



52 +
S

Clarke, Modet

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemodet@clarke
SANTAFÉ DE BOGOTÁ,

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 00076964 0000001
Fecha (Año): 2000-11-20 16:40:14
Folios: 66
Frase: C32 FRENTE D I REGISTRO 329 C32 L 2
Dependencia: 8000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

COD:01

RE.: EXPEDIENTE N° 00076964 ✓
TITULO: SURFACTANTES POLIMÉRICOS
SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
FECHA SOLICITUD: OCTUBRE 10 DE 2.000

ASUNTO: PRESENTACIÓN PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

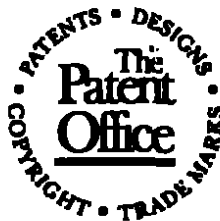
- Copia certificada de la prioridad Británica reivindicada N° 9923816.4 de Octubre 11 de 1.999
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fué radicada el 10 de octubre de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,


DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CCR/srr
P-328



P. 326

53



legitised
5

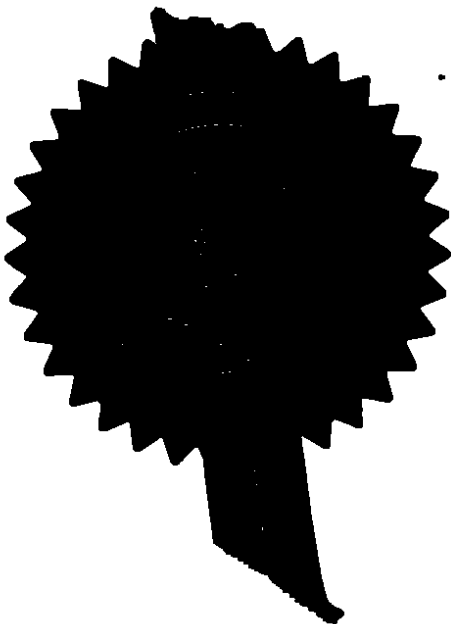
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.



Signed *Andrew Gray*

Dated 29 September 2000

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
LONDRES

AUTENTICACION N° 01882-10

EL CONSUL DE COLOMBIA DE EE.UU.
QUE ANDREW GARY
EJERCIA EN LA FECHA LAS FUNCIONES
DE OFICIAL PATENTE.

Y QUE SU FIRMA Y SELLOS SON LOS
QUE ACOSTUMBRA EN SUS ACTOS
OFICIALES

11 OCT 2000 PAGADO IMPUESTO
LONDRES DE TIMBRE

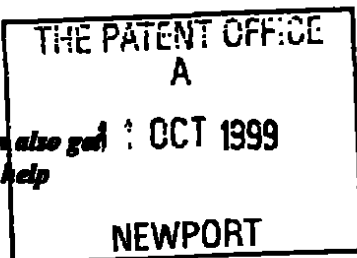
DERECHOS: US\$ 72=-

[Handwritten Signature]
ANA GEORGINA CHAVEZ
Primera Consejera



Request for grant of a patent

(see the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent office to help you fill in this form)



The Patent Office
Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1	Your reference	CPW 50849		
2	Patent application number (The Patent Office will fill in this part)	9923816.4 ✓		
3	Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)	Imperial Chemical Industries PLC Imperial Chemical House Millbank, London SW1P 3JF		
	Patents ADP Number (if you know it)	935003		
	If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation	United Kingdom		
4	Title of the invention	Polymeric Surfactants		
5	Name of Your Agent (if you have one)	ROBERTS, Jonathan Winstanley		
	"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)	ICI Group Intellectual Property PO Box 90, Wilton Middlesbrough Cleveland England, TS90 8JE		
	Patents ADP Number (if you know it)	4432522001		
6	If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number	Country	Priority Application number (if you know it)	Date of Filing (day / month / year)
			7143266001	
7	If this applicatin is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and filing date of the earlier application	Number of earlier application	Date of Filing (day / month / year)	
8	Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request?	Yes		
	Answer yes if: a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or b) there is an inventor who is not named as an applicant, or c) any named applicant is corporate body. See Note (d))			

Patents Form 1/77

- 9 Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form.
Do not count copies of the same document

Continuation Sheets of this form

Description 29

Claim(s)

Abstract

Drawings

29

- 10 If you are also filing any of the following state how many against each item

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of Invention and right to grant of a patent (*Patents Form 7/77*)

Request for Preliminary Examination and search (*Patents Form 9/77*)

Request for Substantive Examination (*Patents Form 10/77*)

Any other documents (*Please Specify*)

11

I/We request the grant of a patent on the basis of this application

Signature

J. W. Roberts

Date

8 October 1999

- 12 Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

Mr J W Roberts (01642) 432046

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been issued, or any such direction has been revoked.

