

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710112-0 A2**

(22) Data de Depósito: 28/03/2007
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/37 2006.01
C11D 3/43 2006.01
C08F 218/00 2006.01

(54) Título: **AGENTES TENSOATIVOS REATIVOS E SEUS USOS EM EMULSÕES E DISPERSÕES**

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2006 US 60/787.368

(73) Titular(es): Rhodia Inc.

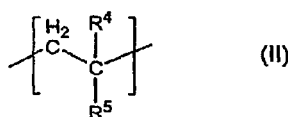
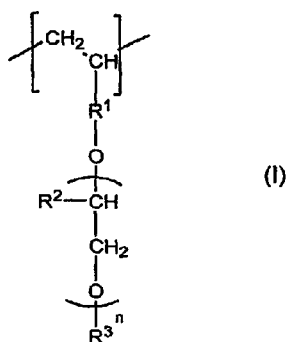
(72) Inventor(es): Leo Zhaoqing Liu

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007007727 de 28/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/126926 de 08/11/2007

(57) Resumo: AGENTES TENSOATIVOS REATIVOS E SEUS USOS EM EMULSOES E DISPERSÕES Agente tensoativo polimérico reativo que contém: (a) pelo menos duas unidades monoméricas hidrofílicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (1): onde R^1 é alquilenos ou oxialquilenos, R^2 é H, metila ou etila, R^3 é H e n é maior que aproximadamente 5, (b) uma ou mais unidades monoméricas hidrotóxicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (II) onde R^4 é H ou metila, R^5 é um grupo hidrofóbico, é útil na estabilização de emulsões aquosas e dispersões aquosas.



AGENTES TENSOATIVOS REATIVOS E SEUS USOS EM EMULSÕES E DISPERSÕES

Campo Da Invenção

Esta invenção refere-se a agentes tensoativos
5 poliméricos reativos e seu uso em estabilizar emulsões
líquidas aquosas e dispersões de partículas aquosas.

Fundamentos Da Invenção

O uso de agentes tensoativos poliméricos reativos que
possuem grupos de substituintes hidrofílicos e hidrofóbicos
10 na formação de emulsão é conhecido, conforme ilustrado em
WO 02/100525. O uso de "polímeros estruturados" que possuem
grupos de substituintes hidrofílicos e hidrofóbicos na
formação de dispersões é também conhecido (US 6262152). Em
cada caso os polímeros relevantes são difíceis ou
15 dispendiosos de produzir industrialmente e/ou carecem de
propriedades suficientes do tipo agente tensoativo. Alguns
dos processos para produzir estes polímeros envolveram
catalisador que contém metal, que podem ser difíceis de
remover do produto e podem ser uma preocupação em relação à
20 higiene industrial e ao ambiente. Além disso, o agente
tensoativo polimérico reativo que contém substituintes
hidrofílicos derivados de metacrilato de polietileno glicol
de metóxi (MPEGMA), pode ser produzido a um custo
relativamente inferior, mas tende a ser instável sob
25 condições alcalinas. Copolímeros de MPEGMA conhecidos
tipicamente carecem de propriedades suficientes de agente
tensoativo.

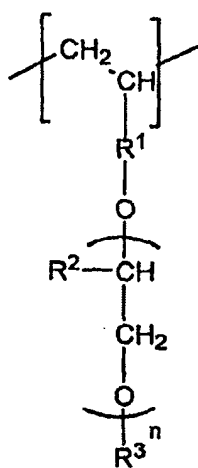
Existe a necessidade de ter um sistema de agente
tensoativo polimérico reativo que possua propriedades
30 suficientes de agente tensoativo, possa ser economicamente

fabricado, seja resistente a hidrólise sob condições alcalinas, e seja ecologicamente correto.

Sumário Da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção destina-se a um agente tensoativo polimérico reativo, que compreende:

(a) pelo menos duas unidades monoméricas hidrofílicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (I):



onde:

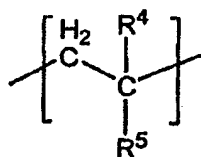
R^1 é alquilenos ou oxialquilenos,

R^2 é H, metila ou etila,

R^3 é H e

n é maior que aproximadamente 5 e

(b) uma ou mais unidades monoméricas hidrofóbicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (II):



onde:

R^4 é H ou metila,

R^5 é um grupo hidrofóbico.

O agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção propicia locais reativos em grupos hidrofílicos do agente tensoativo, que são os grupos de hidroxila terminais dos grupos de poli(oxialquileno) das unidades monoméricas
5 hidrofílicas de acordo com a fórmula (I) que estão disponíveis para reação posterior, e que podem, por exemplo, ser encadeadas com um agente de reticulação adequado, tal como um composto que possua dois ou mais grupos funcionais de isocianato por molécula, para formar
10 uma rede polimérica. Além disso, os grupos de poli(oxialquileno) hidrofílicos das unidades monoméricas de acordo com a fórmula (I) são resistentes a hidrólise, mesmo sob condições alcalinas.

Em um segundo aspecto, a presente invenção destina-se
15 a um método para estabilizar uma emulsão de uma fase líquida descontínua em uma fase líquida contínua, onde uma das tais fases compreende um líquido aquoso e a outra das tais fases compreende um líquido imiscível em água, que compreende:

20 (a) propiciar o agente tensoativo polimérico reativo acima descrito e um agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo em uma interface entre a fase líquida descontínua e a fase líquida contínua e

(b) reagir o agente tensoativo polimérico reativo com
25 o agente de reticulação para formar uma rede polimérica na interface.

Em um terceiro aspecto, a presente invenção destina-se a uma emulsão, que compreende:

(a) uma fase líquida aquosa;
30 (b) uma fase líquida imiscível em água, havendo nesta

pelo menos uma interface entre a fase líquida aquosa e a fase líquida imiscível em água e

(c) uma rede polimérica posicionada na pelo menos uma interface, onde a referida rede polimérica compreende o produto de reação do agente tensoativo polimérico reativo
5 acima descrito, e um agente de reticulação para o agente tensoativo reativo.

