



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

(11) PI 0516625-0 B1

(22) Data do Depósito: 18/10/2005

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: COMPOSTO TENSOATIVO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM COMPOSTO E USO DE COMPOSTOS COMO TENSOATIVOS

(51) Int.Cl.: C11D 3/37; C11D 1/00; C08G 63/688

(30) Prioridade Unionista: 18/10/2004 GB 0423072.8

(73) Titular(es): CRODA INTERNATIONAL PLC

(72) Inventor(es): HANAMANTHSA SHANKARSA BEVINAKATTI, ALAN GEOFFREY WAITE

“COMPOSTO TENSOATIVO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM COMPOSTO E USO DE COMPOSTOS COMO TENSOATIVOS”

Esta invenção refere-se a compostos tensoativos, que incluem ésteres oligoméricos ou poliméricos, compostos de poli-hidróxi hidrocarbila, em particular sacarídeo, resíduos, e resíduos de ácido dicarboxílico, modificados pela inclusão de um resíduo hidrofóbico, e ao uso de tais compostos como tensoativos, em particular como emulsificantes, em especial em formulações para o cuidado pessoal.

Para a tensoatividade efetiva em sistemas à base de água, por exemplo em emulsões óleo em água, ou dispersão de sólidos em água, é usualmente desejável usar tensoativos que são relativamente hidrofílicos, e são, de modo típico, moderadamente solúveis em água. Tais tensoativos terão usualmente um alto HLB (Equilíbrio Hidrofílico/ Lipofílico), de modo típico superior a 7, e usualmente na faixa de 8 a 18. De modo convencional, isto foi alcançado através do uso de etoxilatos de álcool tendo cadeias de polioxietileno relativamente longas, de modo típico incluindo pelo menos 10 e algumas vezes até cerca de 100 grupos EO, para álcoois tendo cadeias C_{12} a C_{18} , ou através do uso de ésteres de ácido graxo, de modo usual principalmente monoésteres de açúcar, tais que sacarose.

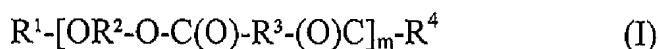
De modo correspondente, para a tensoatividade efetiva em sistemas à base de óleo, é desejável usar tensoativos que são relativamente hidrofóbicos, usualmente solúveis em óleo e freqüentemente insolúveis em água, tendo, de modo típico, um baixo HLB, por exemplo inferior a 7 e
5 usualmente na faixa de 4 a 6.

A presente invenção é baseada em nossa descoberta de que certos poliésteres de polióis e ácidos dicarboxílicos fornecem oligômeros intermediários ou polímeros, que podem ser adicionalmente esterificados, de modo típico com ácidos monocarboxílicos ou álcoois monoídricos para
10 fornecer compostos que possuem atividade tensoativa, por exemplo como emulsificantes óleo em água. Por razões de conveniência, os materiais intermediários podem ser simplesmente referidos como a oligoésteres ou oligômeros.

Deste modo, a presente invenção provê um composto
15 tensoativo, que é um monoéster ou diéster graxo de um oligoéster de um ácido dicarboxílico e um poliol, que após a poliesterificação retém pelo menos um grupo hidroxila livre.

Os compostos da invenção podem ser monoésteres ou diésteres graxos de oligoésteres terminados com bis- hidroxila; monoésteres ou
20 diésteres de álcool graxo de oligoésteres terminados com bis-carboxila; monoésteres de ácido graxo ou de álcool graxo, ou bis ésteres de ácido graxo/ álcool graxo mistos de oligoésteres terminados com mono-hidroxila mono-carboxila e a invenção inclui estes subtipos de composto.

Em particular, os compostos da invenção pertencem à fórmula
25 (I):



em que,

R^1 é H, um grupo $R^5(O)C-$, ou um grupo $R^6O-[C(O)-R^3-(O)C]$;

cada R^2 é independentemente um grupo hidrocarbila C_3 a C_{10} ,
que inclui pelo menos 1 grupo hidroxila isento de substituinte;

cada R^3 é independentemente um grupo hidrocarbilenos C_1 a
 C_{20} , em particular C_2 a C_{20} ;

5 R^4 é -OH, -OM, em que M é um metal formador de sal, um
grupo amônio ou amina, um grupo $-OR^6$, ou um grupo $-OR^2-O-R^7$;

R^5 é um grupo hidrocarbila alifático C_7 a C_{21} ;

cada R^6 é independentemente um grupo hidrocarbila alifático
 C_8 a C_{22} ;

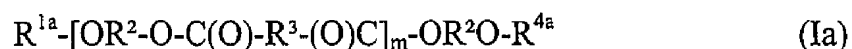
10 R^7 é H ou um grupo $-C(O)R^5$, em que R^5 é independentemente
como acima definido; e

m é de 1 a 20, em particular de 3 a 10, mais particularmente de
3, 5 a 8;

15 contanto que pelo menos um de R^1 e R^4 seja ou inclua um
grupo, que inclui um grupo hidrocarbila C_7 a C_{21} .

Dentro da fórmula geral (I), existem três grupos principais de
compostos:

a) monoésteres e bis-ésteres de ácido graxo de intermediários
oligoéster terminados com bis-hidroxila, tendo a fórmula (Ia):



20 em que,

cada R^2 , cada R^3 e m são independentemente como definidos
na fórmula (I);

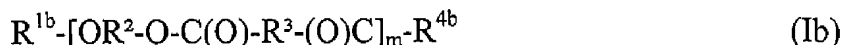
R^{1a} é um grupo $R^5(O)C-$; e

R^{4a} é -H, ou um grupo $-C(O)R^5$;

25 em que cada R^5 é independentemente como definido na
fórmula (I);

b) monoésteres de ácido graxo ou de álcool graxo e bis-ésteres
de ácido graxo/ álcool graxo de intermediários de oligoéster terminados com

hidroxil carboxila, tendo a fórmula (Ib):



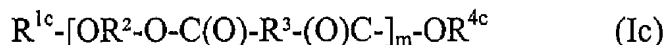
cada R^2 , cada R^3 e m são independentemente como definidos na fórmula (I);

R^{1b} é H ou um grupo $R^5(O)C-$;

5 R^{4b} é $-OH$, $-OM$, em que M é um metal formador de sal ou um grupo amônio ou amina, ou um grupo $-OR^6$;

em que cada R^5 e R^6 é independentemente como definido na fórmula (I), contanto que pelo menos um de R^{1b} e R^{4b} seja ou inclua um grupo C_8 a C_{22} ; ou

10 c) monoésteres ou bis-ésteres de álcool graxo de intermediários de oligoéster com terminação bis- carboxila da fórmula (Ic):



cada R^2 , cada R^3 e m sendo independentemente como definidos na fórmula (I);

R^{1c} é um grupo $R^6O-C(O)-R^3-(O)C-$; e

15 R^{4c} é H ou um metal formador de sal {átomo} ou {um} grupo amônio ou amina ou um grupo $-OR^6$;

em que cada R^6 é independentemente como definido na fórmula (I).

Os compostos da fórmula (Ia) incluem um resíduo “extra” do
20 resíduo poliálcool $-OR^2O-$ e como o resíduo $-OR^2O-$ são a principal fonte de hidrofilicidade na molécula é provável que tais compostos se destinem a ser relativamente hidrofílicos, usualmente solúveis em água e em particular tendo um valor HLB de a partir de 8 a 18. É provável que tais compostos utilizem cadeias de ácido monocarboxílico graxo relativamente curtas, por exemplo C_8
25 a C_{14} , em particular C_{10} a C_{12} nos ésteres finais e são usualmente monoésteres (diésteres sendo menos hidrofílicos).

Os compostos da fórmula (Ib) possuem números iguais de

resíduos de ácido dicarboxílico e poliol e são prováveis que sejam intermediários em sua hidrofilicidade e hidrofobicidade, dependendo dos resíduos particulares usados e do comprimento da (s) cadeia(s) graxa (s) nos ésteres finais.

5 Os compostos da fórmula (Ic) incluem um resíduos “extra” do resíduo de ácido dicarboxílico $-C(O)-R^3-(O)C-$ e como este é um fonte de hidrofobicidade na molécula, é provável que tais compostos se destinem a ser relativamente hidrofóbicos, usualmente insolúveis em água, freqüentemente solúveis em óleo e em particular tendo um valor HLB de 4 a 6, e podem ter
10 cadeias graxas relativamente mais longas no éster final, por exemplo, derivadas de álcoois C_{12} a C_{20} , em particular C_{16} a C_{18} .

Os compostos da fórmula (I) são compostos lineares pelo fato de que é demonstrado que a cadeia oligoéster não é ramificada ou reticulada e que o grupo graxo em R^1 ou R^4 é demonstrado como terminal na cadeia
15 oligoéster. Como abaixo discutido, os polióis [tipicamente da fórmula (II): HOR^2OH] usados na produção dos compostos da fórmula (I), possuem funcionalidade hidroxila > 2 , por exemplo sorbitol possui um total de 6 grupos hidroxila, de tal modo que existe uma possibilidade de que ocorram reações de ramificação, e de modo similar o ácido dicarboxílico [tipicamente
20 da fórmula (III): $HOOC-R^3-COOH$] pode incluir uma funcionalidade que possa permitir a ramificação, por exemplo de grupo(s) carboxila ou grupo(s) hidroxila adicionais. Os compostos da fórmula (I) podem encontrar uso como tensoativos, e em tais usos é desejável evitar este tipo ramificação, pois acreditamos que isto reduza a eficácia dos compostos como tensoativos. De
25 modo desejável, a proporção de tais materiais tendo uma estrutura análoga à fórmula (I), mas incluindo ramificação na cadeia oligoéster é inferior a menos do que 20%, em peso, de modo mais desejável inferior a menos do que 10%, em peso, e em particular inferior a 5%, em peso, do produto tensoativo.