Notes

- a) If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- b) Write your answers in capital letters using black ink or you may type them
- c) If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- d) If you answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- e) Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- f) for details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

Patents Form 1/77

Polymeric Surfactants

This invention relates to polymeric surfactants and in particular to such surfactants where the hydrophile is polyhydroxy hydrocarbyl, particularly sugar derived and the hydrophobe is polymeric hydrocarbyl or polyester. The invention includes applications of such surfactants including as emulsifiers in polymerisation reactions, in emulsion explosives, in cosmetic emulsions, in agrochemical emulsions and suspoemulsions, in oilfield applications and in metal working, for the dispersion of solids, and as oil field drilling fluid additives.

10 Polymeric surfactants are known in which the hydrophobe is polymeric hydrocarbyl e.g. a polyisobutylene group, as described in EP 0004426 A and EP 0214758 A or polyester e.g. a polyhydroxy fatty acid residue, as described in GB 1469531 and EP 0000424 A. These surfactants have been used successfully in widely differing end use applications particularly under demanding conditions. Although they have been technically successful, wider applicability has been restricted
15 by the nature of the components or the relatively severe reaction conditions under which they are made. For example, the materials described in EP 0000424 A include a hydrophile which is derived from ethylene oxide and there are demands for surfactants that do not use ethylene oxide derivatives.

20 This invention is based on our discovery of surfactants using polymeric hydrophobes and polyhydroxy hydrocarbyl hydrophiles which can be made without ethylene oxide and which do not require extreme conditions for their synthesis.

Accordingly, the present invention provides an amide surfactant compound of the formula (I):



where:

R^1 is a polymeric hydrophobe group, in which the units that make up the polymer contain at least 4 carbon atoms, there are at least 5 units in the polymeric group and the polymeric group contains at least 30 carbon atoms in total;

30 R^2 is a group $CH_2-(CHOR^4)_n-CH_2OR^4$ where n is from 3 to 6 and R^4 is hydrogen, C_1 to C_6 alkyl or a saccharide residue, containing at least 2, usually at least 3 and desirably at least 4, free hydroxyl groups;

R^3 is hydrogen, C_1 to C_{22} hydrocarbyl, a substituted alkyl group e.g. a hydroxy or alkoxy
35 substituted alkyl group, or R^3 is independently as defined above for R^2 .

The compounds of the formula (I) are surfactants. As they have a relatively large hydrophobe they are relatively hydrophobic materials and typically have relatively low HLB values e.g. in the range 5 to 8 and particularly 6 to 7. As such they are useful in making and/or stabilising water in oil emulsions and/or dispersing particulates in liquid media, particularly organic media for a variety of end use applications.

The hydrophobe in compounds of the formula (I) can be a hydrocarbyl polymeric group containing at least 30, and usually at least 50, carbon atoms. Such groups may contain up to 1000, but more usually up to 500 carbon atoms. The hydrocarbyl polymeric group is typically based on an olefin polymer. Particularly suitable monomers are butylenic monomers especially *iso*-butylene. The hydrocarbyl group may be linked directly to the carbonyl group in formula (I) or indirectly through a linking group. An especially convenient way of linking the hydrocarbyl to the carbonyl group is to link the hydrocarbyl group to a succinic acid group. The succinic acid group provides two carboxyl functions and there are two other carbon atoms to which the hydrocarbyl group can be linked. Such compounds can be made by an ene reaction between the corresponding hydrocarbyl olefin and maleic anhydride to give a hydrocarbyl substituted succinic anhydride that can be further reacted to make the surfactant. In such compounds, at least one of the carboxyl groups of the succinic acid group is linked to a hydrophile group. The other one may be a free carboxyl group or a salt or it can be linked directly or indirectly to a further group which may be a hydrophile, a hydrophobe or other group.

Accordingly, the invention particularly includes amide surfactant compounds of the formula (Ia):



where

R^{1a} is a polymeric hydrophobe including a poly/*iso*butylene group particularly containing an average of from 40 to 200 carbon atoms; and
 R^2 and R^3 are as defined above.

