 a 2400 y especialmente aproximadamente 2100.

50

El valor de ácido residual para el ácido polihidroxiálquil o polihidroxiálquenil carboxílico es típicamente menor de 50 mgKOH/g y un intervalo preferido es 30 a 35 mgKOH/g. Típicamente el valor de hidroxilo para el ácido polihidroxiálquil

55

o polihidroxiálqueni carboxílico es un máximo de 40 mgKOH/g y un intervalo preferible es 20 a 30 mgKOH/g.

El oligómero del ácido hidroxialquil o hidroxialqueni carboxílico difiere del polímero porque la terminación no se da por el ácido graso correspondiente no sustituido. De forma deseable, es un dímero del ácido hidroxialquil o hidroxialqueni carboxílico.

- 5 Los grupos óxido de alquileo AO son típicamente grupos de la fórmula: $-(C_rH_{2r}O)-$ donde r es 2, 3 o 4, preferiblemente 2 o 3, es decir, un grupo etilenoxi ($-C_2H_4O-$) o propilenoxi ($-C_3H_6O-$) y puede representar diferentes grupos a lo largo de la cadena de óxido de alquileo. En general, es deseable que la cadena sea una cadena de óxido de etileno homopolimérico. Sin embargo, la cadena puede ser una cadena homopolimérica de residuos de propilenglicol o una cadena de copolímero de bloque o al azar que contiene tanto residuos de etilenglicol como de propilenglicol.
- 10 Normalmente, cuando se usan cadenas copoliméricas de unidades de óxido de etileno y propileno, la proporción molar de unidades de óxido de etileno será al menos 50% y más normalmente al menos 70%.

- El número de residuos de óxido de alquileo en las cadenas de óxido de (poli)alquileo, es decir, el valor de cada parámetro n, está en el intervalo de 2 a 50, más preferiblemente 3 a 20, y particularmente 5 a 10. El total de los índices (es decir, $n \times m$) está en el intervalo de 20 a 100, particularmente 25 a 70, y especialmente 30 a 50. El valor del índice n es un valor promedio, que incluye variación estadística en la longitud de cadena.
- 15

- Cuando el número de residuos acilo en la molécula es significativamente menor de m, la distribución de tales grupos puede depender de la naturaleza del grupo central y del grado y efecto de la alcoxilación del grupo central. Así, cuando el grupo central deriva de pentaeritrol, la alcoxilación del residuo central puede estar distribuida uniformemente sobre los cuatro sitios favorables de los cuales puede eliminarse un hidrógeno activo y en la esterificación de las funciones hidroxilo terminal la distribución de grupos acilos será próxima a la distribución al azar esperada. Sin embargo, cuando el grupo central deriva de compuestos tales como sorbitol, donde los átomos de hidrógeno activo no son equivalentes, la alcoxilación típicamente dará longitudes de cadena diferentes para las cadenas de polialquilenoxi. Esto puede dar como resultado algunas cadenas que son demasiado cortas de modo que las otras cadenas (más largas) ejercen efectos estéricos significativos que hacen la esterificación en los grupos hidroxilo terminales de la "cadena corta" relativamente difícil. La esterificación tendrá lugar entonces generalmente de forma preferencial en los grupos hidroxilo terminales de la "cadena larga".
- 20
- 25

- Los compuestos de la invención pueden prepararse alcoxilando en primer lugar grupos centrales R^1 que contienen m átomos de hidrógeno activo, por técnicas bien conocidas en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar con las cantidades requeridas de óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno y/o óxido de propileno. Algunos productos alcoxilados adecuados están disponibles de forma comercial, por ejemplo, sorbitol 30 etoxilado (Atlas™ G-2330), sorbitol 40 etoxilado (Atlas™ G-2004), sorbitol 50 etoxilado (Atlas™ G-2005) y trimetilolpropano 40 etoxilado 10 propoxilado (Emkarox™ VG-305W). Todos disponibles de Croda. Otros productos de alcoxilación incluyen sorbitol 12 etoxilado y sorbitol 100 etoxilado.
- 30

- La segunda etapa del proceso comprende preferiblemente hacer reaccionar las especies alcoxiladas antes citadas con un ácido polihidroxiálquil(alqueni) carboxílico y/o un ácido hidroxialquil(alqueni) carboxílico bajo condiciones de esterificación catalizada convencionales a temperaturas de hasta 250°C.
- 35

- La invención incluye por consiguiente un proceso para la fabricación de compuesto (I) descrito en el presente documento, proceso que incluye hacer reaccionar el grupo R^1 con óxido de alquileo y luego esterificar el producto alcoxilado de esta reacción con un ácido polihidroxiálquil(alqueni) carboxílico y/o un ácido hidroxialquil(alqueni) carboxílico.
- 40

La relación molar del producto alcoxilado a un ácido polihidroxiálquil(alqueni) carboxílico y/o un ácido hidroxialquil(alqueni) carboxílico varía preferiblemente de 1:2 a 1:40.