O grupo hidrocarbila R^2 pode ser considerado como o resíduo

de um poliol correspondente HO-R²-OH (II após a remoção de dois grupos hidroxila. R² é, de modo desejável, um grupo hidrocarbila alifático, que será usualmente saturado, tendo de 3 a 10 e em particular de 4 a 8, e especialmente 6, átomos de carbono e será usualmente linear, embora ele possa incluir ramificação. O resíduo R² inclui pelo menos 1 e mais usualmente de 1 a 6, em particular de 1 a 4 e em especial 4 grupos hidroxila, que serão usualmente grupos hidroxila secundários (vide também abaixo).

Para auxiliar a manufatura dos produtos intermediários oligoméricos desejados, o poliol (II) inclui, de modo desejável, dois grupos hidroxila relativamente reativos, os grupos remanescentes sendo substancialmente menos reativos. Deste modo, na síntese que envolve a reação do poliol (II) com o ácido dicarboxílico (III) ou um derivado reativo (vide abaixo), a reação predominante é entre os grupos de ácido carboxílico e os grupos hidroxila mais reativos, para fornecer oligômeros lineares [que são subsequentelemente reagidos com o ácido monocarboxílico (IV) ou um álcool ou derivado reativo (V) (vide abaixo)]. Em particular, o poliol (II) terá dois grupos hidroxila primários e de 1 a 6, em particular de 1 a 4, e em especial 4 grupos hidroxila secundários.

De modo particularmente desejável, R² pertence à fórmula: - (CH₂)_{p1}(CHOH)_{p2}(CH₂)_{p3}- em que p₁ e p₃ são, cada qual independentemente de 1 a 3, de modo desejável 1, e p₂ é de 1 a 6, mais usualmente de 1 a 4. Os polióis correspondentes incluem glicerol, polióis C₄, tais que treitol e eritritol, polióis C₅, tais que inositol, arabitol e xilitol e polióis C₆, tais que sorbitol. Os polióis C₄ a C₆ são comumente as formas reduzidas ou hidrogenadas dos açúcares tetrose, pentose e hexose correspondentes. Em tais polióis, existem dois grupos hidroxila primários e de 1 a 4 grupos hidroxila secundários. Usualmente, será desejável ter um número relativamente grande de grupos hidroxila livres de modo a maximizar a contribuição hidrofílica desta parte da molécula, no entanto, se desejado, o número de grupos hidroxila livres pode

ser inferior ao máximo possível, por exemplo 4 com sorbitol, seja pela reação dos grupos, por exemplo através de eterificação ou esterificação, ou pelo uso de polióis modificados, por exemplo pela formação de sorbitano através da anidrização de sorbitol.

5 É possível incluir proporções relativamente pequenas de resíduos de poliol, que não possuem grupos hidroxila livres, por exemplo, como derivados de etileno, dietileno, trietileno ou propileno glicóis ou pela
10 reação do poliol de tal modo que ele possua apenas 2 grupos hidroxila, por exemplo como em isso- sorbeto derivado através de di-anidrização de sorbitol. No entanto, é geralmente desejável usar esta parte da molécula para
prover hidrofiliçidade, a proporção de tais resíduos sendo geralmente baixa, de modo típico uma média de não mais do que 25 mol %, mais usualmente
não mais do que 10 mol %, e de modo desejável não mais do que 5 mol % de
resíduos poliol na molécula.

15 O grupo R^3 pode ser considerado como o resíduo do ácido dicarboxílico correspondente $HOOC-R^3-COOH$ (III) após a remoção dos grupos de ácido carboxílico e do ácido dicarboxílico (III) ou um derivado
reativo será usualmente o precursor sintético provendo o grupo R^3 para o composto da invenção. R^3 pode ser saturado ou insaturado, linear ou
20 ramificado e pode ser aromático, por exemplo um anel fenila (fornecendo assim um ácido dicarboxílico ftálico, tereftálico ou isoftálico) e de modo
desejável alifático, de modo típico um grupo alquilenos ou alquenileno, e pode ser linear ou ramificado, e pode ser cíclico, embora, de modo desejável, ele
seja de cadeia aberta. Usualmente, R^3 é um grupo: $-(CH_2)_n-$, em que n é de 1
25 a 10, usualmente de 2 a 10, em particular de 2 a 8, de modo mais particular de 2 a 6. Como misturas de diferentes ácidos dicarboxílicos (ou derivados reativos) podem ser usadas para produzir os materiais usados na prática, n
pode parecer não ser integral, porque ele será uma média. O grupo R^3 é
usualmente não-substituído, mas pode ser substituído, por exemplo, com

grupos hidroxila ou carboxila adicionais, tal como em ácido cítrico (que possui ambos).

O grupo hidrocarbila alifático C_7 a C_{21} R^5 pode ser considerado como o resíduo do ácido carboxílico correspondente, em particular graxo: R^5COOH (IV) e dentro dos compostos da invenção aparece usualmente apenas como parte de um resíduo carboxila $R^5(O)C-$. De modo desejável, R^5 é um grupo alquila, alquenila, alcadienila C_7 a C_{17} . De modo geral, dentro desta faixa, ele será um grupo C_7 a C_{13} , em particular um grupo C_9 a C_{13} , quando for desejado que o produto final seja hidrofílico e um grupo C_{15} a C_{17} , quando for desejado que o produto final seja hidrofóbico.

O grupo R^6 é um grupo hidrocarbila C_8 a C_{22} e pode ser considerado como o resíduo do álcool correspondente, em particular graxo, R^6OH (V) e dentro dos compostos da invenção ele aparece usualmente como parte de um grupo hidrocarbiloxi - OR^6 . De modo desejável, R^6 é um grupo C_8 a C_{18} , em especial um grupo alquila, alquenila ou alcadienila.

Cada grupo R^5 ou R^6 é independentemente, de modo desejável, um grupo alquila, alquenila ou alcadienila. Em uso, pode ser desejado usar uma mistura de compostos tendo diferentes grupos R^5 ou R^6 respectivamente, por exemplo como derivados de gorduras e óleos de ocorrência natural, tais que o ácido isoesteárico e o álcool isoestearílico, respectivamente. Além disso, R^5 e R^6 podem, cada qual independentemente, ser de cadeia reta ou ramificada, por exemplo como derivados do ácido isoesteárico ou do álcool isoestearílico respectivamente, e saturados como derivados dos ácidos láurico, palmítico, esteárico ou isoesteárico ou do álcool laurílico, palmítico, estearílico ou isoestearílico, respectivamente; ou insaturados como derivados dos ácidos oleico, linoleico ou palmitoleico ou dos álcoois oleílico, linoleílico ou palmitoleílico, respectivamente.

O assim denominado “ácido isoesteárico” é um material comercialmente disponível, por exemplo, de Uniqema, e é uma mistura de

ácidos tendo de 14 a 22, com cerca de 2/3 tendo 18 átomos de carbono, incluindo cadeias laterais curtas, principalmente metila, mas também incluindo algumas etila, a ramificação da cadeia principalmente estando principalmente no meio da cadeia, de modo típico em cerca de posição 9, por exemplo de cerca da posição 6 a cerca de posição 12, na molécula de carbono 18. O peso molecular de teste (por exemplo, pelo valor ácido) está próximo daquele do ácido esteárico. “Ácido isoesteárico” é um co- produto (após a separação e hidrogenação) da manufatura dos assim denominados “ ácidos dímeros de ácidos graxos insaturados C_{18} (principalmente oleico e linoleico) através de polimerização térmica catalítica.

M é um metal formador de sal, um grupo amônio ou amina. Quando M é um metal, ele é, de modo particular, um metal alcalino, por exemplo um átomo de sódio ou de potássio; quando M é amina, ele é, de modo particular, mono-, di-, ou tri- alquil ou hidroxialquil amina, de modo típico contendo, no total, de 1 a 12 átomos de carbono; e quando M é amônio, ele pode ser não- substituído ou substituído, por exemplo, com de 1 a 4 grupos alquila, contendo tipicamente, no total, de 1 a 16 átomos de carbono.

O índice m representa o número médio de unidades de repetição na parte do éster oligomérico da molécula. De modo típico, m será pelo menos 3, mais usualmente pelo menos 3,5, e de modo desejável pelo menos 5, embora não usualmente mais do que 20 e, de modo desejável, não mais do que 10, e será de modo desejável de 3,5, em especial de 4 a 7. Como o número é uma média, m pode ser não- integral.

As propriedades dos compostos da invenção, em particular o HLB, podem ser variadas pela seleção dos componentes hidrofílicos e hidrofóbicos das moléculas. Deste modo, o aumento do comprimento do grupo hidrocarbilenos R^3 e/ ou dos grupos R^5 , e/ ou R^6 , quando estes são hidrocarbila, fornecerá um produto mais hidrofóbico; e o aumento do número de grupos hidroxila livres no grupo R^2 , geralmente ligado ao aumento do

comprimento da cadeia R^2 , irá aumentar a hidrofilicidade dos compostos da fórmula (I). Além disso, os intermediários oligoésteres terminados com bis-hidroxila fornecerão, de modo geral, produtos mais hidrofílicos, que correspondem aos intermediários com terminação mono- ou bis-carboxila, devido ao fato de que eles terão uma proporção (ligeiramente) mais alta de grupos contendo hidroxila. Quando os compostos da fórmula (I) possuem um grupo hidroxila livre, eles podem então apresentar propriedades tensoativas aniônicas, assim como propriedades não-iônicas, em especial sob condições alcalinas (embora sendo poliésteres, condições alcalinas podem conduzir a alguma hidrólise).

A cadeia polimérica nos compostos da invenção irá, de modo geral, aumentar o peso molecular e o tamanho dos compostos quando comparados com, por exemplo, tensoativos de etoxilato de álcool. Isto pode conduzir a propriedades úteis como estabilizadores em interfaces, por exemplo interfaces óleo/ água, como em emulsões, porque as moléculas serão deslocadas a partir da interface com menos facilidade.