In particular in formula (Ia), the group R^{1a} is of the formula:



where

one of R^{5a} and R^{5b} is a hydrogen atom and the other is a poly/*iso*butylene group particularly containing an average of from 40 to 200 carbon atoms; and

R^6 is a group - OX where X is hydrogen atom, a metal, an amine or a hydrocarbyl group, particularly a C_1 to C_{20} hydrocarbyl group, especially an alkyl group; a hydroxyalkyl group, particularly a C_2 to C_8 hydroxyalkyl group, especially a hydroxyethyl, particularly
 5 2-hydroxyethyl, or hydroxypropyl, particularly 3-hydroxypropyl, group; an alkoxyalkyl group, particularly a $(C_1$ to $C_4)$ alkoxy(C_2 to C_8)alkyl group, especially a 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 3-methoxypropyl, or 3-ethoxypropyl group; or R^6 is a hydrophilic group in particularly an amido group and especially a group of the formula - NR^2R^3 where R^2R^3 are
 10 each independently as defined above.

Such groups will usually be derived from a polyisobutylene substituted succinic acid moiety - where the group R^{1a} and the adjacent carbonyl group form such a succinyl residue.

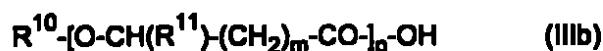
15 The hydrophobe may also be derived from a polyester residue, when it is typically a residue derived from a polymerised hydroxy fatty acid. Thus the invention further includes amide surfactant compounds of the formula (Ib):



where

20 R^{1b} with the adjacent carbonyl group is a residue of polyhydroxycarboxylic acid polyester group, containing an average of from 50 to 200 carbon atoms; and R^2 and R^3 are as defined above.

In particular the polyhydroxycarboxylic acid polyester from which the group R^{1b} is derived is an acid
 25 of the formula (IIIb):



where

R^{10} is hydrogen or the residue of a C_2 to C_{22} fatty acid;

30 R^{11} is hydrogen or a C_1 to C_{15} alkyl group;

m is from 4 to 20; and

p is on average from 4 to 20.

35 Particularly, the polyhydroxycarboxylic acid can be derived from C_6 to C_{20} , hydroxycarboxylic acids (or their lactones) including 6-hydroxyhexanoic acid (or ϵ -caprolactone, more usually called

caprolactone), 4-hydroxydecanoic acid (or γ -decanolactone), 5-hydroxydecanoic acid (or δ -decanolactone), 5-hydroxydodecanoic acid (or δ -dodecanolactone), 12-hydroxydodecanoic acid and 12-hydroxystearic acid, particularly caprolactone and/or 12-hydroxystearic acid. The polyester can be a homopolymer or a copolymer of different hydroxycarboxylic acids. In particular the
 5 polyhydroxycarboxylic acid is a poly-12-hydroxystearate, poly-6-hydroxyhexanoic acid (poly- ϵ -caprolactone, usually called polycaprolactone), a mixture of such polyesters, or a mixed polyester. Typical commercially available hydroxystearic acid contains stearic acid which during polymerisation acts as a chain terminating agent. The content of stearic acid can be used to control the polymer chain length for polymers made using hydroxystearic acid. The polyhydroxycarboxylic
 10 acid will typically on average contain from about 50 to about 200 carbon atoms. Mixed polyesters can be block or random (statistical) copolymers made by copolymerising the respective hydroxycarboxylic acids particularly hydroxystearic acid (usually 12-hydroxy stearic acid) and caprolactone (or 6-hydroxyhexanoic acid). Mixed polyesters of this type are described in US 5700395. When mixed chain polyesters are used each hydroxyfatty acid will usually contribute
 15 at least 10 mole% of the residues in the chain so that in a binary copolymer polyester the relative molar proportions of the hydroxyfatty acid residues will typically be from 90:10 to 10:90.

The group R^2 is a group $CH_2-(CHOR^4)_n-CH_2OR^4$ where n is from 3 to 6 and R^4 is hydrogen, C_1 to
 20 C_6 alkyl or a saccharide residue, such that the group includes at least 2, usually at least 3 and desirably at least 4, free hydroxyl groups. Particularly R^2 is an open chain tatritol, pentitol, hexitol or heptitol group. Especially desirably, R^2 is the residue of, or a residue derived from glucose, fructose or sorbitol, or a disaccharide such as maltose or palitose or a higher oligosaccharide. It is
 25 particularly convenient that R^2 is the residue of a reducing sugar, because the amines can be made by straightforward reductive alkylation reactions on ammonia or an amine H_2NR^3 .