Em um quarto aspecto, a presente invenção destina-se a um método para estabilizar uma dispersão de partículas
10 sólidas em um meio aquoso, que compreende:

(a) propiciar o agente tensoativo polimérico reativo acima descrito, e um agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo em uma interface entre as partículas sólidas e o meio aquoso e

15 (b) reagir o agente tensoativo polimérico reativo com o agente de reticulação para formar uma rede polimérica na interface.

Em um quinto aspecto, a presente invenção destina-se a uma dispersão aquosa que compreende:

20 (a) um meio aquoso e

(b) uma ou mais partículas dispersas no meio líquido, as referidas partículas tendo cada uma um núcleo de partícula, os referidos núcleos de partícula tendo cada um uma superfície externa, e as referidas partículas tendo
25 individualmente uma rede polimérica posicionada sobre pelo menos uma porção da superfície externa do núcleo da partícula, onde a referida rede polimérica compreende o produto de reação do agente tensoativo polimérico reativo acima descrito e um agente de reticulação para o agente
30 tensoativo reativo.

Descrição Detalhada Da Invenção E Modalidades Preferidas

Conforme o utilizado aqui, o termo "alquila" significa um radical de hidrocarboneto saturado, que pode ser ramificado ou reto, tal como, por exemplo, metila, etila, 5 n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, t-butila, pentila, n-hexila.

Conforme utilizado aqui, o termo "cicloalquila" significa um radical de hidrocarboneto (C_5-C_{22}) saturado que inclui um ou mais anéis de alquila cíclicos, tais como, por 10 exemplo, ciclopentila, ciclooctila e adamantanila.

Conforme utilizado aqui, o termo "hidroxialquila" significa um radical de alquila, mais tipicamente um radical de alquila (C_1-C_{22}), que é substituído com grupos de hidroxila, tais como, por exemplo, hidroximetila, 15 hidroxietila, hidroxipropila e hidroxidecila.

Conforme utilizado aqui, o termo "aminoalquila" significa um radical de alquila, mais tipicamente um radical de alquila (C_1-C_{22}), que é substituído com um grupo de amino, tal como aminobutila.

20 Conforme utilizado aqui, o termo "glicidalalquila" significa um radical de alquila, mais tipicamente um radical de alquila (C_1-C_{22}), que é substituído com um grupo de glicidal, tal como glicidaletila.

Conforme utilizado aqui, o termo "carboxialquila" 25 significa um radical de alquila, mais tipicamente um radical de alquila (C_1-C_{22}), que é substituído com um grupo de carbóxi, tal como carboxietila.

Conforme utilizado aqui, o termo "alquileno" significa um radical de hidrocarboneto saturado acíclico bivalente, 30 que inclui metileno, polimetileno, e radicais de

polimetileno substituídos de alquila, tais como, por exemplo, dimetileno, tetrametileno e 2-metiltrimetileno.

Conforme utilizado aqui, "oxialquileno" significa radical bivalente que compreende um radical de alquileno que é substituído com um grupo de oxi, tal como, por exemplo, oximetileno e oxidimetileno.

Conforme utilizado aqui, o termo "alquenila" significa uma cadeia reta insaturada, cadeia ramificada, ou radical de hidrocarboneto cíclico que contém uma ou mais ligações duplas carbono-carbono, tais como, por exemplo, etenila, 1-propênila, 2-propênila.

Conforme utilizado aqui, o termo "arila" significa um radical de hidrocarboneto insaturado monovalente que contém um ou mais anéis de carbono em seis elementos nos quais a insaturação pode ser representada por três ligações duplas conjugadas, que podem ser um ou mais carbonos substituídos do anel com hidróxi, alquila, alquenila, halo, haloalquila, ou amino, tais como, por exemplo, fenóxi, fenila, metilfenila, dimetilfenila, trimetilfenila, clorofenila, triclorometilfenila, aminofenila.

Conforme utilizado aqui, o termo "aralquila" significa um grupo de alquila substituído com um ou mais grupos de arila, tais como, por exemplo, fenilmetila, feniletila, trifenilmetila.

Conforme utilizado aqui, a terminologia " (C_r-C_s) " em referência a um grupo orgânico, onde r e s são individualmente números inteiros, indica que o grupo pode conter de r átomos de carbono até s átomos de carbono por grupo.

Conforme utilizado aqui, a terminologia "insaturação

etilênica" significa uma ligação dupla carbono-carbono (isto é, α , β) terminal.

Conforme utilizado aqui, o termo "(met)acrilatos" em referência a um composto refere-se coletivamente aos
5 análogos de acrilato e metacrilato de tal composto. Por exemplo, uma referência a etilexil(met)acrilato significa acrilato de etilexila e seu análogo de metacrilato de etilexila.

Conforme utilizado aqui, a terminologia "agente
10 tensoativo" significa um composto que quando dissolvido em um meio aquoso diminui a tensão superficial do meio aquoso.

Conforme utilizado aqui, cada um dos termos "monômero", "polímero", "copolímero", "copolímero aleatório", "copolímero alternativo", "copolímero de
15 blocos", e "copolímero de enxerto", possui o significado atribuído ao mesmo em *Glossário de termos básicos em ciência de polímeros* (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 12, pp 2287-2311, 1996.

Conforme utilizado aqui, uma indicação de que certo
20 grupo substituinte de uma modalidade da invenção é "conforme descrito acima" refere-se separadamente a cada descrição prévia, incluindo a descrição mais ampla e quaisquer descrições mais restritas, de tal grupo substituinte que é aplicado no contexto daquela modalidade.

25 Em uma modalidade, R^1 é metileno, R^2 é H, R^3 é hidroxila e n é um inteiro entre aproximadamente 5 e aproximadamente 100, mais tipicamente entre aproximadamente 10 e aproximadamente 60.