Os compostos da invenção e, de modo particular, da fórmula (I) podem ser produzidos através da reação de um precursor de oligoéster (ou um derivado reativo) com um reagente, que é cada um ou ambos de um ácido monocarboxílico graxo (ou um derivado reativo) ou um álcool graxo (ou um derivado reativo) sob condições de esterificação. O reagente selecionado, em qualquer caso particular usado, irá depender de se o precursor de oligoéster possui terminação bis- hidroxila, possui terminação mono-hidroxila mono-carboxila ou possui terminação bis-carboxila. Para oligoésteres precursores com terminação bis-hidroxila, o reagente será um ácido carboxílico (ou um derivado reativo), para oligoésteres precursores com terminação bis-carboxila o reagente será um álcool (ou derivado reativo), para oligoésteres precursores com terminação mono-hidroxila mono-carboxila o reagente será ou um ácido carboxílico (ou um derivado reativo) ou um álcool (ou um derivado reativo)

quando o produto desejado é o mono-éster e ambos os reagentes quando o produto desejado é o diéster. Como aqueles versados na arte irão apreciar, será freqüentemente o caso em que os oligoésteres precursores práticos serão uma mistura de dois ou possivelmente de todos os três dos diferentes tipos de grupo terminal e a escolha do(s) reagente(s) subsequente poderá ser determinada pela mistura particular.

A invenção inclui, deste modo, um método para produzir um composto tensoativo da invenção, que compreende reagir um precursor de oligoéster (ou um derivado reativo) com um reagente, que é cada qual ou ambos de um ácido monocarboxílico graxo (ou derivado reativo) ou de um álcool graxo (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo do intermediário do oligoéster.

A invenção inclui, de modo particular, um método de produção de um composto da fórmula (I), como acima definido, que compreende reagir um precursor de oligoéster (ou um derivado reativo) com um reagente, que é cada qual ou ambos de um ácido monocarboxílico C_8 a C_{22} (IV): R^5COOH , ou um derivado reativo, ou um álcool C_8 a C_{22} (V): R^6OH (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo da fórmula (I).

O precursor do oligoéster pertence, de modo típico, à fórmula (VI):



em que,

cada R^2 e cada R^3 são independentemente como definidos para a fórmula (I);

$m1$ é de 1 a 20, em particular de 3 a 10, mais particularmente de 3, 5 a 8;

$n1$ é 0 ou 1; e

$n2$ é 0 ou 1;

contanto que n_1 e n_2 não sejam ambos 1.

Se n_1 e n_2 forem ambos 1, então, com efeito, m_1 seria reduzido por 1.

Correspondendo aos três subgrupos de compostos da invenção
5 como acima discutido, a invenção inclui ainda:

a. um método para produzir um composto tensoativo da invenção, que compreende reagir um oligoéster de precursor com terminação bis- hidroxila (ou um derivado reativo) com um ácido monocarboxílico graxo (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um
10 tensoativo de éster graxo do intermediário do oligoéster; em particular

um método para produzir um composto da fórmula (I), como acima definido, que compreende reagir um oligoéster de precursor da fórmula (vide abaixo) como acima definido (ou um derivado reativo) com um ácido monocarboxílico C_8 a C_{22} (IV): R^5COOH (ou um derivado reativo), sob
15 condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo da fórmula (Ia).

b. um método para produzir um composto de tensoativo da invenção, que compreende reagir um oligoéster de precursor com terminação mono-hidroxila mono-carboxila (ou um derivado reativo) com um ácido
20 monocarboxílico graxo (ou um derivado reativo) e/ ou um álcool graxo (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo do intermediário do oligoéster; em particular

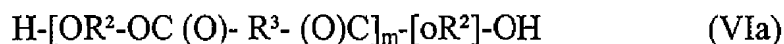
um método para produzir um composto da fórmula (I), como acima definido, que compreende reagir um oligoéster de precursor da fórmula (VIb abaixo), como acima definido, (ou um derivado reativo) com um
25 reagente, que é cada qual ou ambos de um ácido monocarboxílico C_8 a C_{22} (V); R^6OH (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo da fórmula (Ib); e

c. um método para produzir um composto tensoativo da

invenção, que compreende reagir um oligoéster de precursor com terminação bis-carboxila (ou um derivado reativo) com um álcool graxo (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo do intermediário de oligoéster; em particular

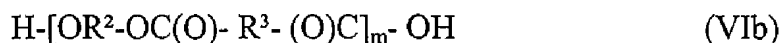
5 um método para produzir um composto da fórmula (I), como acima definido, que compreende reagir um precursor de oligoéster da fórmula (VIc abaixo) (ou um derivado reativo) com um reagente, que é um álcool C_8 a C_{22} (V); R^6OH (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo da fórmula (Ic).

10 Quando o precursor do oligoéster possui uma terminação bis-hidróxi, ele pertencerá, de modo típico, à fórmula (VIa):



em que R^2 , R^3 e m são como acima definidos para a fórmula (I); e será reagido com um ácido da fórmula (IV), sob condições de esterificação, para produzir o composto da fórmula (I). A proporção molar do ácido da fórmula
15 (IV) será, de modo usual, de pelo menos 1 mol por mol de hidroxila no oligômero (VIa), que se deseja esterificar, de modo geral 1 para um monoéster e 2 para um diéster. Não julgamos, de modo geral, ser necessário usar um excesso molar significativo do ácido monocarboxílico para promover a formação do produto de éster.

20 Quando o precursor do oligoéster possui uma terminação mono-hidróxi mono-carbóxi, ele pertencerá, de modo típico, à fórmula (VIb):



e será reagido com um ácido da fórmula (IV) ou um álcool da fórmula (V), sob condições de esterificação, para produzir o composto da fórmula (I). A proporção molar do ácido e/ ou álcool será, de modo usual, de pelo menos 1
25 mol por mol de hidroxila no oligômero (VIb) que seja desejado esterificar, de modo geral 1 para um monoéster e 2 para um diéster (naturalmente, para o diéster um destes moles será derivado de um ácido monocarboxílico e um de

um álcool). Julgamos, de modo geral, ser necessário usar um excesso molar significativo do ácido monocarboxílico para promover a formação do produto do éster.

Quando um precursor do oligoéster possui terminação bis-carbóxi, ele pertencerá, de modo típico, à fórmula (VIc):



em que, R^2 , R^3 e m são como acima definidos para a fórmula (I); e serão reagidos com um álcool da fórmula (V), sob condições de esterificação, para produzir o composto da fórmula (I). A proporção molar do álcool da fórmula (V) serão, de modo usual, de pelo menos 1 mol por mol de carboxila no oligômero (VIc), que é desejado esterificar, de modo geral 1 para um monoéster e 2 para um diéster.

Naturalmente, o produto resultante imediato será uma mistura aleatória de monoéster, diéster e oligômero não- reagido, as proporções dependendo das proporções do oligômero e de um ácido e das condições de reação empregadas.

Os precursores de oligoéster das fórmulas (VIa), (VIb) e (VIc) podem ser produzidos pela reação de um poliol (III) e de um ácido dicarboxílico (IV), sob condições de esterificação, em particular usando um catalisador, por exemplo um catalisador alcalino. A natureza particular do oligoéster ou as proporções dos oligoésteres (VIa), (VIb) e (VIc) em uma mistura irá depender da razão molar efetiva do poliol de partida (II) e do ácido dicarboxílico (III) e das condições de reação suadas na reação de esterificação. Quando os materiais de partida incluem grupos, que podem ser suscetíveis a reações de descarboxilação, por exemplo ácido malônico, ou a reação de ramificação, por exemplo ácidos tricarboxílicos, tais que o ácido cítrico (que pode ser também suscetível à descarboxilação), o uso de condições de oligomerização relativamente brandas (esterificação) pode ser útil para a obtenção do produto desejado. Verificamos que a não adição de um

catalisador separado (os grupos ácidos nos materiais de partida irão prover alguma catálise), ao mesmo tempo em que operando sob temperaturas elevadas relativamente moderadas, tal como descrito abaixo, pode proporcionar reações bem sucedidas com tais materiais, em partículas ácidos malônico e cítricos, quando o uso de catalisadores pode, como efeito, agir de modo a promover reações colaterais em uma extensão indesejável.

De modo especial, quando o poliol (II) possui quatro ou mais átomos de carbono e quatro ou mais grupos hidroxila, de modo usual, duas hidroxilas primárias e 2 ou mais hidroxilas secundárias, ele pode ser suscetível de reagir para formar ésteres cíclicos. Por exemplo, sorbitol pode formar éteres cíclicos de sorbitano, que podem reagir adicionalmente para formar o diéter dicíclico iso- sorbeto. Isto reduz o número de grupos hidroxila livres e é, deste modo, geralmente indesejável, mas pode ser requerido que seja levado em consideração quando da escolha das proporções dos materiais de partida para a produção do oligoéster intermediário. Quando o oligômero intermediário é hidroxila ou possui predominantemente terminação hidroxila, pode ser desejável usar um excesso molar do poliol (II) de modo a promover a poliesterificação acelerada na produção do intermediário, deixando poliol não- reagido neste estágio. Verificamos, de modo geral, ser necessário remover tal poliol não- reagido antes do segundo estágio de reação.

Verificamos que é prático produzir os compostos da fórmula (I), primeiramente pela produção do oligoéster (VI) (através da reação do poliol (II) e do ácido dicarboxílico (III), sob catálise alcalina e então reagir adicionalmente o oligômero com o ácido carboxílico (IV) e/ ou álcool (V). O mesmo vaso de reação pode ser usado e pode não ser necessário separar ou purificar o oligômero, antes de reação adicional. Quando do uso de álcali derivado a partir de metais alcalinos, por exemplo hidróxido ou carbonato de sódio ou potássio, álcalis particularmente suaves, tais que carbonatos, em especial carbonato de potássio, parece ser efetivo, em particular quando da

produção de oligoésteres que possuem terminação hidroxila, por exemplos os oligoésteres com terminação bis- hidroxila da fórmula (Ia). Além disso, tais catalisadores podem ser ainda usados para a esterificação adicional e é assim possível usar o mesmo catalisador usado na oligomerização. Se requerido, catalisador adicional pode ser adicionado entre o primeiro e o segundo estágios da reação.

Em relação à síntese dos oligoésteres intermediários, a presente invenção inclui um método para a produção de um oligoéster, que compreende reagir um poliol (ou um derivado reativo) (com um ácido dicarboxílico (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um oligoéster.