El compuesto (I) es un líquido con un peso molecular que varía de 3000 a 8000. El compuesto (I) es preferiblemente un copolímero de bloque en estrella.

- 45 Uno de los beneficios clave del compuesto (I) es que puede tener un intervalo de HLB dependiendo de si el grupo R^3 es un residuo de un ácido polihidroxiálquilcarboxílico, un ácido hidroxialquilcarboxílico, un oligómero de un ácido hidroxialquilcarboxílico o una mezcla de los mismos y también depende de la relación de cada uno de estos ingredientes. El intervalo típico de HLB varía de 1,3 a 15,0. Por tanto, el compuesto (I) puede tener un amplio intervalo de propiedades tensioactivas, por ejemplo, emulsionante agua en aceite, agente humectante, emulsionante aceite en agua, detergente, solubilizador.
- 50

Conforme a esto, la presente invención también se refiere al uso del compuesto (I) descrito en el presente documento como un emulsionante agua en aceite, agente humectante, emulsionante aceite en agua, detergente, dispersante y/o solubilizador.

- 55 En una forma de realización preferida de la invención, el compuesto (I) se prepara por reacción del grupo central alcoxilado R^1 con un ácido hidroxialquilcarboxílico en una relación molar de 1:14 a 1:19. Preferiblemente el compuesto (I) preparado por esta ruta tiene un HLB de entre 6 y 9 y un peso molecular entre 6500 y 8000.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, el compuesto (I) se prepara por reacción del grupo central alcoxilado R¹ con una mezcla de un ácido polihidroxiálquil carboxílico y un ácido hidroxilálquilcarboxílico donde la relación molar del grupo central alcoxilado a la mezcla de ácidos varía preferiblemente de 1:1 a 1:6. Preferiblemente el compuesto (I) preparado por esta ruta tiene un HLB de entre 12 y 15 y un peso molecular entre 3000 y 4000.

- 5 En una forma de realización preferida adicional de la invención, el compuesto (I) se prepara por reacción del grupo central alcoxilado R¹ con un ácido polihidroxiálquil carboxílico donde la relación molar del grupo central alcoxilado a ácido varía preferiblemente de 1:14 a 1:19. Preferiblemente el compuesto (I) preparado por esta ruta tiene un HLB de entre 6 y 9 y un peso molecular entre 6500 y 8000.

10 Tensioactivos tales como el Compuesto (I) usados en sistemas con base acuosa son generalmente solubles en agua, teniendo un HLB mayor de 7. Tales materiales pueden usarse como emulsionantes aceite en agua, en particular en aplicaciones para el cuidado personal; como dispersantes para pigmentos; como emulsionantes en polimerización en emulsión; como agentes humectantes en sistemas acuosos; como tensioactivos en detergentes domésticos, en particular en formulaciones para la colada; en formulaciones para la protección de cultivos, en particular como adyuvantes, dispersantes y/o emulsionantes en formulaciones agroquímicas; y otras aplicaciones.

15 Las propiedades de los tensioactivos de la presente invención también los hacen adecuados como emulsionantes, particularmente en emulsiones aceite en agua, por ejemplo, en aplicaciones para el cuidado personal. Los productos en emulsión para el cuidado personal pueden adoptar la forma de cremas y leches deseable y típicamente incluyen emulsionante para ayudar a la formación y estabilidad de la emulsión. Típicamente, los productos en emulsión para el cuidado personal usan emulsionantes (incluyendo estabilizadores de emulsión) en cantidades de aproximadamente 3
20 a aproximadamente 5% en peso de la emulsión.