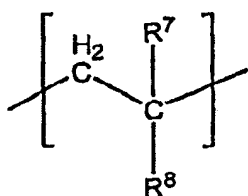
Em uma modalidade, o agente tensoativo polimérico
30 reativo compreende ainda unidades monoméricas de acordo com

a fórmula (I) onde R^1 é alquileno ou oxialquileno, R^2 é H, metila ou etila, mais tipicamente H, R^3 é $-\text{SO}_3^-\text{X}$ ou $-\text{PO}_3^{2-}2\text{X}$, X é um cátion e n é um inteiro maior que 5, mais tipicamente entre aproximadamente 5 e aproximadamente 100, e ainda mais tipicamente entre aproximadamente 10 e aproximadamente 60.

Em uma modalidade, R^5 é R^6 ou $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}\text{O---}R^6$ e R^6 é alquila, cicloalquila, arila ou aralquila.

O agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção pode, opcionalmente, compreender ainda outras unidades monoméricas diferentes das unidades monoméricas de acordo com a fórmula (I) e a fórmula (II), tal como unidades monoméricas que compreendem grupos funcionais reativos ou grupos iônicos. Unidades monoméricas que compreendem grupos funcionais reativos, tais como grupos de aminoalquila, propiciam locais potenciais adicionais para encadear o agente tensoativo polimérico reativo. Grupos iônicos, tais como grupos de sal de amônio quaternário, ou grupos de sulfato, podem ser utilizados para modificar as propriedades de agente tensoativo do agente tensoativo polimérico reativo.

Em uma modalidade, o agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção compreende ainda uma ou mais unidades monoméricas por molécula, cada um individualmente de acordo com a fórmula (III):



(III)

onde:

R^7 é H ou metila e

R⁸ compreende um grupo funcional reativo, um grupo iônico, ou um grupo que compreende um grupo funcional reativo e um grupo iônico.

Em uma modalidade, R⁸ é alquenila, aminoalquila, hidroxialquila, glicidalquila, um grupo de sal de amônio quaternário, um grupo ácido, um grupo de sal ácido, ou

$$\text{---C(=O)---O---R}^9, \quad \text{ou} \quad \text{---C(=O)---NH---R}^9$$
 e R⁹ é H, aminoalquila, hidroxialquila, glicidalquila, um grupo de sal de amônio quaternário, um grupo ácido, ou um grupo de sal ácido.

Sais de amônio quaternário adequados incluem aqueles de acordo com:



onde:

R¹⁰, R¹¹ e R¹² são cada um individualmente alquila, um grupo ácido, ou um grupo de sal ácido, e

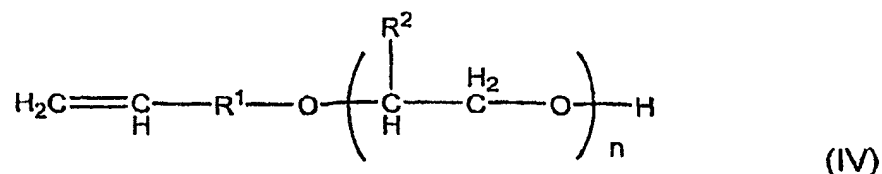
X⁻ é um ânion, tal como Cl⁻.

Grupos ácidos adequados incluem grupos de carboxialquila. Grupos de sal ácido adequados incluem grupos de sal carboxilados, tais como -R¹³COO⁻X⁺, grupos de sal de sulfonato, tais como -R¹⁴SO₃⁻X⁺, grupos de sal de sulfato tais como -R¹⁵OSO₃⁻, grupos de sal de fosfonato, tais como -R¹⁶PO₃⁻²2X⁺, e grupos de sal de fosfato tais como -R¹⁷OPO₃⁻²2X⁺, onde R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, e R¹⁷ são cada um alquila, e X⁺ é em cada caso um cátion, tal como Na⁺, K⁺, e íons de amônio.

Será observado que um grupo substituinte determinado

pode servir para mais do que uma função e se encaixar em mais do que uma das categorias descritas acima de grupo hidrofílico, grupo hidrofóbico, grupo funcional reativo, e grupo iônico, por exemplo, grupos funcionais de sal ácido propiciam locais aniônicos bem como locais reativos e podem ser utilizados como locais de reticulação por, conforme descrito abaixo, reação com um encadeador adequado.

Em uma modalidade as unidades monoméricas hidrofílicas de acordo com a fórmula (I) são cada uma individualmente derivadas de um monômero de acordo com a fórmula (IV):



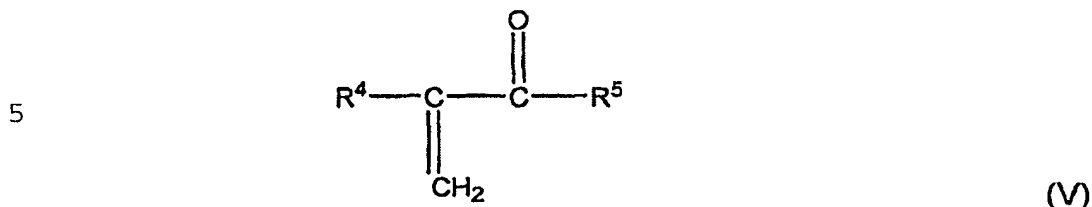
onde R^1 , R^2 , e n são individualmente como descritos acima.

Monômeros hidrofílicos adequados de acordo com a fórmula (IV) incluem poli(etileno glicol) de alila, poli(etileno glicol) de vinil oxibutileno, ou poli(etileno glicol) de vinil oxi.

Em uma modalidade, as unidades monoméricas hidrofóbicas do agente tensoativo polimérico reativo são derivadas de monômeros hidrofóbicos etilenicamente insaturados que são copolimerizados com o monômero hidrofílico de acordo com a fórmula (IV). Monômeros hidrofóbicos especificamente úteis incluem (met)acrilatos de alquila, arila e aralquila, monômeros aromáticos de vinil, tais como estireno, estireno de α -metila, e tolueno de vinila, e monômeros de hidrocarbonetos alifáticos etilenicamente insaturados, tais como isopreno e butadieno.