In the compounds of the formula (I) of and used in this invention the group R^2 is present as or as
 30 part of the hydrophile. Thus it will usually be desirable that the hydrophilicity of this group is not unduly reduced. Where R^2 is the residue of, or a residue derived from, an oligosaccharide it can be considered as an open chain mono-saccharide derived group or residue with a saccharide or oligosaccharide substituent which may be cyclic or a chain of cyclic residues. Particularly useful R^2
 35 groups are derived from glycoses and are of the formula: $-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$, e.g.

corresponding to residues from glucose, mannose or galactose. In this case the group $-NR^2R^3$ is of the formula: $-NR^3-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$ and the group is conveniently called a glycamine group.

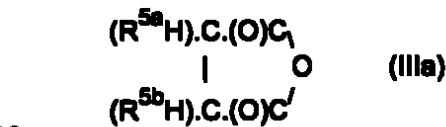
Most commonly the group R^2 will be derived from glucose and the corresponding amines may be called glucamines (as they will usually be made from glucose) or sorbitylamines (as they are no longer unsaturated). Strictly, such compounds are derivatives of 1-deoxyglycitols (and 1-deoxyglucitols) and can be referred to as 1-deoxyglycetylamines (and 1-deoxyglucetylamines) or as corresponding aminoglycitols (and aminoglucitols).

10 The group R^3 can be a hydrocarbyl group (see further below) or it can be as defined for R^2 in which case the amine function provides two hydrophilic polyhydroxy hydrocarbyl groups. In this case, the two groups of the formula R^2 will often be (but need not be) the same, as it is usually easier to make the symmetrical polyhydroxy hydrocarbyl substituted amine intermediate. Where the group R^3 is a hydrocarbyl group, it is desirably an alkyl or alkenyl group, and typically it has from 1 to 30, more usually from 1 to 22, carbon atoms. R^3 can be a blocking group (mainly used to keep the synthesis straightforward), as when R^3 is a lower e.g. C_1 to C_6 , alkyl group, particularly a methyl or ethyl group. R^3 can be a longer chain e.g. C_8 to C_{30} , particularly a C_8 to C_{22} alkyl, group and such a longer chain group will tend to act as a secondary hydrophobe. R^3 can also be a substituted alkyl group e.g. a hydroxy or alkoxy substituted alkyl group, particularly a C_2 to C_6 alkyl group which is hydroxy substituted e.g. a hydroxyethyl, particularly 2-hydroxyethyl, or hydroxypropyl, particularly 3-hydroxypropyl, group, or a C_1 to C_6 alkyl group substituted with an alkoxy, particularly a C_1 to C_6 alkoxy and especially a methoxy, ethoxy or propoxy, group, so that the alkoxyalkyl group is particularly a 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 3-methoxypropyl, or 3-ethoxypropyl group. The additional hydroxyl group or oxygen atom may provide a modest increase in water solubility. R^3 can also be an aralkyl group, particularly a C_7 to C_{12} aralkyl group, such as a benzyl group.

The compounds of the invention can be made by reacting an acid functional precursor including the polymeric hydrophobe with an amine of the formula (II): $H-NR^2R^3$, where R^2 and R^3 are as defined

above, under amide synthesis conditions. The acid reacting precursor can be an acid of the formula (III): $R^1 - COOH$ where R^1 is as defined above, or a reactive derivative of such an acid.

5 Where the polymeric hydrophobe in the product surfactant is a group $R^6OOC-(CHR^{5a})-(CHR^{5b})-$, as defined above, the acid reacting precursor will usually be a corresponding substituted succinic anhydride (IIIa):



Such substituted succinic anhydrides where the polymeric group R^{5a} or R^{5b} is polyisobutylene are commonly described as Poly/*iso*ButyleneSuccinic Anhydrides (PIBSA's). Generally in this case the amidation reaction is straightforward and can be carried out at moderately elevated temperatures e.g. 80 to 150°C, particularly from 130 to 140°C, optionally with a solvent or diluent, such as
15 mono-propylene or hexylene glycol or paraffin oil, and will not usually require the use of a catalyst although a catalyst, such as an transition metal alkoxide, may be used.

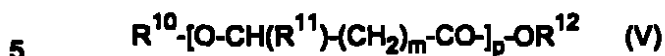
Where the desired final product is a bis-amide of an anhydride intermediate, such as PIBSA, the synthesis will generally be via a bis-ester intermediate by reacting an anhydride, such as PIBSA,
20 with two moles of alcohol, particularly a short chain alcohol e.g. a C_1 to C_8 alcohol such as methanol or ethanol, to form a bis-ester, and subsequently reacting the bis-ester with a suitable amine under amidation conditions. Similarly amide ester products will typically be made by first reacting the anhydride with an alcohol corresponding to the ester group in the final product and then esterifying the remaining carboxyl group with an alcohol particularly a short chain alcohol e.g. a C_1
25 to C_8 alcohol such as methanol or ethanol, to form an asymmetric bis-ester and subsequently reacting the bis-ester with a suitable amine under amidation conditions displacing the second alcohol residue.