La fase oleosa de tales emulsiones son típicamente aceites emolientes del tipo usado en productos para el cuidado personal o cosméticos, que son materiales oleosos que son líquidos a temperatura ambiente o sólidos a temperatura ambiente, que normalmente a granel son un sólido céreo, con tal que sea líquido a una temperatura elevada, típicamente hasta 100°C más normalmente aproximadamente 80°C, de modo que tales emolientes sólidos tengan deseablemente temperaturas de fusión menores de 100°C, y normalmente menores de 70°C, a las cuales estos
25 pueden ser incluidos en y emulsionados en la composición.

La concentración de la fase oleosa puede variar ampliamente y la cantidad de aceite es típicamente de 1 a 90%, normalmente 3 a 60%, más normalmente 5 a 40%, particularmente 8 a 20%, y especialmente 10 a 15% en peso de la emulsión total. La cantidad de agua (o poliol, por ejemplo, glicerina) presente en la emulsión es típicamente, mayor de 5%, normalmente de 30 a 90%, más normalmente 50 a 90%, particularmente 70 a 85%, y especialmente 75 a 80% en
30 peso de la composición total. La cantidad de tensioactivo usado en tales emulsiones es típicamente de 0,1 a 10%, más normalmente 0,5 a 8%, más deseablemente 1 a 7%, particularmente 1,5 a 6%, y especialmente 2 a 5,5%, en peso de la emulsión.

Las formulaciones para uso final de tales emulsiones incluyen hidratantes, protectores solares, productos para después del sol, cremas corporales, cremas en gel, productos que contienen gran cantidad de perfume, cremas perfumadas, productos para el cuidado de bebés, acondicionadores del cabello, tonificantes cutáneos y productos para blanquear la piel, productos exentos de agua, productos antitranspirantes y desodorantes, productos bronceadores, limpiadores, emulsiones de espuma 2 en 1, emulsiones múltiples, productos exentos de conservantes, productos exentos de emulsionantes, formulaciones suaves, formulaciones exfoliantes, por ejemplo, conteniendo perlas sólidas, formulaciones de silicona en agua, productos que contienen pigmentos, emulsiones pulverizables, cosméticos para impartir color a la piel, acondicionadores, productos para la ducha, emulsiones espumantes, desmaquillantes, desmaquillante de ojos y toallitas. Un tipo de formulación preferido es un protector solar que contiene uno o más protectores solares orgánicos y/o protectores solares inorgánicos tales como óxidos metálicos, pero deseablemente incluye al menos un dióxido de titanio y/o óxido de cinc en forma de partículas.
40

45 Los tensioactivos de la presente invención pueden usarse como emulsionantes en polimerización en emulsión. Típicamente, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en emulsiones de monómeros etilénicamente insaturados en agua. Monómeros adecuados incluyen ácidos carboxílicos insaturados y sus alquilésteres, amidas, amidas N-sustituidas y nitrilos, compuestos de vinilo aromáticos, compuestos de dieno que pueden incluirse como monómeros o específicamente como agentes de reticulación, viniléteres, vinilésteres, olefinas y compuestos de alilo hidrófobos.

50 Tales métodos de polimerización en emulsión son particularmente aplicables a la fabricación de copolímeros acrílicos, por ejemplo, aquellos en los que al menos 50%, más normalmente al menos 60%, deseablemente al menos 80% por ejemplo, 90% o más hasta 100%, en peso de los monómeros son monómeros acrílicos. Los polímeros acrílicos pueden ser aquellos basados en acrilatos de alquilo mixtos, especialmente donde el monómero predominante es metacrilato de metilo, y pueden incluir unidades aniónicas tales como unidades de ácido (met)acrílico o unidades catiónicas tales como monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con amino.
55

La cantidad de tensioactivo usado dependerá de los monómeros particulares y del sistema de polimerización usado, el grado de estabilidad coloidal necesario y el tamaño de partículas deseado del polímero en el látex producto. Para un aceite por otro lado convencional en polimerización en emulsión aceite en agua, para producir un látex que tiene

un tamaño de partículas de 80 a 500 nm, la cantidad de tensioactivo usado será típicamente de 0,25 a 5 partes en peso de tensioactivo por 100 partes en peso de monómero total (phm). Más normalmente, la cantidad será de 0,5 a 2,5 phm, particularmente de 1 a 2 phm.