Em uma modalidade, as unidades monoméricas

hidrofóbicas de agente tensoativo polimérico de acordo com a fórmula (II) são individualmente derivadas de um monômero de acordo com (V):

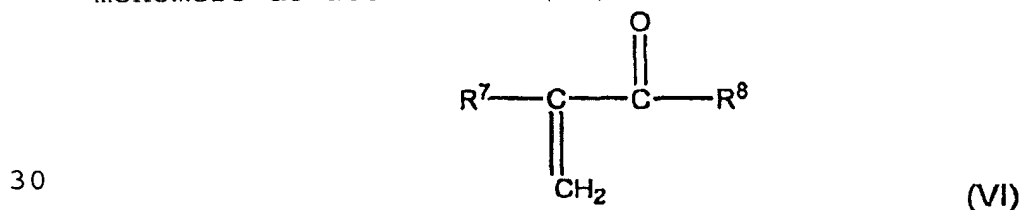


onde R⁴ e R⁵ são individualmente definidos como acima.

Monômeros hidrofóbicos adequados de acordo com a fórmula (V) incluem, por exemplo, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de isobutila, (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de 2-etil hexila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de laurila.

Em uma modalidade, as unidades monoméricas de acordo com a fórmula (III) são cada uma individualmente derivadas de um monômero etilenicamente insaturado que compreende um grupo funcional reativo, um grupo iônico ou um grupo iônico e um funcional reativo. Monômeros especialmente úteis que compreendem um grupo funcional reativo incluem monômeros funcionais etilenicamente insaturados de amino, hidroxil, carboxil, ou epóxi. Monômeros especificamente úteis que compreendem um grupo iônico incluem monômeros funcionais etilenicamente insaturados de sal ácido e de sal de amônio quaternário.

25 Em uma modalidade, o agente tensoativo polimérico compreende unidades monoméricas reativas derivadas de um monômero de acordo com (VI):



onde R⁷ e R⁸ são individualmente definidos como acima.

Monômeros reativos adequados de acordo com a fórmula (VI) incluem, por exemplo, metacrilato de t-butil-aminoetila, N-(3-aminopropil)metacrilamida, metacrilato de 5 2-aminoetila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de glicidal.

Monômeros iônicos adequados de acordo com a fórmula (VI) incluem:

10 monômeros aniônicos tais como por exemplo, sais de monômeros ácidos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, succinato de mono-2-(metacriloiloxi)etila,

monômeros catiônicos tais como por exemplo, sais de metacrilato de dimetilaminoetila e sais de metacrilato de 15 trimetilamôniometila,

monômeros anfotéricos, tais como ácido etanóico de 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacriloxietil amônio)), ácido sulfônico de 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacriloxietil amônio))propila.

Em uma modalidade, uma porção dos grupos terminais de 20 hidroxila das unidades monoméricas hidrofílicas do agente tensoativo de polímero reativo derivadas do monômero de acordo com a fórmula (IV) é sulfatada ou fosforilada para propiciar grupos de sal de ácido sulfônico ou sal de ácido fosfórico.

25 Em uma modalidade, o agente tensoativo polimérico reativo compreende, com base no número total de unidades monoméricas do agente tensoativo,

entre aproximadamente 20 e aproximadamente 90% em peso ("% em peso"), mais tipicamente entre aproximadamente 40 e 30 aproximadamente 80% em peso, e ainda mais tipicamente entre

aproximadamente 50 e aproximadamente 70% em peso, de unidades monoméricas hidrofílicas de acordo com a fórmula (I),

entre aproximadamente 10 e aproximadamente 80% em peso, mais tipicamente entre aproximadamente 20 e aproximadamente 60% em peso, e ainda mais tipicamente entre aproximadamente 30 e aproximadamente 505 em peso, de unidades monoméricas hidrofóbicas de acordo com a fórmula (II),

entre aproximadamente 0 e aproximadamente 30% em peso, mais tipicamente entre aproximadamente 0 e aproximadamente 20% em peso, e ainda mais tipicamente entre aproximadamente 0 e aproximadamente 10% em peso, de unidades monoméricas reativas de acordo com a fórmula (III).

Em uma modalidade, o polímero da presente invenção exibe um peso molecular médio de peso (" M_w ") entre aproximadamente 1.000 e aproximadamente 200.000 gramas por mole (" g/mol "), mais tipicamente entre aproximadamente 2.000 e aproximadamente 100.000 g/mol , e ainda mais tipicamente entre aproximadamente 5.000 e aproximadamente 50.000 g/mol . M_w é tipicamente determinado ao fracionar uma solução do polímero utilizando, por exemplo, cromatografia de exclusão de tamanho, e em seguida determinando o peso molecular de cada uma das tais frações de polímero, por exemplo, medindo a intensidade de dispersão de luz pelas frações ou medindo o índice refrativo das frações e comparando os resultados de índice refrativo com aqueles obtidos para um polímero de peso molecular conhecido.

O agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção pode ser um copolímero aleatório, um copolímero

alternado ou um copolímero de enxerto, ou um copolímero de blocos.

Métodos para produzir polímeros de blocos e aleatórios adequados são conhecidos na técnica. Em uma modalidade, o agente tensoativo polimérico reativo é feito por processos de polimerização de radicais livres conhecidos que utilizam monômeros etilenicamente insaturados. Em outra modalidade, o agente tensoativo polimérico reativo é feito por técnicas de polimerização de radicais livres controladas conhecidas, tais como transferência de fragmentação de adição reversível (RAFT), projeto macromolecular através de permuta de xantatos (MADIX).

Agentes de reticulação adequados para o agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção são compostos que possuem dois ou mais grupos funcionais por molécula que são capazes de reagir com grupos funcionais, tais como R^3 e R^8 , do agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção.

Em uma modalidade, R^3 é H, a rede de polímeros da presente invenção é obtida por reação do agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção com um agente de reticulação funcional de isocianato. Agentes de reticulação funcionais de isocianato adequados incluem, por exemplo, diisocianato, diisocianato de m-tetrametilxileno, trímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforeno.