30 Where the hydrophobe is derived from a polyester residue and in particular for surfactants of the formula (Ib) above, although theoretically the free acid can be reacted directly with the amine of the formula (II), the reaction tends not to go to completion and side reactions occur leading to other products. Accordingly, the precursor used will generally not be the free acid, but a reactive derivative of the acid.

35

Suitable reactive derivatives include esters, typically lower alkyl, particularly C₁ to C₁₀ alkyl, esters.

Thus, compounds of the formula (Ib) can be made by reacting an amine of the formula (II) above with an ester of the formula (V):



where R¹⁰, R¹¹, m and p are as defined above for formula (IIIb) and R¹² is a lower, particularly a C₁ to C₁₀, alkyl group, with the alcohol liberated typically being removed by distillation. The amidation reaction will typically be carried out at elevated temperatures e.g. 100 to 130°C e.g. when the
 10 group R¹² is a butyl group from 115 to 120°C, usually under an inert atmosphere e.g. nitrogen, optionally with a solvent or diluent e.g. using the alcohol R¹²OH as a diluent or solvent, and will usually be carried out using a catalyst such as a transition metal alkoxide, particularly a titanium alkoxides e.g. titanium butoxide, a metal alkoxide e.g. sodium or potassium methoxide, or an alkali
 15 metal carbonate e.g. potassium carbonate. The temperature of the amidation reaction will generally be kept below about 150°C to avoid both decomposition of the usually sugar derived hydrophile group(s) in the amine (II) and trans-esterification reactions catalysed by the amidation catalyst, but typically at temperatures above 100°C.

The intermediate ester of the formula (V) can be made by reaction between the polyester acid of the
 20 formula (IIIb) and an alcohol R¹²OH, typically at elevated temperatures e.g. 80 to 200°C, usually under an inert atmosphere e.g. nitrogen, optionally with a solvent or diluent e.g. excess alcohol R¹²OH (which can be removed by distillation in the subsequent step), and will usually be carried out using an acid catalyst, particularly a Lewis acid catalyst such as transition metal alkoxides e.g.
 25 titanium butoxide, or a heterogeneous acid catalyst such as an acidic ion exchange resin so that the catalyst can be readily separated from the reaction products e.g. by filtration, at the end of the reaction.

When the polyester group is derived largely from relatively long chain hydroxy fatty acid residues
 30 particularly residues containing 12 or more carbon atoms e.g. 14 or more and especially 18 carbon atoms, the group R¹² is, within the range C₁ to C₁₀, desirably a relatively long chain group, particularly containing 3 or more and especially 6 or more, carbon atoms, to aid synthesis of the intermediate ester. Using propyl or higher alcohols as a reaction medium enables the dissolution of
 35 the precursor polyester to give a homogeneous reaction, and using hexyl or higher alcohols can aid ester synthesis by enabling ready separation of alcohol and water in the azeotropic distillate

permitting ready return of the alcohol to the reaction mixture. Such esterifications are typically carried out at elevated temperature particularly close to the azeotropic reflux temperature which depends on the alcohol used.

5 When the polyester group is derived largely from relatively short chain hydroxy fatty acid residues particularly residues containing 8 or fewer, particularly 5 to 7 and especially 6, carbon atoms, the group R^{12} is, within the range C_1 to C_{10} , desirably a relatively short chain group e.g. a methyl, ethyl or propyl group. The polyesters derived from such acids tend to be soluble in relatively short chain alcohols and the lower boiling point of such alcohols makes it easier to remove them in the
10 subsequent amidation step.

When the polyester combines both relatively short and long chain hydroxyl fatty acids, the particular alcohol used to form the intermediate ester and the reaction conditions will generally be chosen within the practical considerations set out above.
15

Where the precursor of the polyester is a lactone, such as polycaprolactone, various synthetic possibilities are available, because the polymerisation reaction leading to the polyester does not co-generate water. Thus, the reactive derivative of the polyester can be made by

- 20 i reacting the lactone initially with a fatty acid $R^{10}COOH$, where R^{10} is as defined above in formula (IIIb), but usually a relatively short chain, e.g. a C_2 to C_{10} fatty acid, and using this ester as a starting molecule for the polyesterification reaction (on the $COOH$ functionality freed by the lactone ring opening) and subsequently forming an ester of the polyester with an alcohol $R^{12}OH$; or
- 25 ii reacting the lactone initially with an alcohol, $R^{12}OH$, typically a relatively short chain, particularly a C_1 to C_8 alcohol, using this ester as a starting molecule for the polyesterification reaction (on the OH functionality freed by the lactone ring opening) to give an R^{12} ester of the
30 polyester.