5 En sistemas de polimerización en microemulsión, la concentración de monómero es típicamente sustancialmente menor que en sistemas de polimerización en emulsión convencionales u otros en dispersión, por ejemplo, de 3 a 10% en peso. La proporción de tensioactivo relativa a la cantidad de monómero también es relativamente alta debido a que la microemulsión tiene mayor área de interfase por unidad de masa de monómero que corresponde al tamaño de partículas de emulsión más pequeño y niveles típicos pueden ser de 10 a 150 phm. Los contenidos en sólidos totales de sistemas de microemulsión están normalmente en el intervalo de 15 a 30% en peso de la emulsión total.

10 Los tensioactivos de la presente invención pueden usarse como dispersantes para sólidos en medios acuosos, particularmente para pigmentos, incluyendo pigmentos inorgánicos, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro pigmentario y pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos de ftalocianina, negro de carbono, y materiales similares. La cantidad de tensioactivo usado en tales aplicaciones de dispersantes depende de los materiales empleados y de la concentración de dispersión requerida, pero normalmente es de 0,2 a 10% en peso del sólido, por ejemplo, estando el pigmento dispersado. En dispersiones acuosas, para pigmentos inorgánicos la cantidad usada es típicamente de 0,05 a 5%, más normalmente 0,1 a 2,5% en peso del sólido dispersado y para pigmentos orgánicos típicamente la cantidad usada es de 3 a 10% en peso del sólido dispersado. Típicamente tales dispersiones contendrán hasta 15 aproximadamente 70%, con frecuencia hasta aproximadamente 65%, de pigmento inorgánico y hasta 20 aproximadamente 35% en peso de pigmento orgánico, aunque este puede ser hasta 50% para pastas de pigmento. Cuando se incorpora en productos de uso final tales como pinturas, niveles típicos de pigmento en el producto final serán aproximadamente 3 a aproximadamente 30%, particularmente aproximadamente 20 a aproximadamente 25%, para pigmentos inorgánicos, aproximadamente 1 a aproximadamente 15% para pigmentos orgánicos, particularmente 25 aproximadamente 10 a aproximadamente 12%, especialmente para pigmentos orgánicos tipo ftalocianina, y aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5%, particularmente aproximadamente 3 a aproximadamente 3% para negro de carbono. La fase continua en tales dispersiones normalmente será base acuosa.

Los tensioactivos también pueden usarse como detergentes domésticos, por ejemplo, en aplicaciones para la colada y pueden usarse solos o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o bipolares. Formulaciones que incluyen tensioactivos de la presente invención para uso en la colada incluirán también típicamente otros componentes que incluyen uno o más coadyuvantes de detergencia, por ejemplo, fosfatos, 30 particularmente tripolifosfato de sodio; orgánicos tales como citrato y/o tartarato; y/o zeolitas; adyuvantes de flujo y/o de filtrado, usados habitualmente en formulaciones en polvo, que pueden incluir coadyuvantes de detergencia comunes tales como carbonato y/o bicarbonato de sodio, particularmente en polvos donde el coadyuvante de detergencia es una zeolita (aunque debido a que los coadyuvantes de detergencia comunes típicos son álcalis, estos no se usarán normalmente en formulaciones para el lavado de las manos); inhibidores de la corrosión; adyuvantes anti-redeposición 35 tales como carboximetilcelulosa; y blanqueadores ópticos. Otros componentes pueden incluir perfumes; enzimas, incluyendo lipasas, proteasas, celulasas y/o amilasas; blanqueadores, típicamente basados en perborato de sodio, percarbonato de sodio o materiales similares, que se usarán típicamente con activadores de blanqueo tales como tetra-acetil etilen diamina (TAED); y estabilizadores tales como fosfonatos o ácido etilen diamina tetraacético (EDTA) normalmente como la sal de sodio; jabones; agentes de control de la espuma (con frecuencia jabones) y 40 acondicionadores de tejidos (suavizantes) tales como sales de amonio cuaternario y óxidos de amina que pueden estar revestidos sobre arcillas tipo bentonita.

Los compuestos de la invención pueden usarse como tensioactivos en formulaciones agroquímicas, en particular como adyuvantes por ejemplo, con herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas y reguladores del crecimiento vegetal, dispersantes y/o emulsionantes. La cantidad de tensioactivo usada para dispersar compuestos agroquímicos, está 45 típicamente a una concentración de 1 a 30% basada en la formulación y se usa como adyuvante, una concentración de 5 a 60% basada en formulaciones concentradas y 1 a 100% o como componentes para la adición a mezclas de depósito. Otros componentes convencionales pueden incluirse en tales formulaciones tales como aceites, por ejemplo, aceite(s) mineral(es), aceite(s) vegetal(es), y aceite(s) vegetal(es) alquilado(s); disolventes y/o diluyentes; y otros tensioactivos que pueden ser tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos o tensioactivos no iónicos. Tales otros 50 componentes se usarán, como con las formulaciones que usan tensioactivos estrictamente convencionales, en cantidades basadas en el efecto deseado.