Os grupos funcionais reativos do agente tensoativo polimérico reativo da presente invenção propiciam locais reativos para reticulação utilizando um agente de reticulação adequado. Por exemplo:

grupos de hidroxila propiciam locais de reticulação para reação com um agente de reticulação funcional de isocianato,

grupos de amino propiciam locais de reticulação para
5 reação com encadeadores funcionais de isocianato, acetoacetóxi, aldeído, ou epóxido,

grupos de ácidos propiciam locais de reticulação para reação com agentes de reticulação funcionais de isocianato, aziridina, ou carbodiimida,

10 grupos de epóxido propiciam locais de reticulação para reação com agentes de reticulação funcionais de amino.

Em uma modalidade, um catalisador é utilizado para promover a reação de reticulação desejado. Catalisadores adequados para promover reação de um encadeador funcional
15 de isocianato com um agente tensoativo polimérico reativo funcional de hidroxila incluem, por exemplo, dilaurato de estanho dibutila, amina tributila, amina trioctila, e amina tridodecila.

A fase aquosa da emulsão e dispersão da presente
20 invenção compreende água, mais tipicamente mais do que aproximadamente 40% em peso (% em peso) de água, mais tipicamente mais do que aproximadamente 50% em peso de água, e opcionalmente pode ainda compreender um ou mais solventes orgânicos miscíveis em água, tais como por
25 exemplo, (C₁-C₈)alcanóis, tais como por exemplo, metanol, etanol, hexanol, e misturas destes.

Em uma modalidade, a emulsão da presente invenção é uma emulsão de uma fase aquosa descontínua em uma segunda fase líquida contínua.

30 Em uma modalidade, a emulsão da presente invenção é

uma emulsão de uma segunda fase aquosa descontínua em uma fase líquida contínua.

Em uma modalidade, a segunda fase líquida compreende um líquido miscível em água, tal como um solvente de hidrocarboneto, um herbicida, inseticida, fungicida, bactericida, regulador de crescimento de planta, fertilizante, tintura, tinta, ou ingrediente farmacêutico ativo.

Em uma modalidade, a fase descontínua está na forma de gotículas, pelo menos uma porção das quais são individualmente encapsuladas dentro de uma casca substancialmente contínua da rede de polímero.

Em uma modalidade, a dispersão da presente invenção é uma dispersão de água sólida insolúvel ou partículas parcialmente solúveis em água.

Em uma modalidade, o núcleo de partícula compreende um pesticida sólido, herbicida, inseticida, fungicida, bactericida, regulador de crescimento de planta, fertilizante, tintura, tinta, ou um ingrediente farmacêutico ativo.

Em uma modalidade, as partículas compreendem um núcleo de partículas sólido que é circundado por uma casca substancialmente contínua da rede de polímeros.

Em uma modalidade a rede de polímeros é formada no meio aquoso por um processo de polimerização interfacial.

Em uma modalidade, a emulsão da presente invenção é feita por:

mistura em conjunto de uma mistura de reação que compreende fase aquosa contínua, um agente tensoativo polimérico reativo de acordo com a presente invenção, um

agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo, e um líquido imiscível em água para dispersar o líquido imiscível em água como uma fase descontínua na fase aquosa contínua, e

5 reação do agente tensoativo polimérico reativo com um agente de reticulação na interface entre a fase aquosa e a segunda fase líquida descontínua para formar a rede de polímeros.

Em uma modalidade, a mistura de reação compreende
10 entre aproximadamente 30 e aproximadamente 95 partes em peso ("pbw") de um meio aquoso, entre aproximadamente 70 e aproximadamente 5 partes em peso de líquido imiscível em água, entre aproximadamente 0,05 e aproximadamente 20 partes em peso de agentes tensoativos poliméricos reativos
15 por 100 partes em peso de líquido imiscível em água, e entre aproximadamente 0,05 partes em peso e aproximadamente 20 partes em peso de agente de reticulação por 100 partes em peso de líquido imiscível em água. A mistura de reação pode opcionalmente incluir ainda outros agentes
20 tensoativos.

Em uma modalidade, a dispersão da presente invenção é feito por:

mistura em conjunto de uma mistura de reação que compreende fase aquosa contínua, um agente tensoativo
25 polimérico reativo de acordo com a presente invenção, um agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo, e partículas insolúveis em água para dispersar partículas na fase aquosa contínua, e

reação do agente tensoativo polimérico reativo com o
30 agente de reticulação na interface entre a fase aquosa e as

partículas para formar a rede de polímeros sobre as superfícies dos polímeros.

Em uma modalidade, a mistura de reação compreende entre aproximadamente 30 e aproximadamente 95 parte em peso de meio aquoso, entre aproximadamente 70 e aproximadamente 5 partes em peso de partículas insolúveis em água sólida, entre aproximadamente 0,05 e aproximadamente 20 partes em peso de agentes tensoativos poliméricos reativos por 100 parte em peso de partículas insolúveis em água e entre 10 aproximadamente 0,05 partes em peso e aproximadamente 20 partes em peso de agente de reticulação por 100 partes em peso de partículas insolúveis em água. A mistura de reação pode opcionalmente incluir ainda outros agentes tensoativos.

15 A emulsão e dispersão de acordo com a presente invenção exibem estabilidade aperfeiçoada, mesmo em pH superior a 7.

Exemplo 1

Um agente tensoativo de polímero reativo funcional de 20 hidroxila de acordo com a presente invenção é feito como se segue. A um frasco de reação de 500 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 100 gramas de etoxilado de álcool de alila (20 moles de EO por mole, APEG-20, 25 conhecido como Rhodasurf AAE de Rhodia). O conteúdo do reator foi aquecido a 110°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio com agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 110°C, 1,2 gramas de 30 acrilato de etilexila e 2,0 gramas de 1,1'-

azobis(cianociclohexano) (Vazo 88) a 16,67%, solução em tolueno foram adicionados, seguido pela alimentação simultânea de 45,8 gramas de acrilato de etilexila durante 3 horas e 10 gramas da solução de 1,1'-azobis(cianocicloexano) acima durante 3 horas e 5 minutos. A temperatura de reação foi mantida em 108-110°C durante a adição e estendida por outras duas horas. O tolueno foi em seguida retirado em vácuo interno e a temperatura reduzida para 90°C. Para eliminar qualquer acrilato de etilexila residual, foram adicionados 0,06 gramas de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), a batelada foi mantida a 90°C por uma hora. O produto assim preparado foi solúvel em água e é um bom emulsificador.