Sob este aspecto, a invenção provê, de modo particular, um método para a produção de um oligoéster da fórmula (VI), como acima definido, que compreende reagir um poliol da fórmula (II): $\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH}$, (ou um derivado reativo) com um ácido dicarboxílico da fórmula (III): $\text{HOOC}-\text{R}^3-\text{COOH}$ (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar o oligoéster. Como acima citado, os oligoésteres podem possuir terminação bis- hidroxila da fórmula (VIa), terminação bis-carboxila da fórmula (VI c), ou terminação mono-hidroxila mono-carboxila da fórmula (VIa).

De modo desejável, as condições de esterificação incluem:

- a. o uso de um catalisador alcalino, em particular de um catalisador alcalino suave, em especial carbonato de potássio; e/ ou
- b. uma temperatura de reação de a partir de 100°C a 200°C , mais usualmente de 120°C a 185°C e de modo desejável de 150°C a 180°C , por exemplo de cerca de 170°C ; e/ ou
- c. uma pressão de reação que seja subambiente, em particular de 50 a 250 mbar (0,5 a 25 kPa), por exemplo de cerca de 100 mBar (10 Kpa).

Nestas reações (produzir o intermediário de oligoéster ou

esterificação subsequente para formar os compostos tensoativos) a funcionalidade de ácido carboxílico pode ser substituída por derivados reativos, tais que alquila inferior, por exemplo C₁ a C₆, em particular metila ou etila, ésteres, tal como em ésteres dialquílicos do ácido dicarboxílico (III) ou ésteres do ácido (IV), que podem ser glicerídeos, tais que triglicerídeos tendo resíduos do ácido graxo (IV), ou anidridos. Usamos, de modo bem sucedido, anidridos ácidos para produzir os oligoésteres intermediários, mas deve ser tomado cuidado quando do uso de anidridos, porque eles são relativamente reativos e quando da produção do oligômero eles podem também reagir com grupos hidroxila menos reativos, conduzindo, deste modo, a oligômeros ramificados, que irão provavelmente formar géis insolúveis em água ou não- tratáveis, de pouco valor como emulsificantes, mesmo após a esterificação subsequente. Derivados de ácido carboxílico ainda mais reativos, tais que halogenetos ácidos, não serão usados, de modo geral, devido a esta razão. Quando ésteres são usados como a fonte dos ácidos carboxílicos, o catalisador usado pode ser um álcali, tal como acima descrito, ou um catalisador específico para reações de transesterificação, por exemplo um éster de titanato, tal que titanato de tetrabutila.

De modo particular, quando o poliol usado na produção do intermediário do oligoéster possui mais do que 3 grupos hidroxila, por exemplo quando ele possui cinco ou mais grupos hidroxila, em particular em átomos de carbono adjacentes, o poliol apresenta propensão a reagir, tal como através de ciclização, por exemplo, para formar sorbitano a partir de sorbitol, ou pirólise, se suficientemente aquecido. Deste modo, quando estes materiais são usados, é desejável usar temperaturas, que são mais baixas do que, de modo típico, na produção de ésteres de ácido carboxílico, em particular com ácidos de cadeia relativamente longa. De modo típico, quando do uso de tais materiais, as temperaturas usadas serão de pelo menos 100°C, mais usualmente de pelo menos 120°C e de modo desejável de pelo menos 150°C,

mas de não mais do que 200°C, mais usualmente de não mais do que 185°C, em particular de não mais do que 180°C, temperaturas de reação de cerca de 170°C sendo em particular adequadas. Tais temperaturas de esterificação relativamente suaves também parecem evitar ou reduzir a extensão da reação em grupos hidroxila secundários, deste modo minimizando o grau de ramificação no intermediário do oligoéster da esterificação de cadeia lateral nos compostos tensoativos. O uso de pressão suavemente subambiente, por exemplo de 50 a 250 mbar (0,5 a 25 kPa), por exemplo de cerca de 100 mBar (10 kPa) pode beneficiar a velocidade da reação, tornando o uso de tais temperaturas mais prático.

Se os materiais produzidos através da síntese forem coloridos, em particular por impurezas coloridas, então o nível da cor pode ser reduzido através do tratamento com carvão ativado e/ ou através de alveamento, por exemplo, com peróxido de hidrogênio, em particular quando da produção de produtos para aplicações de uso final para o cuidado pessoal.

Os compostos desta invenção podem ser produzidos de modo a apresentar uma ampla faixa de solubilidade em água e/ ou em óleo e podem, deste modo, ser usados como tensoativos em sistemas à base de água ou óleo. Em particular, os compostos da invenção pode apresentar valores de HLB na faixa de 4 a 18, incluindo a faixa relativamente hidrofílica de 8 a 18 e a faixa relativamente oleofílica (hidrofóbica) de 4 a 6.

Tensoativos usados em sistemas à base de água são, de modo geral, solúveis em água, tendo um HLB de mais do que 7, em particular de 8 a 18. Tais materiais podem ser usados como emulsificantes óleo em água, em particular em aplicações para o cuidado pessoal; como dispersantes para pigmentos; como emulsificantes em polimerização em emulsão; como agentes umectantes em sistemas aquosos; como tensoativos em detergentes domésticos, em particular em formulações para a lavagem de roupas; em formulações para a proteção de colheita, em particular como adjuvantes,

dispersantes e/ ou emulsificantes em formulações agroquímicas; e em outras aplicações.

As propriedades dos tensoativos desta invenção também os tornam adequados como emulsificantes, em particular no caso de emulsão
5 óleo em água, por exemplo em aplicações para o cuidado pessoal. Produtos em emulsão para o cuidado pessoal podem assumir a forma de cremes e de produtos leitosos, e de modo desejável e típico, incluem emulsificante para auxiliar à formação e à estabilidade da emulsão. De modo típico, produtos em emulsão para o cuidado pessoal usam emulsificantes (incluindo
10 estabilizadores de emulsão) em quantidades de cerca de 3 a cerca de 5%, em peso, da emulsão.

A fase oleosa de tais emulsões são, de modo típico, óleos emolientes do tipo usado no cuidado pessoal ou em produtos cosméticos, que são materiais oleosos, que estão líquidos em temperatura ambiente ou sólidos
15 em temperatura ambiente, em massa sendo usualmente um sólido ceroso, contanto que estejam líquidos em temperatura elevada, de modo típico de até 100°C, usualmente de cerca de 80°C, de tal modo que tais emolientes sólidos possuam, de modo desejável, temperaturas de fusão inferiores a 100°C, e usualmente inferiores a 70°C, nas quais eles podem ser incluídos e
20 emulsificados na composição.

A concentração da fase oleosa pode variar amplamente e a quantidade de óleo é, de modo típico, de 1 a 90%, usualmente de 3 a 60%, mais usualmente de 5 a 40%, em particular de 8 a 20%, e em especial de 10 a 15%, em peso, da emulsão total. A quantidade de água (ou poliol, por
25 exemplo glicerina) presente na emulsão é, de modo típico, superior a 5%, usualmente de 30 a 90%, de modo mais usual de 50 a 90%, em particular de 70 a 85%, e em especial de 75 a 80%, em peso, da composição total. A quantidade de tensoativo usada em tais emulsões é, de modo típico, de 0,1 a 10%, mais usualmente de 0,5 a 8%, de modo mais desejável de 1 a 7%, em

particular de 1, 5 a 6%, e de modo especial de 2 a 5,5 %, em peso, da emulsão.

As formulações de usos finais de tais emulsões incluem umectantes, filtros solares, produtos pós – sol, óleos para o corpo, cremes em gel, produtos contendo alto teor de perfume, cremes de perfume, produtos para o cuidado de bebês, condicionadores capilares, tonificadores para a pele e produtos para o branqueamento da pele, produtos isentos de água, produtos desodorantes e antiperspirantes, produtos para o bronzear, agentes de limpeza, emulsões de espuma 2-em-1, emulsões múltiplas, produtos isentos de conservante, produtos isentos de emulsificantes, formulações suaves, formulações para esfregação, por exemplo contendo contas sólidas, formulações silicone em água, produtos contendo pigmento, emulsões pulverizáveis, produtos cosméticos coloridos, produtos para o banho, emulsões para a formação de espuma, removedores de maquiagem, removedores de maquiagem para os olhos, e limpadores. Um tipo de formulação preferido é um filtro solar contendo um ou mais filtros solares orgânicos e/ou filtros solares inorgânicos, tais que óxidos metálicos, mas incluindo, de modo desejável, pelo menos um dióxido de titânio e/ ou dióxido de zinco em partículas.

Os tensoativos desta invenção podem ser usados como emulsificantes em polimerização em emulsão. De modo típico, a polimerização em emulsão é efetuada em emulsões de monômeros etilenicamente insaturados em água. Monômeros adequados incluem ácidos carboxílicos insaturados e os seus ésteres alquílicos, amidas, amidas N-substituídas, compostos vinil aromáticos, compostos dieno, que podem ser incluídos como monômeros ou especificamente como agentes de reticulação, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, olefinas e compostos alila hidrofóbicos.

Tais métodos de polimerização em emulsão são em particular aplicáveis para a manufatura de copolímeros acrílicos, por exemplo aqueles

em que pelo menos 50%, mais usualmente pelo menos 60%, de modo desejável pelo menos 80%, por exemplo 90% ou mais até 100%, em peso, dos monômeros são monômeros acrílicos. Os polímeros acrílicos podem ser aqueles baseados em acrilatos de alquila mistos, em especial em que o monômero predominante é metacrilato de metila, e podem incluir unidades aniônicas, tais que unidades de ácido (met) acrílico ou unidades catiônicas, tais que monômeros etilenicamente insaturados substituídos por amino.

A quantidade de tensoativo irá depender dos monômeros particulares e do sistema de polimerização usado, do grau de estabilidade coloidal requerida e do tamanho de partícula desejado do polímero no látex do produto. Por outro lado, para uma polimerização em emulsão óleo em água convencional, para fornecer um látex tendo um tamanho de partícula de a partir de 80 a 500 nm, a quantidade de tensoativo usadas deverá ser, de modo típico, de 0,25 a 5 partes, em peso, de tensoativo, por 100 partes, em peso, de monômero total (phm). De modo mais usual, a quantidade deverá ser de 0,5 a 2,5 phm, em particular de 1 a 2 phm.