Los tensioactivos de la invención también pueden usarse en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, por ejemplo, como agentes espumantes en perforación con espuma, inhibidores cinéticos de hidratos gaseosos y como lubricantes fluidos de perforación acuosos.

55 Los fluidos de perforación con espuma son fluidos de perforación acuosos en los que se espuma la fase acuosa, por ejemplo, para minimizar la formación de daños de formaciones sensibles al agua. Como agentes espumantes en fluidos de perforación con espuma la cantidad de tensioactivo usada será típicamente de 1 a 3%, más normalmente de 1 a 2%, en peso del fluido de perforación.

60 Los inhibidores cinéticos de hidratos gaseosos son materiales añadidos a compuestos hidrocarbonados que contienen agua, particularmente corrientes que contienen alcanos hidrocarbonados C1 a C4 para ralentizar la formación de

hidratos gaseosos o modificar la formación de cristales del hidrato gaseoso para así reducir la aglomeración de cristales que, de otro modo, conduciría al bloqueo de la tubería o similares. En la inhibición de hidratos gaseosos, los tensioactivos se usarán típicamente desde 0,05 a 5% en peso basado en la fase acuosa de la corriente que se está tratando.

- 5 Los compuestos tensioactivos de la invención pueden usarse para proporcionar lubricidad mejorada en fluidos de perforación con base acuosa. En uso, en esta aplicación la cantidad de tensioactivo usada será típicamente de 0,05 a 10% en peso del fluido.

Los tensioactivos usados en sistemas con base oleosa son generalmente solubles en aceite y normalmente insolubles en agua y en particular tienen un HLB menor de 7, más normalmente de 4 a 6. Tales materiales pueden usarse como emulsionantes y/o estabilizantes para emulsiones agua en aceite; o como dispersantes para sólidos en líquidos no acuosos. Como tales, pueden usarse en una amplia diversidad de aplicaciones incluyendo en: polimerizaciones en emulsión (agua en aceite), particularmente para preparar poli(acrilamida) (PAM) o polímeros relacionados mediante polimerización en emulsión inversa por radicales libres (i-PAM); explosivos en emulsión; en emulsiones cosméticas agua en aceite; compuestos agroquímicos, particularmente reguladores del crecimiento vegetal, herbicidas y/o pesticidas, dispersiones en emulsión y suspoemulsiones; y como emulsionantes y/o dispersantes; dispersiones de sólidos, tales como pigmentos y/o sales de metales inorgánicos inertes, especialmente en medios orgánicos; aditivos para fluidos de perforación en yacimientos petrolíferos, particularmente como dispersantes y/o emulsionantes para lodos de perforación y fluidos de perforación en emulsión inversa; aplicaciones para trabajar metales, particularmente emulsiones de aceite para laminado y fluidos de corte.

20 Los tensioactivos de la invención pueden usarse como emulsionantes en polimerización i-PAM, en la que acrilamida y cualquier comonomero(s), se disuelven en agua, esta solución se emulsiona en aceite, usando tensioactivos como emulsionantes y estabilizadores, y se inicia la polimerización. El resultado es una dispersión de gotitas de agua que contienen PAM disuelta, en el aceite. Aunque la viscosidad de la solución de PAM acuosa es alta, la viscosidad efectiva de la emulsión está determinada principalmente por la fase continua oleosa, elegida para que sea adecuadamente baja. El sistema tensioactivo debe proporcionar adecuada estabilidad de la emulsión antes, durante y después (durante el almacenamiento) de la polimerización, pero permitir la rápida ruptura de la emulsión durante la inversión al diluirse en agua, para facilitar la liberación rápida del polímero de poli(acrilamida) en la fase acuosa en la que actuará. La inversión se promueve habitualmente mediante la adición de tensioactivos hidrófilos después de la polimerización. Tensioactivos relativamente oleófilos de la invención pueden usarse para emulsionar y/o estabilizar la emulsión agua en aceite usada en este tipo de proceso de polimerización.