Exemplo 2

Um agente tensoativo polimérico reativo que suporta grupo iônico com grupo reativo em segmento hidrofílico foi feito como se segue. A um frasco de reação de 500 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 100 gramas de etoxilado de álcool de alila (20 moles de EO por mole (APEG-20)), 10 gramas de ácido 3-aliloxi-2-hidroxilpropano-sulfônico a 40%, sal de sódio em água, conhecido como Sipomer COPS-1 de Rhodia Inc. O conteúdo do reator foi aquecido a 110°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 110°C, 1,0 gramas de acrilato de etilexila e 2,0 gramas de 1,1'-azobis(cianocicloexano) (Vazo 88) a 16,67%, solução em tolueno foram adicionados, seguido pela alimentação simultânea de 40,7 gramas de acrilato de

etilexila durante 3 horas e 45 minutos e 10,5 gramas da solução de 1,1'-azobis(cianocicloexano) acima durante 3 horas e 50 minutos. A temperatura de reação foi mantida em 108-110°C durante a adição e estendida por outra hora. Para eliminar qualquer acrilato de etilexila residual, foram adicionados 0,50 gramas da solução de 1,1'-azobis(cianociclohexano) acima, a batelada foi mantida a 110°C por uma hora. O tolueno e a água foram em seguida retirados em vácuo interno. O produto assim preparado foi solúvel em água e é um bom emulsificador conforme testado com tolueno em água.

Exemplo 3

Um agente tensoativo polimérico reativo que suporta grupo iônico com grupos reativos em segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, nos quais ácido acrílico foi utilizado tanto como grupos reativos quanto iônicos, foi feito como se segue. A um frasco de reação de 500 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 100 gramas de etoxilado de álcool de alila (20 moles de EO por mole (APEG-20)). O conteúdo do reator foi aquecido a 110°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 110°C, 2,0 gramas de 1,1'-azobis(cianocicloexano) (Vazo 88) a 16,67%, solução em tolueno, 0,15 gramas de ácido acrílico e 1,0 grama de acrilato de etilexila foram adicionados, seguido pela alimentação simultânea da mistura de 40,7 gramas de acrilato de etilexila e 5,85 gramas de ácido acrílico durante 3 horas e 10,0 gramas da solução de 1,1'-

azobis(cianociclohexano) acima durante 3 horas e 5 minutos. A temperatura de reação foi mantida em 108-110°C durante a adição e estendida por outra hora. Para eliminar qualquer acrilato de etilhexila residual, foram adicionados 0,50 gramas da solução de 1,1'-azobis(cianociclohexano) acima, a batelada foi mantida a 110°C por uma hora. O tolueno foi em seguida retirado em vácuo interno. O produto assim preparado foi solúvel em água e é um bom emulsificador conforme testado com tolueno em água.

10 Exemplo 4

Um agente tensoativo polimérico reativo com grupo reativo em segmento hidrofóbico foi feito como se segue. A um frasco de reação de 500 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 90 gramas de etoxilado de álcool de alila (20 moles de EO por mole (APEG-20)). O conteúdo do reator foi aquecido a 108°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 108°C, 0,30 gramas de 1,1'-azobis(cianociclohexano) (Vazo 88) a 16,67%, em 1,5 gramas de tolueno, 0,14 gramas de metacrilato de terc-butilaminoetila (conhecido como Ageflex FM-4 de Ciba Specialty Chemicals) e 0,93 gramas de acrilato de etilexila foram adicionados, seguido pela alimentação simultânea de uma mistura de 36,1 gramas de acrilato de etilexila e 5,6 gramas de metacrilato de terc-butilaminoetila durante 3 horas e 1,5 gramas da solução de 1,1'-azobis(cianociclohexano) em 9,0 gramas de tolueno durante 3 horas e 5 minutos. A temperatura de reação foi mantida em

108-110°C durante a adição e estendida por outras duas horas. A mistura de reação foi esfriada a 90°C e 0,06 gramas de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) foram adicionados. A batelada foi mantida a 90°C por uma hora. O
5 produto assim preparado foi solúvel em água e é um bom emulsificador conforme testado com tolueno em água.

Exemplo 5

Um agente tensoativo polimérico reativo análogo ao agente tensoativo do Exemplo 4 acima foi feito por um
10 processo análogo àquele usado para fazer o agente tensoativo do Exemplo 4, exceto que etoxilado de álcool de alila de 60 moles de EO por mole (Rhodasurf AAE-60), que é solúvel em água, foi substituído para o etoxilado de 20 moles utilizado no Exemplo 4.

Exemplo 6

Um agente tensoativo polimérico reativo análogo ao agente tensoativo do Exemplo 5 foi feito por um processo análogo àquele utilizado para fazer o agente tensoativo do Exemplo 5, exceto que o polímero foi preparado em um
20 solvente diferente com 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila). A um frasco de reação de 500 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 126,6 gramas de etoxilado de álcool de alila (60 moles de EO por mole (APEG-60)) e 15,0 gramas de
25 etanol. O conteúdo do reator foi aquecido a 90°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 90°C, 3,52 gramas de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) em 25 gramas de
30 etanol e uma mistura de 52,0 gramas de acrilato de

etilexila e 8,1 gramas de metacrilato de terc-butilaminoetila foram alimentados simultaneamente porém separadamente durante 3 horas e 3 horas e 5 minutos respectivamente. A temperatura de reação foi mantida em 90°C durante a adição e estendida por outra uma hora. Após o que 0,15 gramas de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) foram adicionados. A batelada foi mantida a 90°C por uma hora. O produto assim preparado foi solúvel em água, porém forneceu uma solução indistinta.