Such polyesterification reactions using lactones are typically carried out at elevated temperature particularly from 80 to 150°C and may use a catalyst, particularly a transition metal alkoxide or *p*-toluene sulphonic acid.

35 Another possible reaction sequence using lactone reagents, such as caprolactone, is to make an amide by reaction of the lactone with an amine of the formula (II), to give a monomeric hydroxy acid

amide, and polymerising the polyester chain on the free OH group. This reaction may be carried out as a two step reaction or as a single step reaction relying on the reactivity of the amine to make the amide before chain extension polymerisation becomes the major reaction. This sequence will typically be catalysed with a transition metal alkoxide, organoacid or acidic ion exchange medium catalyst. With this sequence, care will usually be needed to avoid the lactone forming polyester chains based on the hydroxyl groups of the hydrophile group attached to the amido nitrogen atom.

As is mentioned above the surfactants of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) are useful as water in oil emulsifiers and/or stabilisers, as emulsifiers/stabilisers for certain types of water in oil emulsion and as dispersants for solids in liquids, aqueous and non-aqueous. As such they can be used in a wide variety of applications including in (water in oil) emulsion polymerisations, particularly the manufacture of polyacrylamide (PAM) and related polymers by the inverse emulsion polymerisation (i-PAM) method; in emulsion explosives; in cosmetic emulsions (for example in the general types of emulsion described in published PCT Application WO 98/55088 A); in agrochemical, particularly plant growth regulator, herbicide, and/or pesticides, emulsions and suspoemulsions, and as emulsifiers and/or dispersants; for dispersions of solids, such as pigments and/or inert inorganic metal salts, especially in organic media; as oil field drilling fluid additives, particularly as dispersants and/or emulsifiers for drilling muds and invert emulsion drilling fluids; and in metal working applications particularly in rolling oil emulsions and cutting fluids.

The invention accordingly includes the use of surfactants of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) as water in oil emulsifiers and/or stabilisers, as emulsifiers/stabilisers for water in oil emulsion and as dispersants for solids in aqueous or non-aqueous liquids.

The polymeric surfactants of the invention can be used as emulsifiers in making polyacrylamide. Typically, PAM is made by so-called inverse emulsion polymerisation, which is usually a free radical initiated polymerisation in which acrylamide, with any co-monomer(s), are dissolved in water, this solution is emulsified in an oil and the polymerisation initiated, typically by raising the temperature (with polymerisation initiator present) or by adding polymerisation initiator. The water in oil emulsion is typically emulsified and stabilised by a surfactant system. At the end of polymerisation the system is a dispersion of water droplets, containing dissolved PAM, in the oil phase. Although the viscosity of the aqueous PAM solution is high, the effective viscosity of the emulsion is determined primarily by that of the oil continuous phase and this is chosen to be suitably low. To introduce the PAM effectively into the typically aqueous systems in which it is to be used, the emulsion has to be

broken. Typically, the system is designed so that it undergoes inversion on simple dilution into water. This general type of synthetic method is usually referred to as inverse polyacrylamide emulsion polymerisation, commonly abbreviated to "I-PAM". The requirements for the surfactant system used in inverse PAM polymerisation are thus somewhat unusual because it must provide adequate emulsion stability before, during and after (for storage) the polymerisation reaction, but must permit ready breaking of the emulsion during inversion on dilution into water, to facilitate rapid release of the polyacrylamide polymer into the water phase in which it will act. Inversion is commonly promoted by the addition of hydrophilic surfactants after completion of the polymerisation. The polymeric surfactants of the invention can be used to emulsify and/or stabilise the water in oil emulsion used in this type of polymerisation process.

The invention accordingly includes a method of making polyacrylamide by inverse emulsion polymerisation which comprises dispersing an aqueous solution of polymerisable monomers including acrylamide in an oil phase the system also including a water in oil surfactant including at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) and polymerising the polymerisable monomers to form a colloidal suspension of particles, of a solution or dispersion of the resulting polyacrylamide polymer in water, in the oil.