Em sistemas de polimerização em microemulsão, a concentração de monômero é, de modo típico, substancialmente mais baixa do que em sistemas de polimerização em emulsão ou outra dispersão convencionais, por exemplo, de 3 a 10%, em peso. A proporção de tensoativo em relação à quantidade de monômero é também relativamente alta, devido ao fato de que a microemulsão possui uma área interfacial mais alta por massa unitária de monômero correspondendo ao tamanho de partícula da emulsão menor e níveis típicos podem ser de a partir de 10 a 150 phm. O conteúdo de sólidos total dos sistemas de microemulsão estão, de modo usual, na faixa de 15 a 30%, em peso, da emulsão total.

Os tensoativos desta invenção podem ser usados como dispersantes para sólidos em meios aquosos, em particular para pigmentos, incluindo pigmentos inorgânicos, por exemplo dióxido de titânio, óxido de

ferro pigmentar e pigmentos orgânicos, por exemplo pigmentos de ftalocianina, negro- de- fumo, e materiais similares. A quantidade de tensoativo suadas em tais aplicações de dispersante depende dos materiais empregados e da concentração da dispersão requerida, mas é, de modo usual, de 0,2 a 10%, em peso, do sólido, por exemplo do pigmento sendo dispersado. Em dispersões aquosas, para pigmentos inorgânicos, a quantidade suada é, de modo típico, de 0,05 a 5%, de modo mais usual de 0,1 a 2,5%, em peso, do sólido dispersado e para pigmentos orgânicos, de modo típico, a quantidade usada é de 3 a 10%, em peso, do sólido dispersado. Tais dispersões típicas irão conter até cerca de 70%, freqüentemente até cerca de 65% de pigmento inorgânico e até cerca de e 35%, em peso, de pigmento orgânico, mas este pode ser de até 50% para pastas de pigmento. Quando incorporado em produtos para o uso final, tais que tintas, os níveis de pigmento típicos no produto final deverão ser de cerca de 3 a 30%, em particular de cerca de 20 a 25%, para pigmentos inorgânicos, de cerca de 1 a cerca de 15% para pigmentos orgânicos, em particular de cerca de 10 a cerca de 12%, em especial para pigmentos orgânicos do tipo ftalocianina, e de cerca de 0,5 a cerca de 5%, em particular de cerca de 3 a cerca de 3%, para negro- de- fumo. A fase contínua em tais dispersões será, de modo usual, à base de água.

Os tensoativos podem ser também usados como detergentes domésticos, por exemplo em aplicações para a lavagem de roupas e podem ser usados isoladamente ou em combinação com outros tensoativos, não-iônicos, aniônicos, catiônicos, anfotéricos e/ ou zwiteriônicos. Formulações incluindo tensoativos desta invenção para o uso para a lavagem de roupas irão, de modo típico, também incluir outros componentes, incluindo um ou mais de reforçadores, por exemplo fosfatos, em particular tripolifosfato de sódio; substâncias orgânicas, tais que citrato e/ou tartarato; e/ ou zeólitos; auxiliares de fluxo e/ ou de filtração, usualmente usados em formulações em pó, que podem incluir co-reforçadores, tais que carbonato e/ ou bicarbonato

de sódio, em particular em pós em que o reforçador é um zeólito (embora, devido ao fato de que co- reforçadores típicos são alcalinos, eles não serão usualmente usados em formulações para a lavagem manual); inibidores de corrosão; auxiliares de anti- redeposição, tais que carbóxi metil celulose; e
5 abrilhantadores ópticos. Outros componentes podem também incluir perfumes; enzimas, incluindo lipases, proteases, celulasas e/ ou amilases; alvejantes, de modo típico baseados em perborato de sódio, percarbonato de sódio ou materiais similares, que serão, de modo típico, usados com ativadores de alvejamento, tais que tetraacetil etileno diamina (TAED); e
10 estabilizadores, tais que fosfonatos ou ácido etileno diamina tetraacético (EDTA), usualmente como o sal de sódio; sabões; agentes de controle de espuma (frequentemente sabões) e condicionadores de tecido (amaciantes) tais que sais de amônio quaternário e óxidos de amina, que podem ser revestidos sobre argilas do tipo bentonita.

15 Os compostos da invenção podem ser usados como tensoativos em formulações agroquímicas, em particular como adjuvantes, por exemplo com herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas e formulações de regulador do crescimento de planta, dispersantes e/ou emulsificantes. A quantidade de tensoativo, usada para dispersar a(s) substância(s) agroquímica(s) está, de
20 modo típico, em uma concentração de 1 a 30%, com base na formulação e usada como um adjuvante, em uma concentração de 5 a 60%, com base nas formulações de concentrado e de 1 a 100% ou como componentes para a adição a misturas em tanque. Outros componentes convencionais podem ser incluídos em tais formulações, tais que óleos, por exemplo óleo(s)
25 mineral(ais), óleo(s) vegetal(ais), e óleo(s) vegetal(ais) alquilados; solventes e/ ou diluentes; e outros tensoativos, que podem ser tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos ou tensoativos não- iônicos. Tais outros componentes irão, como no caso de formulações que utilizam tensoativos puramente convencionais, ser usados nas quantidades baseados no efeito desejado.

Os tensoativos da invenção podem ser também usados em aplicações de campo de óleo, por exemplo como agentes de formação de espuma em perfuração com espuma, como inibidores de hidrato de gás cinético e como lubrificantes de fluido de perfuração à base de água.

5 Fluidos de perfuração com espuma são fluidos de perfuração à base de água, nos quais a fase aquosa é espumada, por exemplo, de modo a minimizar o dano de formação de formações sensíveis à água. Como agentes de formação de espuma em fluidos de perfuração com espuma, a quantidade de tensoativo usada será, de modo típico, de 1 a 3%, de modo mais usual de 1
10 a 2 %, em peso, do fluido de perfuração.

 Inibidores de hidrato de gás cinético são materiais adicionados à água contendo hidrocarbonetos, em particular correntes contendo alcano hidrocarboneto C1 a C4, de modo a retardar a formação de hidrato de gás ou para modificar a forma do cristal do hidrato de gás, de modo a reduzir a
15 aglomeração de cristal, que, de outro modo, iria conduzir ao bloqueio da tubulação ou similar. Na inibição de hidrato de gás, os tensoativos serão usados, de modo típico, em de 0,05 a 5%, em peso, com base na fase aquosa da corrente sendo tratada.

 Os compostos tensoativos da invenção podem ser usados para
20 prover a lubrificidade aumentada em fluidos de perfuração à base de água. Em uso, nesta aplicação, a quantidade de tensoativo usada irá, de modo típico, ser de 0,05 a 10%, em peso, do fluido.

 Tensoativos usados em sistemas à base de óleo são, de modo geral, solúveis em óleo e, de modo usual, insolúveis em água, e possuem, em
25 particular, um HLB de menos do que 7, de modo mais usual de 4 a 6. Tais materiais podem ser usados como emulsificantes e/ou estabilizadores para emulsões água em óleo; ou como dispersantes para sólidos em líquidos não aquosos. Como tais, eles podem ser usados em uma ampla variedade de aplicações, incluindo em: polimerizações em emulsão (água em óleo), em

particular para produzir poliacrilamida (PAM) ou polímeros relacionados através de polimerização em emulsão inversa de radical livre (i-PAM); explosivos em emulsão; emulsões cosméticas em água em óleo; produtos agroquímicos, em particular reguladores do crescimento da planta, herbicidas, e/ou pesticidas, emulsões, dispersões e suspoemulsões; e como emulsificantes e/ ou dispersantes; dispersões de sólidos, tais que pigmentos e/ ou sais metálicos inorgânicos inertes, em especial em meios orgânicos; aditivos de fluido de perfuração em campo de óleo, em particular como dispersantes e/ ou emulsificantes para lamas de perfuração e fluidos de perfuração em emulsão invertida; aplicações de trabalho em metal, de modo particular em emulsões de óleo de laminação e em fluidos de corte.

Os tensoativos da invenção podem ser usados como emulsificantes em polimerização i-PAM, nos quais acrilamida e qualquer comonômero (s) são dissolvidos em água, esta solução é emulsificada em óleo, usando tensoativos como emulsificantes e estabilizadores, e a polimerização é iniciada. O resultado é uma dispersão de gotículas de água, contendo PAM dissolvido, e o óleo. Embora a viscosidade da solução de PAM aquosa seja alta, a viscosidade efetiva da emulsão é determinada primariamente através da fase contínua oleosa, selecionada para ser adequadamente baixa. Em uso, por exemplo no tratamento de água, a emulsão tem que ser rompida, usualmente através de inversão quando da diluição em água. O sistema tensoativo precisa prover estabilidade em emulsão adequada antes, durante e após a polimerização (para armazenamento), mas permitir a pronta ruptura da emulsão durante a inversão quando da diluição em água, de modo a facilitar a rápida liberação do polímero de poliacrilamida na fase aquosa, na qual ele irá agir. A inversão é usualmente promovida pela adição de tensoativos hidrofílicos após a polimerização. Tensoativos relativamente oleofílicos da invenção podem ser usados para emulsificar e/ou estabilizar a emulsão água em óleo, usada neste tipo de processo de polimerização.

Em i-PAM, a fase oleosa é, de modo típico, um óleo mineral, em particular um óleo de parafina, ou um óleo de éster e a quantidade de tensoativo do emulsificante usada é de modo típico, de 2,5 a 7%, de modo usual de 3 a 4, em peso, da emulsão de polimerização. O sistema de emulsificante irá, de modo típico, combinar um tensoativo polimérico, em particular incluindo um tensoativo da invenção, em especial da fórmula (I), e um tensoativo de baixo HLB de baixo peso molecular (relativamente menos eficaz como um estabilizado da emulsão, de tal modo que a estabilização da emulsão não seja tão boa que a inversão seja difícil) - o baixo peso molecular permite com que ele seja prontamente difundido em afastamento da interface da fase durante a inversão. De modo usual, os tensoativos de baixo peso molecular são monoglicerídeos de ácido graxo, ésteres de sorbitano de ácido graxo, ou tensoativos similares. As proporções relativas, em peso, de tensoativo polimérico para o tensoativo de baixo HLB de baixo peso molecular são, de modo típico, de 5:95 a 50:50, mais usualmente de 10: 90 a 40: 60 e de modo usual de cerca de 15: 85 a 30: 70.