10 Exemplo 7

Um agente tensoativo polimérico reativo não-iônico foi feito a partir de viniloxibutoxipoli etileno glicol (VPEG). A um frasco de reação de 250 ml equipado com agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 100 gramas de etoxilado de álcool de viniloxilbutila de 20 moles de EO (VPEG-20, disponível por Clariant ou ao etoxilar éter de hidroxilbutila vinil). O conteúdo foi aquecido a 100°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 100°C, 47,0 gramas de acrilato de etilexila e 1,0 gramas de 1,1'-azobis(cianociclohexano) em 10 gramas de tolueno foram alimentados simultaneamente porém separadamente durante 3 horas e 3 horas e 5 minutos, respectivamente. A temperatura de reação foi mantida em 100°C durante a adição e estendida por outra hora. A mistura de reação foi esfriada a 90°C e 0,06 gramas de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) foram adicionados. Para eliminar qualquer acrilato de etilexila residual, foram adicionados 0,60 gramas da solução de 1,1'-

azobis(cianociclohexano) acima, a batelada foi mantida a 100°C por uma hora. O tolueno foi em seguida retirado em vácuo interno. O produto assim preparado foi solúvel em água e é um bom emulsificador conforme testado com tolueno
5 em água.

Exemplo 8

Um agente tensoativo polimérico reativo aniônico foi feito a partir de viniloxibutoxipoliétileno glicol (VPEG). A um frasco de reação de 250 ml equipado com agitador
10 mecânico, entrada de nitrogênio, condensador e termômetro foram carregados 100 gramas de etoxilado de álcool de viniloxilbutila de 20 moles de EO (VPEG-20). O conteúdo foi aquecido a 100°C durante 45 a 60 minutos sob pulverização de nitrogênio e agitação. A mistura e pulverização foram
15 individualmente mantidas durante a reação. Quando a temperatura alcançou 100°C, 44,2 gramas de acrilato de etilexila e 3,0 gramas de ácido acrílico neutralizado em pH 8,5 (medido em água) por N,N-dimetilaminocicloexano em 1,0 gramas de persulfato de sódio em 20 gramas de água foram
20 alimentados simultaneamente porém separadamente durante 3 horas e 3 horas e 5 minutos, respectivamente. A temperatura de reação foi mantida em 100°C durante a adição e estendida por outra hora. A batelada tornou-se turvo. O produto assim preparado foi solúvel em água para fornecer uma solução
25 indistinta.

Exemplos 7 e Exemplo Comparativo C7

Uma emulsão foi preparada utilizando o agente tensoativo de polímero reativo do Exemplo 2. O agente tensoativo polimérico reativo do Exemplo 2 (1,6 gramas) foi
30 dissolvido em 60,0 gramas de água, enquanto óleo de soja

(40,0 gramas) foi adicionado misturado com 1,6 gramas de Tolonato HDT LV2 (de Rhodia Inc.) e 0,05 gramas de dilaurato de dibutilestanho. As duas fases foram em seguida homogeneizadas a 40-50°C por 3 minutos a 5.000 rpm. O pH da emulsão foi ajustado entre 5,2 e aproximadamente 8,0. A emulsão assim obtida foi mantida a 60-65°C por 2 horas. Uma emulsão sem Tolonato HDT LV2 foi também preparada como Exemplo Comparativo C7. A emulsão do Exemplo 7 não mostrou nenhuma evidência visual de separação de fase dois dias após sua formação, enquanto a separação de fase do Exemplo Comparativo C7 foi observada após horas de sua formação.

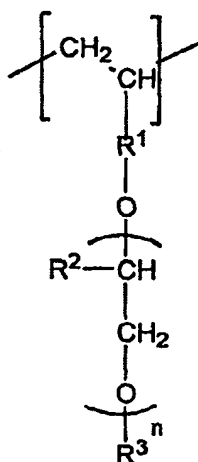


PI0710112-0

REIVINDICAÇÕES

1. Agente tensoativo polimérico reativo
caracterizado pelo fato de compreender:

(a) pelo menos duas unidades monoméricas hidrofílicas
 5 por molécula, cada uma independentemente de acordo com a
 fórmula (I):



(I)

onde:

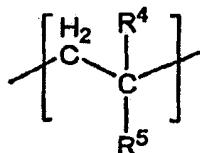
15 R^1 é alquilenos ou oxialquilenos,

R^2 é H, metila ou etila,

R^3 é H e

n é maior que aproximadamente 5 e

(b) uma ou mais unidades monoméricas hidrofóbicas por
 20 molécula, cada uma independentemente de acordo com a
 fórmula (II):



(II)

onde:

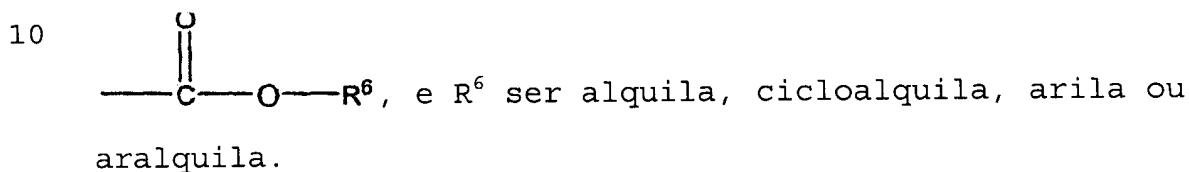
25 R^4 é H ou metila,

R^5 é um grupo hidrofóbico.