En i-PAM, la fase oleosa es típicamente un aceite mineral, particularmente un aceite de parafina, o un aceite éster y la cantidad del tensioactivo emulsionante usada es típicamente de 2,5 a 7%, normalmente de 3 a 4%, en peso de la emulsión de polimerización. El sistema emulsionante típicamente combinará un tensioactivo polimérico, particularmente que incluya un tensioactivo de la invención especialmente de la fórmula (I), y un tensioactivo de bajo peso molecular y bajo HLB (relativamente menos efectivo como estabilizador de la emulsión de modo que la estabilización de la emulsión no es tan buena que la inversión es difícil) – el bajo peso molecular permite que este se difunda rápidamente de la interfase de fases durante la inversión. Habitualmente, los tensioactivos de bajo peso molecular son monoglicéridos de ácidos grasos, ésteres de sorbitán de ácidos grasos o tensioactivos similares. Las proporciones relativas en peso de tensioactivo polimérico a tensioactivo de bajo peso molecular y bajo HLB son típicamente de 5:95 a 50:50 más normalmente de 10:90 a 40:60 y comúnmente aproximadamente 15:85 a 30:70.

Tipos hidrófobos de tensioactivos de esta invención también pueden usarse en la dispersión de sólidos, particularmente pigmentos tales como los descritos antes, en medios no acuosos tales como trementina mineral o medios aromáticos. En tales usos, la cantidad de tensioactivo usado típicamente será de 0,5 a 7,5%, más normalmente de 1 a 5%, en peso de la dispersión.

45 Los compuestos de la invención son también útiles como emulsionantes o estabilizadores de emulsión en explosivos en emulsión en los que un oxidante, típicamente una solución acuosa de una sal oxidante, normalmente nitratos, está emulsionado en un combustible líquido, típicamente un combustible hidrocarbonado tal como aceite mineral y/o de parafina, que puede incluir también otros componentes del petróleo, por ejemplo, cera microcristalina, parafina, cera parafínica, y/o residuos de destilación del refino del petróleo. La solución oxidante normalmente es una solución acuosa saturada o supersaturada, de sales nitrato, particularmente NH_4NO_3 , nitratos de metales alcalinos o nitratos de metales alcalinotérreos, opcionalmente con proporciones minoritarias de otras sales, por ejemplo, NH_4Cl y típicamente contiene 40% a 70% en peso de nitrato de amonio y 20% de otros nitratos. La fase oxidante interna es típicamente al menos 75% más normalmente más de 90% por ejemplo, aproximadamente 95%, en volumen del explosivo en emulsión. Para su uso, los explosivos en emulsión incluyen también típicamente aditivos para sensibilizar las composiciones a la detonación. Habitualmente esto se hace añadiendo materiales que proporcionan superficies sólidas, por ejemplo, NH_4NO_3 sólido, especialmente como gránulos, o huecos rellenos de gas, por ejemplo, incluyendo nitrito de sodio, que produce gas por reacción química, o microesferas de vidrio, que proporcionan huecos físicos.

Ejemplos

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Preparación del grupo R alcoxilado

PEG-50 sorbitol

- 5 En un recipiente de reacción de acero inoxidable se secó sorbitol 70 (33,09% en peso) hasta 95% y se hizo reaccionar con óxido de etileno (66,50% en peso) en presencia de hidróxido de potasio. El producto (27,2% en peso) se hizo reaccionar entonces con más óxido de etileno (72,8%) en presencia de hidróxido de potasio proporcionando el PEG-50 sorbitol.

Ejemplo 2

Preparación del Compuesto (I)

- 10 Se cargaron en un reactor de vidrio ácido 12-hidroxiesteárico (16,5% en peso), Hypermer LP1 (15,7% en peso, de Croda), PEG-50 sorbitol (67,7% en peso) y el catalizador de oxalato de cinc (Tegokat 160 de Goldschmidt) y se calentó hasta 190°C lentamente bajo presión de nitrógeno. La reacción se continuó durante 12-24 horas, luego se enfrió hasta por debajo de 100°C y se descargó el producto. Este compuesto se etiquetó como Compuesto A y es un líquido con un HLB de 13,5.