Tipos oleofílicos de tensoativos desta invenção podem ser também usados na dispersão de sólidos, em particular de pigmentos, tais que aqueles acima descritos, em meios não aquosos, tais que álcool ou meios aromáticos. Em tais usos, a quantidade de tensoativo usada será, de modo típico, de 0,5 a 7,5%, mais usualmente de 1 a 5%, em peso, da dispersão.

Os compostos da invenção são também úteis como emulsificantes ou estabilizadores de emulsão em explosivos em emulsão, nos quais um oxidante, de modo típico uma solução aquosa de um sal oxidante, de modo usual nitratos, é emulsificada em um líquido combustível, de modo típico um combustível de hidrocarboneto, tal que mineral e/ ou óleo de parafina, que pode também incluir outros componentes de petróleo, por exemplo cera microcristalina, cera de parafina, cera de fragmentos de carvão e/ ou resíduos de destilação de refino de petróleo. A solução de oxidante é, de

modo usual, uma solução aquosa saturada ou supersaturada, de sais de nitrato, em particular NH_4NO_3 , nitratos de metal alcalino ou nitratos de metal alcalino terrosos, opcionalmente com proporções menores de outros sais, por exemplo, NH_4Cl , e contém, de modo típico, de 40% a 70%, em peso, de nitrato de amônio e 20% de outros nitratos. A fase do oxidante interna é de modo típico, de pelo menos 75%, mais usualmente de mais do que 90%, por exemplo de cerca de 95%, em volume, do explosivo em emulsão. Para o uso, explosivos em emulsão incluem também, de modo típico, aditivos para sensibilizar as composições para a detonação. De modo usual, isto é executado através da adição de materiais, que fornecem superfícies sólidas, por exemplo, NH_4NO_3 sólido, em especial como escórias, ou como vácuos enchidos com gás, por exemplo pela inclusão de nitrito de sódio, que produz gás através de reação química, ou microesferas de vidro, que fornecem vácuos físicos.

Os compostos da invenção, em particular da fórmula (I), podem ser usados como emulsificantes isoladamente ou em combinação com outros emulsificantes tipicamente solúveis em óleo, em particular ésteres de ácido graxo de sorbitano, tais que monooleato de sorbitano (SMO); fosfolipídeos, tais que sojalecitina ou derivados de oxazolina ou imidazolina dos mesmos: produtos de reação de PIBSA alcanolamina; ou produtos de condensação de ácido graxo com polietileno glicóis. A quantidade total de emulsificante usadas nos explosivos em emulsão é, de modo típico, de 0,5 a 5%, mais usualmente de 1 a 4%, em peso, com base na emulsão total. De modo desejável, a proporção de emulsificante da fórmula (I) é de pelo menos 50%, mais usualmente de pelo menos 75%, em peso, do emulsificante total usado no explosivo em emulsão.

Os compostos da invenção podem ser usados como água em dispersantes oleosos e/ ou emulsificantes para o cuidado pessoal e aplicações cosméticas, em particular, em formulações que incluem concentrações relativamente altas de solutos em uma fase hidrofílica dispersada e na

manufatura de emulsões múltiplas. A fase oleosa usada neste aspecto da invenção é, de modo típico, um óleo emoliente, que pode estar líquido ou sólido em temperatura ambiente.

5 A fase descontínua, usualmente aquosa, pode ser água ou um líquido à base de água, ou uma fase hidrófila, que pode ser uma solução em água do material hidrofílico ou a fase descontínua pode, em certos casos, ser uma fase líquida substancialmente isenta de água do material hidrofílico. Em tais sistemas, o tensoativo da invenção é usado, de modo típico, em uma quantidade de 0,5 a 5%, mais usualmente de 1 a 2%, em peso, da emulsão
10 total.

Os tensoativos desta invenção podem ser usados como emulsificantes e/ ou dispersantes em aplicações agroquímicas. A invenção, deste modo, inclui uma emulsão ou dispersão agroquímica, na qual pelo menos um composto tensoativo da invenção, em particular da fórmula (I), é
15 incluído como um emulsificante ou dispersante, Dentro deste, de modo mais particular, a invenção inclui:

i. uma emulsão agroquímica, que inclui um material agroquimicamente ativo, que é dissolvido, dispersado ou emulsificado em um primeiro componente líquido, o primeiro componente líquido sendo
20 emulsificado em um segundo componente líquido;

ii. uma formulação agroquímica, que inclui um material agroquimicamente ativo, que é dissolvido, dispersado ou emulsificado em um primeiro componente líquido, um segundo componente líquido sendo emulsificado no primeiro componente líquido;

25 iii. uma dispersão agroquímica, na qual um componente sólido é dispersado em uma fase líquida.

O(s) material(ais) agroquimicamente ativo(s), incluídos nas emulsões e/ ou dispersões neste aspecto da invenção podem incluir um ou mais reguladores do crescimento da planta, herbicidas, e/ ou pesticidas, por

exemplo inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, miticidas, rodenticidas, bactericidas, moluscicidas, e repelentes de pássaros. Exemplos de classes de substâncias ativas incluem: Herbicidas: incluindo herbicidas solúveis em água, em particular não- seletivos, particularmente herbicidas N-
 5 fosfometil glicina, por exemplo Glifosato e Sulfosato, e os tipos glufosinato de bipyridila de herbicidas não- seletivos, triazinas, uréias substituídas, sulfonil uréias, ácidos piridina carboxílicos, ácidos arilóxi alcanóicos, ácidos 2-(4-arilóxi-fenóxi) propiônicos, bis- carbamatos; Fungicidas: incluindo tiocarbamatos, em particular alquilenobis (ditiocarbamato)s, estrobilurinas,
 10 dicarboximidas, benzimidazóis, azóis, fungicidas inorgânicos; inseticidas, incluindo benzoil uréias; e Acaricidas, incluindo tetrazinas.

Aplicações particulares dos tensoativos poliméricos da invenção em produtos agroquímicos incluem:

Emulsões concentradas, que contêm tanto fases aquosas e não-
 15 aquosas com a fase contínua sendo aquosa.

Emulsões agroquímicas óleo em água são, de modo geral, emulsões brancas não- transparentes, que são aplicadas após a diluição adicional no tanque de pulverização.

Emulsões água em óleo, que são emulsões não- transparentes
 20 (brancas) e que são, de modo típico, comercializadas como formulações prontas para o uso, sistemas de volume ultra baixo, e outras aplicações especiais.

Dispersões, em um líquido de base aquosa ou oleosa, de componentes sólidos, que serão usualmente substâncias ativas insolúveis, em
 25 particular fungicidas ou herbicidas, mas que podem ser componentes sólidos insolúveis não- agroquimicamente ativos.

Suspoemulsões, que são sistemas, nos quais pelo menos um líquido e pelo menos uma fase dispersa é incluída em uma fase contínua, que é usualmente aquosa.

Formulações combinadas, em particular dispersões concentradas, nas quais os compostos da fórmula (I) podem ser usados como dispersantes em formulações, que combinam substâncias agroquímicas tendo diferentes formas físicas ou apresentações na formulação e/ ou atividades diferentes.

Nas composições agroquímicas, os tensoativos da invenção, em particular da fórmula (I), podem ser usados isoladamente ou em combinação com outros tensoativos poliméricos, mas, de modo desejável, a proporção do tensoativo da invenção, em particular da fórmula (I), é de pelo menos 50%, mais usualmente de pelo menos 75%, em peso, do tensoativo polimérico total, usado como emulsificante e/ ou estabilizador e/ou dispersante na composição.

Uma área de importância prática neste aspecto da invenção são ou filtros solares ou bloqueadores solares ou outros produtos cosméticos contendo componentes de filtro solar e/ ou protetor solar. Os filtros solares ou bloqueadores solares podem ser bloqueadores solares físicos, tais que aqueles à base de dióxido de titânio, por exemplo dióxido de titânio ultrafino, ou óxido de zinco, que são entendidos como agindo através da forte dispersão da radiação ultravioleta, em particular agentes de protetor solar UVB e UVA. A quantidade de filtros solares e/ ou de bloqueadores solares usada irá depender das propriedades dos materiais usados, mas de modo típico, para bloqueadores solares típicos, a quantidade será de 0,1% a 5%, de modo mais usual de 0,25 a 2, 5%, em peso, da emulsão total, e para os filtros solares e/ou bloqueadores solares de 0,05 a 3%, de modo mais usual de 0,1 a 1, 5%, em peso, da emulsão total. Dependendo de sua natureza, os componentes dos filtros solares e dos bloqueadores solares podem estar presentes, de modo geral, na fase descontínua aquosa ou na fase contínua oleosa, ou em ambas as fases. De modo particular, quando o protetor solar é um protetor solar físico, a emulsão total será suspensão e emulsão combinadas, e estas são usualmente

referidas como a suspoemulsões (vide detalhes abaixo).

Suspoemulsões são uma outra área importante neste aspecto da invenção. Elas são resumidamente referidas acima em conexão com bloqueadores solares, mas outros componentes sólidos podem ser incluídos, tais que pigmentos, que são freqüentemente incluídos na produção de produtos cosméticos. Quando são usados pigmentos, eles podem ser pigmentos orgânicos ou inorgânicos, e podem estar presentes na fase oleosa, em particular no caso de pigmentos orgânicos e de pigmentos inorgânicos hidrofóbicos, ou na presente na fase aquosa, em particular no caso de pigmentos inorgânicos hidrofílicos, ou em ambas as fases, quando usadas, estão presentes, de modo típico, em concentrações de a partir de 0,5 a 20%, ou de modo mais usual de 1 a 10%, em peso, da emulsão.