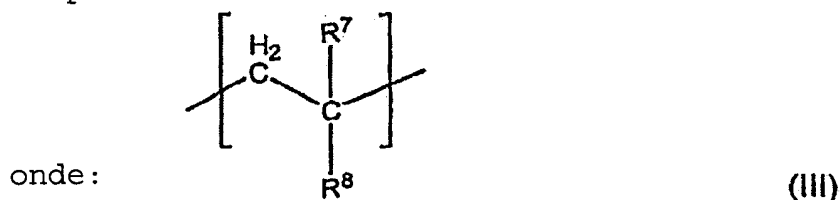
2. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a
 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R^1 ser
 metileno, R^2 ser H, R^3 ser hidroxila e n ser um número
 30 inteiro entre aproximadamente 5 e aproximadamente 100.

3. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R^1 ser alquileno ou oxialquileno, R^2 ser H, metila ou etila, mais tipicamente H, R^3 ser $-SO_3^-X$ ou $-PO_3^{2-}2X$, X ser um cátion e n ser maior que 5, mais tipicamente entre aproximadamente 5 e aproximadamente 100, e ainda mais tipicamente entre aproximadamente 10 e aproximadamente 60.

4. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R^5 ser R^6 ou



5. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma ou mais unidades monoméricas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (III):



20 R^7 é I

R^8 compreende um grupo funcional reativo, um grupo iônico, ou um grupo que compreende um grupo funcional reativo e um grupo iônico.

6. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de R^8 ser alquenila, aminoalquila, hidroxialquila, glicidalalquila, um grupo de sal de amônio quaternário, um grupo ácido, um

grupo de sal ácido, ou $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---O---}R^9$, ou $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---}R^9$,
 30 e R^9 ser H, aminoalquila, hidroxialquila, glicidalalquila,

um grupo de sal de amônio quaternário, um grupo de ácido, ou um grupo de sal ácido.

7. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender, com base no número total de unidades monoméricas do agente tensoativo, entre aproximadamente 20 e aproximadamente 90% em peso de unidades monoméricas de acordo com a fórmula (I), entre aproximadamente 10 e aproximadamente 80% em peso de unidades monoméricas de acordo com a fórmula (II).

8. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de compreender, com base no número total de unidades monoméricas do agente tensoativo, entre aproximadamente 20 e aproximadamente 90% em peso de unidades monoméricas de acordo com a fórmula (I), entre aproximadamente 10 e aproximadamente 80% em peso de unidades monoméricas de acordo com a fórmula (II) e até aproximadamente 30% em peso de unidades monoméricas de acordo com a fórmula (III).

9. Agente tensoativo polimérico, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de apresentar um peso molecular médio em peso entre aproximadamente 1.000 e aproximadamente 200.000 gramas por mol.

10. Método para estabilizar uma emulsão de uma fase líquida descontínua em uma fase líquida contínua, onde uma de tais fases compreende um líquido aquoso e a outra de tais fases compreende um líquido imiscível em água, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) propiciar um agente tensoativo polimérico reativo da reivindicação 1 e um agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo em uma interface entre a fase

líquida descontínua e a fase líquida contínua e

(b) reagir o agente tensoativo polimérico reativo com o agente de reticulação para formar uma rede polimérica na interface.

5 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de R^3 ser H e o agente de reticulação ser um agente de reticulação funcional de isocianato.

12. Emulsão caracterizada pelo fato de compreender:

10 (a) uma fase líquida aquosa;

(b) uma fase líquida imiscível em água, havendo pelo menos uma interface entre a fase líquida aquosa e a fase líquida imiscível em água e

(c) uma rede polimérica posicionada na pelo menos uma
15 interface, onde a referida rede polimérica compreende o produto de reação de um agente tensoativo polimérico reativo da reivindicação 1 e um agente de reticulação para o agente tensoativo reativo.

20 13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de R^3 ser H e o agente de reticulação ser um agente de reticulação funcional de isocianato.

25 14. Método para estabilizar uma dispersão de partículas sólidas em um meio aquoso caracterizado pelo fato de compreender:

(a) propiciar um agente tensoativo polimérico reativo da reivindicação 1 e um agente de reticulação para o agente tensoativo polimérico reativo em uma interface entre as partículas sólidas e o meio aquoso, e

30 (b) reagir o agente tensoativo polimérico reativo com

o agente de reticulação para formar uma rede polimérica na interface.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de R^3 ser H e o agente de reticulação ser um agente de reticulação funcional de isocianato.

16. Dispersão aquosa caracterizada pelo fato de compreender:

(a) um meio aquoso e

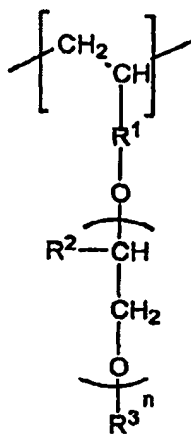
10 (b) uma ou mais partículas dispersas no meio líquido, as referidas partículas tendo cada uma um núcleo de partícula, os referidos núcleos de partícula tendo cada um uma superfície externa, e as referidas partículas tendo individualmente uma rede polimérica posicionada sobre pelo menos uma porção da superfície externa do núcleo da partícula, onde a referida rede polimérica compreende o produto de reação de um agente tensoativo polimérico reativo da reivindicação 1 e um agente de reticulação para o agente tensoativo reativo.

20 17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de R^3 ser H e o agente de reticulação ser um agente de reticulação funcional de isocianato.

AGENTES TENSOATIVOS REATIVOS E SEUS USOS EM EMULSÕES E DISPERSÕES

Agente tensoativo polimérico reativo que contém:

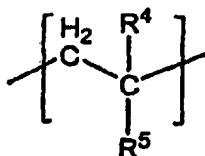
- (a) pelo menos duas unidades monoméricas hidrofílicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (I):



(I)

onde R^1 é alquileno ou oxialquileno, R^2 é H, metila ou etila, R^3 é H e n é maior que aproximadamente 5,

- (b) uma ou mais unidades monoméricas hidrofóbicas por molécula, cada uma independentemente de acordo com a fórmula (II):



(II)

onde R^4 é H ou metila, R^5 é um grupo hidrofóbico, é útil na estabilização de emulsões aquosas e dispersões aquosas.