In this aspect of the invention, the oil phase may be a mineral oil, specifically a hydrocarbon, and particularly a paraffin, oil and especially an isoparaffin oil, or an ester oil as is described in published PCT Application No WO 98/09998 A. The amount of emulsifier surfactant used will typically be from 2.5 to 7%, more usually from 3 to 4%, by weight of the polymerisation emulsion. Commonly, the emulsifier will be a combination of a polymeric surfactant, particularly including a surfactant of the formula (I), and a low molecular weight low HLB surfactant, which is used to prevent the stabilisation of the emulsion being so good that inversion is made difficult, because it is relatively less effective as an emulsion stabiliser and its low molecular weight means that it can readily diffuse away from the phase interface during inversion. Commonly such surfactants are fatty acid monoglycerides, fatty acid sorbitan esters or similar surfactants. The relative proportions by weight of polymeric surfactant to low HLB low molecular weight surfactant is typically from 5:95 to 50:50 more usually from 10:90 to 40:60 and commonly about 15:85 to 30:70. The emulsifiers of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric emulsifiers, but desirably, the proportion of emulsifier of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total emulsifier used in stabilising the polymerisation emulsion.

The polyacrylamide (co)polymers made by such methods find typical use in water treatment particularly by being diluted and inverted into water thus liberating the (co)polyacrylamide as an aqueous solution that dilutes readily in the bulk aqueous phase. As is known in this art relatively hydrophilic surfactants, particularly oil in water emulsifiers having a high HLB e.g. above 12, will usually be added to the water in oil inverse emulsion containing the polymer before dilution in the bulk aqueous phase to improve the speed and overall extent of inversion and liberation of the co(polyacrylamide) into the bulk aqueous phase.

Thus in this aspect the invention further includes a method of water treatment that includes diluting 10 an inverse polyacrylamide emulsion, made by the method of this aspect of the invention into the water to be treated such that the emulsion is inverted releasing the polyacrylamide into the water and emulsifying the oil phase in the dilution water.

The polymeric surfactants of the invention are also useful in making emulsion explosives. Emulsion 15 explosives typically use a combination of a fuel and an oxidiser, which are emulsified to bring them into intimate contact. Usually, the oxidiser is an aqueous solution of an oxidiser salt solution, most commonly based on ammonium nitrate, which is dispersed as fine droplets in a liquid fuel phase. The fuel is typically a hydrocarbon fuel such as mineral and/or paraffin oil, which may also include straight and/or branched chain waxes such as micro-crystalline wax, paraffin wax and slack wax, 20 and/or petroleum refining distillation residues such as LSHS (low sulphur heavy stock). The oxidiser is usually an aqueous solution, commonly a saturated or supersaturated solution, of nitrate salts, particularly NH_4NO_3 , alkali metal nitrates such as NaNO_3 and/or KNO_3 or alkaline earth metal nitrates such as $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, and may include minor proportions of other salts such as NH_4Cl . 25 Typically, the oxidiser phase contains from 40% to 70% by weight of ammonium nitrate and 20% of other nitrates dissolved in water, which is typically from about 5 to about 16% by weight of the oxidiser phase. The internal oxidiser phase is typically at least 75% more usually more than 90% e.g. about 95%, by volume of the emulsion explosive. For use, emulsion explosives typically also include additives to sensitise the compositions to detonation. Commonly this is done by adding 30 materials that provide solid surfaces e.g. solid NH_4NO_3 , especially as prills, or gas filled voids e.g. by including sodium nitrite, which produces gas by chemical reaction, or glass microspheres, which provide physical voids.

Emulsion explosives are usually stabilised (against phase separation) by an emulsifier, which is 35 typically an oil soluble emulsifier. The surfactants of this invention have shown promise as emulsifiers for emulsion explosives and the invention accordingly includes an emulsion explosive in

which an aqueous phase including an oxidiser is emulsified in a fuel phase and in which at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) is included as an emulsifier for the aqueous phase. The emulsifiers of the formula (I) can be used alone or in combination with other typically oil soluble emulsifiers particularly 5 sorbitan fatty acid esters such as sorbitan mono oleate (SMO); phospholipids such as soyalecthin or oxazoline or imidazoline derivatives thereof; PIBSA alkanolamine reaction products; condensation products of fatty acids with polyethylene glycol of various molecular weight. The total amount of emulsifier used in emulsion explosives in this aspect of the invention is typically from 0.5 to 5%, more usually from 1 to 4%, by weight based on the overall emulsion. Desirably, the 10 proportion of emulsifier of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total emulsifier used in the emulsion explosive.