De modo geral, a quantidade do composto da fórmula (I), usada em composições cosméticas deste aspecto da invenção, é de 0,5 a 7%, mais usualmente de 1 a 5%, em peso, da formulação. O composto da fórmula (I) pode ser usado isoladamente ou em combinação com outros emulsificantes poliméricos, mas, de modo desejável, a proporção do composto da fórmula (I) é de pelo menos 50%, de modo mais usual de pelo menos 75%, em peso, do emulsificante total usado na estabilização da emulsão cosmética.

Os compostos tensoativos da invenção podem ser também usados como desemulsificantes em aplicações de campo de óleo. Desemulsificantes são usados, de modo típico, para auxiliar à separação da água emulsificada na fase de hidrocarboneto dos óleos. Em uso como desemulsificantes, a quantidade de tensoativo usadas como um desemulsificante será, de modo típico, de a partir de 1 a 500 ppm, em particular de 5 a 150 ppm, em peso, da corrente oleosa.

Os compostos tensoativos da invenção podem ser também usadas como emulsificantes e/ ou lubrificantes nas aplicações de trabalho em metal, em particular em emulsões de óleo de laminação e fluidos de corte.

Os compostos da invenção podem ainda ser usados como sólidos finamente divididos dispersantes em fluidos não- aquosos, em particular em meios orgânicos líquidos. Exemplos de tais materiais incluem pigmentos, em particular para tintas e tintas solventes; corantes, que incluem corantes dispersos; óxidos metálicos magnéticos; extensores e cargas; agentes
 5 abrilhantadores ópticos; e auxiliares têxteis; sólidos para lamas de perfuração de emulsão invertida e à base de óleo; partículas sujas e sólidas em fluidos de limpeza a seco; e materiais magnéticos para meios de gravação magnética. O meio é, de modo típico, um óleo, tal que um hidrocarboneto ou um óleo de éster natural ou sintético, ou uma resina de composição de revestimento, tal
 10 que uma resina alquídea, ou uma mistura especial de glicóis, usados de modo típico na preparação de pastas de pigmento ou concentrados de pigmento para vários fins. Tais dispersões contêm, de modo típico, de 5 a 95%, mais usualmente de 10 a 60%, e em especial de 20 a 50%, em peso, do sólido, dependendo da natureza do sólido e das densidades relativas. A dispersão
 15 pode ser produzida através de um método convencional para a produção de dispersões.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção. Todas as partes e percentuais estão em peso, a não ser que mencionado de outro modo.

20

Materiais:

Polióis

PC6a sorbitol (100% ativo)

PC6b sorbitol (70%, em peso, em solução aquosa)

PC3 glicerol (100% ativo)

25

PC5 xilitol (100% ativo)

PC3/C6 mistura de glicerol sorbitol (razão molar 1:3)

Di-ácidos

DAC6 ácido adípico

DADMA adipato de dimetila

	DAC4	ácido succínico
	DAC8	ácido subérico
	DAC10	ácido sebácico
	DAC5	ácido glutárico
5	Mono-ácidos	
	MAC8	ácido octanóico
	MAC12	ácido láurico- Prifac 2922 de Uniqema
	Macofa	ácidos graxos de óleo de coco (principalmente C ₁₂)
10	MAC16	ácido palmítico
	MAC18	ácido esteárico
	MAC18i	ácido iso-esteárico (uma mistura de ácidos graxos C ₁₄ a C ₂₂ , em média cerca de C ₁₈)
	Catalisadores	
15	Cat1	K ₂ CO ₃
	Cat2	NaOH
	Óleos	
	Óleo 1	óleo isso- hexadecano (Arlamol HD de Uniqema)
20	Tensoativos	
	Surfl	etoxilato de álcool estearílico (Brij 78 de Uniqema)

Métodos de Teste

O valor ácido (AV) foi medido pelo método da ASTM D1980-

25 87

Estabilidade em Emulsão

Emulsões óleo em água (1% p/p de emulsificante, 20% p/p de óleo) foram preparados pela pesagem de 158 g de água desmineralizada em um béquer de forma alta, adição de 2 g de emulsificante de teste e agitação da

mistura usando dispositivo magnético e placa quente/ agitador em temperatura ambiente até que completamente dissolvidas. 40 g do Óleo 1 foram então adicionados à solução aquosa e a mistura homogeneizada usando um misturador Ultra Turrax T25 a 11000 rpm (cerca de 183 Hz) durante 2 minutos. A emulsão resultante foi transferida a dois cilindros volumétricos de 50 ml, um dos quais foi armazenamento em temperatura ambiente (Amb) e outro em uma caixa quente a 50°C. O tamanho de gotícula médio da emulsão (em μm) das amostras armazenadas foi medido usando um Coulter Multisizer II após 1 dia (1D), 1 semana (1W) e 1 mês (1 M).

10 **Exemplos de Síntese**

Exemplo SE1 – Laurato de Poli (adipato de sorbitol)

Sorbitol anidro (182 g; 1 mol), ácido adípico (87,6 g; 0,6 mol) e carbonato de potássio (9,66 g; 7 mol % com base em sorbitol) foram carregados a um frasco de base redonda de 250 ml, ajustado com um agitador de hélice, condensador de água de braço lateral e frasco de coleta, bomba a vácuo, espargidor de nitrogênio e termômetro (par térmico) e sobre uma isomanta. A mistura foi aquecida sob agitação (200 rpm) para destilar a água livre (em sua maior parte abaixo de 130°C); vácuo (100 mbar) foi então aplicado e a temperatura foi aumentada para 170°C e mantida até que o valor ácido da mistura fosse $< 5 \text{ mg KOH. g}^{-1}$ (normalmente de 3 a 4 horas). O vácuo foi então liberado e ácido láurico fundido (30,1 g; 0,15 mol) a cerca de 90°C foi adicionado. Vácuo (500 mbar) foi novamente aplicado e a mistura agitada (300 rpm) com o espargidor de nitrogênio, até que o valor ácido fosse $< 5 \text{ mg KOH. g}^{-1}$ (normalmente após cerca de outras 3 a 4 horas); o vácuo foi então liberado e o produto descarregado.

A estrutura do produto foi confirmada usando espectrometria de massa MALDI e cromatografia de permeação em gel.

Ésteres adicionais de ésteres de oligopoliol foram produzidos pelo método geral exposto no Exemplo SE1, mas fazendo alterações no

5 materiais de partida, proporções ou condições do material. A Tabela 1a abaixo (incluindo SE1 para estar completa) expõe o diácido e outros materiais usados e as condições de reação para a esterificação por oligomerização e a Tabela 1b expõe o monoácido e as condições para a esterificação do segundo estágio, junto com alguma informação sobre as propriedades dos produtos produzidos. Nestas tabelas, os valores % molares são baseados no poliol usado.

10 Na produção destes compostos, variações da via sintética descrita no Exemplo SE1 foram também usadas. Em particular, sorbitol anidro foi substituído pelo sorbitol aquoso usado em SE1 e pelo materiais incluindo resíduos de ácido succínico; anidrido succínico poderia ser usado em vez do ácido succínico, por exemplo usando o procedimento que se segue:

15 200 g de sorbitol anidro (1,10 mol), 65,9 g (0,66 mol) de anidrido succínico e 11,5 g (7,5 mol %, com base em sorbitol) de carbonato de potássio foram carregados em um frasco de base redonda de 500 ml, equipado como em SE1. A mistura foi aquecida sob agitação (200 rpm) a 140°C. Após 30 minutos nesta temperatura, foi tomada uma amostra para a análise de FT-IR (para confirmar a ausência de anidrido). A temperatura foi aumentada para 165°C e um vácuo (100 mbar) foi aplicado. A reação foi mantida nestas condições, até que o valor ácido da mistura da reação fosse < 5 mg KOH. g⁻¹ (normalmente de 3 a 4 horas). O vácuo foi liberado e o produto foi descarregado.

Usando estas métodos, os produtos foram muito similares aos compostos correspondentes, produzidos pelo uso do método SE1.

Tabela 1a

Ex. n°	Poliol	Diácido		Catalisador		Temp. °C	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Média
		Tipo	Mol ¹	Tipo	Mol% ¹				
SE1	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	173	atm	3,5	4,7
SE2	PC6a	DAC6	0,7	K ₂ CO ₃	7,5	171	atm	9,7	4,9
SE3	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	174	atm	9	4,9
SE4	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	168	atm	13	4,8
SE5 ²	PC6a	DADMA	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	159	atm	8	N/a
SE6 ²	PC6a	DAC4	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	165	atm	12,5	9,2
SE7	PC6b	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,5	4,4
SE8	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	3,5	5,9
SE9	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	2,0	7,3
SE10	PC6a	DAC8	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	2,0	6,8
SE11	PC6a	DAC8	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	2,5	3,9
SE12	PC6a	DAC10	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	3	4,6
SE13	PC6a	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	3	3,9
SE14	PC6a	DAC5	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	2	4,6
SE15	PC6a	DAC4	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	3	6,2
SE16	PC6a	DAC8	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	2,5	5,1
SE17	PC6b	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,5	2,6
SE18	PC3	DAC4	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,0	4,2
SE19	PC3	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,5	2,4
SE20 ³	PC3/PC6b	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	5,2	2,9
SE21	PC5	DAC6	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,0	3,9
SE22	PC6b	DAC10	0,6	K ₂ CO ₃	7,5	170	100	4,0	4,5