15 *Ejemplo 3*

Preparación del Compuesto (I)

- 20 Se cargaron en un reactor de vidrio ácido 12-hidroxiesteárico (68,7% en peso), PEG-50 sorbitol (31,3% en peso) y el catalizador de oxalato de cinc (Tegokat 160 de Goldschmidt) y se calentó hasta 190°C lentamente bajo presión de nitrógeno. La reacción se continuó durante 12-24 horas, luego se enfrió hasta por debajo de 100°C y se descargó el producto. Este compuesto se etiquetó como Compuesto B y es un líquido con un HLB de 6,3.

Ejemplo 4

- 25 Se mezclaron 3,2 g de Compuesto B en el Ejemplo 3 con 0,8 g de un coemulsionante (Tween™ 80 disponible de Croda) y se colocó en un frasco de vidrio con tapa a rosca de 56,7 g (2 onzas). Se añadieron 56 g de agua y la mezcla se removió 20 minutos. Se formó una emulsión de aceite en agua que fue estable a temperatura ambiente durante 48 horas.

Ejemplo 5

- 30 Se repitió el Ejemplo 4 donde se reemplazó la mezcla de emulsionante por 2,8 g de Compuesto A del ejemplo 2 y 1,2 g de un coemulsionante (Span™ 80 disponible de Croda). Se formó una emulsión de aceite en agua que fue estable a temperatura ambiente durante 21 días.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula (I):



donde:

- 5 R^1 es un grupo central que es el residuo después de eliminar m hidrógenos activos de un grupo que tiene al menos m grupos hidroxilo y/o amino libres, donde m es al menos 3;
- AO es un residuo de óxido de alquileo;
- cada n es independientemente de 2 a 50 y el total de n x m es de 20 a 100; y
- 10 cada R^2 es independientemente H o un grupo acilo COR^3 donde cada R^3 es independientemente un residuo de un ácido polihidroxialquil o polihidroxialquenil carboxílico que comprende como promedio de 2 a 10 unidades hidroxialquilo o hidroxialquenilo y/o un residuo de un oligómero de un ácido hidroxialquil o hidroxialquenil carboxílico, donde como promedio al menos 2 de R^2 son un grupo acilo COR^3 .
2. Un compuesto según la reivindicación 1 donde R^1 es el residuo de un azúcar, preferiblemente un monosacárido.
3. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un peso molecular de 3000 a 8000.
- 15 4. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un HLB de 1,3 a 15.
5. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un emulsionante agua en aceite, agente humectante, emulsionante aceite en agua, detergente, dispersante y/o solubilizador.
6. Un proceso para la fabricación de un compuesto (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, proceso que implica la alcoxilación del grupo que tiene al menos m grupos hidroxilo y/o amino libres con óxido de alquileo y seguidamente esterificar el producto alcoxilado de esta reacción con un ácido polihidroxialquil(alquenil)carboxílico y/o ácido hidroxialquil(alquenil)carboxílico.
- 20 7. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un emulsionante, particularmente un emulsionante aceite en agua, en una formulación para el cuidado personal.
8. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un adjuvante, dispersante y/o emulsionante en una formulación agroquímica.
- 25 9. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un emulsionante en polimerización en emulsión.
10. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un dispersante para sólidos en medios acuosos, particularmente para pigmentos.
- 30 11. Un compuesto según la reivindicación 1 donde m es de 5 a 8.
12. Un compuesto según la reivindicación 1 donde el grupo R^1 tiene una cadena lineal C_4 a C_7 .
13. Un compuesto según la reivindicación 1 donde R^1 es el residuo de sorbitol.
14. Un compuesto según la reivindicación 1 donde cada R^2 es independientemente H o un grupo acilo COR^3 donde cada R^3 es independientemente un residuo de un ácido polihidroxialquil o polihidroxialquenil carboxílico que comprende como promedio de 4 a 8 unidades hidroxialquilo o hidroxialquenilo, donde como promedio al menos 2 de R^2 son un grupo acilo COR^3 .
- 35 15. Un compuesto según la reivindicación 1 donde cada n es independientemente de 3 a 20.
16. Un compuesto según la reivindicación 1 donde cada n es independientemente de 5 a 10.
17. Un compuesto según la reivindicación 1 donde el total de n x m es de 25 a 70.
- 40 18. Un compuesto según la reivindicación 1 donde el total de n x m es de 30 a 50.
19. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un aditivo para fluidos de perforación en yacimientos petrolíferos.
20. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un dispersante y/o emulsionante para lodos de perforación y fluidos de perforación en emulsión inversa.

21. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la preparación de poliacrilamida mediante polimerización en emulsión inversa por radicales libres.