Tabela 1b

Ex. n°	Monoácido		Temp. (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Média	Observações
	Tipo	Mol ¹					
SE1	MAC12	0,25	173	atm	3,5	4,5	Claro – fase 1
SE2	MAC12	0,25	171	atm	9,3	4,5	Claro – fase 1
SE3	MAC12	0,35	174	atm	7,3	4,3	Claro – fase 1
SE4	MAC12	0,25	177	atm	19	2,5	Claro – fase 1
SE5 ²	MAC12	0,25	174	atm	9,0	3,8	Mistura turva – fase 2
SE6 ²	MAC12	0,25	183	atm	18,5	9,2	Mistura turva – fase 2
SE7	MAC12	0,25	170	500	6,5	4,7	Claro – fase 1
SE8	Macofa	0,25	182	atm	20,0	5,9	Mistura turva – fase 2
SE9	MAi-C18	0,25	200	atm	16,0	7,3	Mistura turva – fase 2
SE10	MAC16	0,25	180	400	13,0	6,8	Mistura turva – fase 2
SE11	MAC12	0,25	170	500	4	4,3	Claro – fase 1
SE12	MAC12	0,25	170	500	5	3,3	Claro – fase 1
SE13	MAC12	0,25	170	500	3	4,6	Claro – fase 1
SE14	MAC8	0,25	170	atm	7,5	8	Claro – fase 1
SE15	MAC8	0,25	170	atm	9	13,8	Claro – fase 1
SE16	MAC12	0,25	170	500	3	4,7	Claro – fase 1
SE17	MAC12	0,20	170	500	3	4,8	Claro – fase 1
SE18	MAC12	0,25	170	500	4	12,3	Turvo – fase 2
SE19	MAC12	0,25	170	500	4,5	2,3	Claro – fase 1
SE20	MAC12	0,25	170	500	5,3	4,1	Claro – fase 1
SE21	MAC12	0,25	170	500	4	3,9	Claro – fase 1
SE22	MAC18	0,15	170	500	6	4,2	Claro – fase 1

- 1 razões molares / percentuais com base em sorbitol
- 2 ácido láurico adicionado após 8 horas de reação de oligomerização
- 5 3 glicerol: sorbitol – razão molar de 0,25: 0,75

Exemplos de Aplicação

Exemplo de Aplicação AE1

As emulsões óleo em água foram produzidas usando a seguinte formulação geral:

5	Material	quantidade (% em peso)
	Tensoativo	1
	Óleo 1	20
	Sal	0 ou 3
	Água	até 100

10 Estas emulsões foram testadas quanto à estabilidade, como acima descrito, e os resultados são expostos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Ex. nº	Tipo de Tenso- ativo	Conc. de Sal (%/p)	Estabilidade em emulsão (tamanho de gotículas médio em µm)					
			Amb 1D	Amb 1W	Amb 1M	50°C 1D	50°C 1W	50°C 1M
AE1C.a	Surfl	0	7,8	8,9	9,0	7,8	8,9	8,9
AE1C.b	Surfl	3	7,8	8,9	9,0	7,8	8,9	8,9
AE1.1.a	SE4	0	8,7	10,2	10,0	8,7	9,9	9,4
AE1.1b	SE4	3	8,7	10,2	10,0	8,7	9,9	9,4
AE1.2.a	SE5	0	9,5	9,0	8,7	9,5	10,6	9,3
AE1.2b	SE5	3	9,5	9,3	8,7	9,5	10,6	9,3
AE1.3.a	SE6	0	9,0	8,4	7,8	9,0	10,8	8,9
AE1.3b	SE6	3	9,0	8,4	7,8	9,0	10,8	9,0
AE1.4	SE21	0	9,2	9,3	9,2	9,4	9,3	9,1
AE1.5.	SE23	0	6,0	6,0	5,9	6,0	6,0	6,2
AE1.6	SE24	0	6,2	6,8	6,8	6,4	6,6	8,4
AE1.7	SE25	0	9,8	9,9	9,9	9,4	9,5	10,4
AE1.8	SE26	0	9,8	9,6	9,7	9,7	9,8	9,8
AE1.9	SE32	0	9,6	9,8	9,6	9,8	9,8	9,8

REIVINDICAÇÕES

1. Composto tensoativo, caracterizado pelo fato de ser um monoéster ou diéster graxo de um oligoéster de um ácido dicarboxílico e um poliol que, após a poliesterificação, retém pelo menos um grupo hidroxila, tendo a fórmula (I),



em que,

R^1 é H, um grupo $R^5(O)C-$, ou um grupo $R^6O-[C(O)-R^3-(O)C]$;

cada R^2 é independentemente um grupo hidrocarbila C_3 a C_{10} , que inclui pelo menos 1 grupo hidroxila isento de substituinte;

cada R^3 é independentemente um grupo hidrocarbilenos C_1 a C_{20} , em particular C_2 a C_{20} ;

R^4 é -OH, -OM, em que M é um metal formador de sal, um grupo amônio ou amina, um grupo $-OR^6$, ou um grupo $-OR^2-O-R^7$;

R^5 é um grupo hidrocarbila alifático C_7 a C_{21} ;

cada R^6 é independentemente um grupo hidrocarbila alifático C_8 a C_{22} ;

R^7 é H ou um grupo $-C(O)R^5$, em que R^5 é independentemente como acima definido; e

m é de 1 a 20;

contanto que pelo menos um de R^1 e R^4 seja ou inclua um grupo, que inclui um grupo hidrocarbila C_7 a C_{21} .

2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

a) um monoéster e bis-éster de ácido graxo de um intermediário oligoéster terminados com bis-hidroxila, tendo a fórmula (Ia):



em que,

cada R^2 , cada R^3 e m são independentemente como definidos na reivindicação 2 para a fórmula (I);

R^{1a} é um grupo $R^5(O)C-$; e

R^{4a} é $-H$, ou um grupo $-C(O)R^5$;

5 em que cada R^5 é independentemente como definido na reivindicação 2 para a fórmula (I); ou

b) monoéster de ácido graxo ou de álcool graxo e bis-éster de ácido graxo/ álcool graxo de intermediário de oligoéster terminado com hidroxil carboxila, tendo a fórmula (Ib):



10 cada R^2 , cada R^3 e m sendo independentemente como definidos na reivindicação 2 para a fórmula (I);

R^{1b} é H ou um grupo $R^5(O)C-$;

R^{4b} é $-OH$, $-OM$, em que M é um metal formador de sal ou um grupo amônio ou amina, ou um grupo $-OR^6$;

15 em que cada R^5 e R^6 é independentemente como definido na reivindicação 2 para a fórmula (I), contanto que pelo menos um de R^{1b} e R^{4b} seja ou inclua um grupo C_8 a C_{22} ; ou

c) um monoéster ou bis-éster de álcool graxo de um intermediário de oligoéster com terminação bis- carboxila da fórmula (Ic):



cada R^2 , cada R^3 e m sendo independentemente como definidos na reivindicação 2 para a fórmula (I);

R^{1c} é um grupo $R^6O-C(O)-R^3-(O)C-$; e

25 R^{4c} é H ou um metal formador de sal ou grupo amônio ou amina ou um grupo $-OR^6$;

em que cada R^6 é independentemente como definido na reivindicação 2 para a fórmula (I).

3. Composto de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

caracterizado pelo fato de que o grupo R² contém de 1 a 6 grupos hidroxila livres.

4. Composto de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o grupo R² é um grupo da fórmula:



5 em que p₁ e p₃ são, cada qual independentemente, de 1 a 3, e p₂ é de 1 a 6.

5. Composto de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que p₁ e p₃ são, cada qual 1, e p₂ é 4.

6. Composto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o grupo R³ é um grupo – (CH₂)_n–, em que
10 n é de 2 a 10.

7. Composto de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que n é 4.

8. Composto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o grupo R⁵ é alquila, alquenila ou
15 alcadienila C₇ a C₁₇ e o grupo R⁶ é um grupo alquila, alquenila ou alcadienila C₈ a C₁₈.

9. Composto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o índice m é de 3 a 20.

10. Composto de acordo com a reivindicação 6, caracterizado
20 pelo fato de que m é de 3,5 a 10, em particular de 4 a 7.

11. Método de produção de um composto como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de compreender reagir um precursor de oligoéster (ou um derivado reativo) com um reagente, que é cada um ou ambos de um ácido monocarboxílico graxo
25 (ou um derivado reativo) ou um álcool graxo (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo do intermediário oligoéster,

em que as condições de esterificação incluem o uso de um

catalisador alcalino, uma temperatura de reação de 100-200°C e uma pressão reacional que é subambiente.

12. Método de acordo com a reivindicação 11 para a produção de um composto da fórmula (I), como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de compreender reagir um precursor de oligoéster (ou um derivado reativo) com um reagente, que é cada um ou ambos de um ácido monocarboxílico C₈ a C₂₂ (IV): R⁵COOH, ou um derivado reativo, ou um álcool C₈ a C₂₂ (V): R⁶OH (ou um derivado reativo), sob condições de esterificação, para formar um tensoativo de éster graxo da fórmula (I), em que R⁵ e R⁶ são como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

13. Uso do composto tensoativo como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma dispersão de sólido em um meio aquoso, em que a dita dispersão compreende de 0,2 a 10%, em peso do sólido, de dito composto.

14. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma formulação detergente para a lavagem de roupas.

15. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma formulação agroquímica.

16. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de um fluido de perfuração espumoso, em que o dito fluido compreende de 1 a 3%, em peso do fluido de perfuração, de dito composto como um agente de formação de espuma.

17. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de um fluido de perfuração à base de água, em que dito fluido compreende de 0,05 a 10%, em

peso do fluido de perfuração, de dito composto como um agente de lubrificação.

18. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma dispersão de um sólido em um meio não-aquoso, em que dita dispersão compreende de 0,5 a 7,5%, em peso da dispersão, de dito composto.

19. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma emulsão explosiva, em que dita emulsão compreende uma emulsão de uma solução aquosa de um sal oxidante em um combustível líquido, que inclui de 0,5 a 5%, em peso com base na emulsão total, de dito composto como um emulsificante.

20. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma emulsão ou dispersão para o cuidado pessoal, em que dita emulsão ou dispersão compreende uma fase contínua de um óleo emoliente, tendo dispersado no mesmo um líquido à base de água, ou uma fase hidrófila, e incluindo o dito composto como um emulsificante e/ ou dispersante.

21. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de uma dispersão em que dita dispersão inclui um ou mais componentes de protetor solar.

22. Uso do composto tensoativo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser no preparo de um fluido para trabalho em metal, em que dito fluido compreende dito composto como um emulsificante e/ou lubrificante.