Further this aspect of the invention includes a method of causing explosions, particularly for excavation, particularly quarrying or mining, which method includes introducing an emulsion 15 explosive of the invention into a rock formation and subsequently detonating the explosive.

The polymeric surfactants of the invention can be used as water in oil dispersants and/or emulsifiers in personal care and cosmetic applications. In particular, the surfactants are useful in formulations including relatively high concentrations of solutes in a dispersed hydrophilic phase and 20 in the manufacture of multiple emulsions.

Accordingly the invention includes a personal care composition which is or includes an aqueous phase dispersed or emulsified in an oil phase which includes as a dispersant and/or emulsifying agent at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae 25 (Ia) and (Ib), (as defined above).

The oil phase used in this aspect of the invention is typically an emollient oil which may be liquid or solid at ambient temperature. Suitable liquid emollient oils include non-polar oils such as mineral oils e.g. paraffin or /iso-paraffin oils, and polar oils, particularly ester oils such as triglyceride oil e.g. 30 vegetable oils or synthetic triglycerides, synthetic ester oils, ether oils, silicone oils and alkoxyated oils. Suitable emollients that are solid at ambient temperature include emollient waxes such as paraffin waxes, ozokerite, beeswax and vegetable waxes e.g. castor wax and candelilla wax. The oil phase may be a mixture or blends of more than one emollient oil and/or wax and may include other components such as essential oils, oil soluble vitamins, antioxidants, pigments, hydrophobic 35 silica (such as Aerosil R972 ex Degussa), UVB and UVA sunscreen agents (see also below), and

similar materials. The volume proportion of the emollient oil continuous phase is typically from 5% to 95%, more usually from 10 to 50%, by weight of the overall emulsion.

The discontinuous, usually aqueous, phase can be water or a water based liquid, or a hydrophile phase which can be a solution in water of the hydrophilic material or the discontinuous phase can, in certain cases, be a substantially water free liquid phase of the hydrophilic material. Thus, the invention includes a personal care composition which is or includes an emulsion or dispersions of a hydrophilic phase in an oil continuous phase which further includes as a dispersant and/or emulsifying agent an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae 10 (Ia) and (Ib), (as defined above).

In this aspect the invention includes :

- 1 a personal care composition which is or includes a water in oil emulsion or dispersion in which the dispersed water phase includes dissolved therein at least one electrolyte, particularly 15 where the electrolyte is aluminium and/or zirconium chlorohydrate, sodium chloride or a salt of an organic acids such as sodium lactate, and particularly at a concentration of from 0.1 to 25% by weight of the aqueous phase, and which further includes as a dispersant and/or emulsifying agent an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above);
- 20 2 a personal care composition which is or includes a water-in-oil emulsion or dispersion in which the dispersed water phase includes urea dissolved therein, particularly at a concentration of from 0.1 to 20% by weight of the aqueous phase, and which further includes as a dispersant and/or emulsifying agent an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above);
- 25 3 a personal care composition which is or includes a hydrophile in oil emulsion or dispersion in which the dispersed hydrophile phase is a polyol or is water having a polyol dissolved therein, particularly glycerol, glycerol ethoxylated with from 1 to 100 moles of ethylene oxide, propylene, butylene and/or hexylene glycol, sorbitol, sorbitol ethoxylated with from 1 to 100 moles of ethylene oxide and polyethylene glycol (especially having a molecular weight 30 distribution between 200 to 6000 Daltons (Da) with a typical average molecular weight of about 1500 Da), and which further includes as a dispersant and/or emulsifying agent an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above); and
- 4 a personal care composition which is or includes a water in oil emulsion or dispersion in 35 which the dispersed water phase includes at least one alcohol dissolved therein, particularly in an amount of from 1 to 40%, and which further includes as a dispersant and/or emulsifying

agent an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above).

In such systems the surfactant of the invention is typically used in an amount of 0.5 to 5%, more usually from 1 to 2%, by weight of the total emulsion.

5

Particularly for the hydrophile in oil emulsion (possibility 3 above) the system can be formulated as a multiple water in oil in water emulsion, by dispersing a water, particularly hydrophile, in oil emulsion in an aqueous phase, usually water, i.e. using conventional 2-step multiple emulsion manufacturing methods. Such double emulsions can contain from 30 to 90%, particularly from 50 10 to 80%, by weight based on the total multiple emulsion of the primary internal phase. Where the hydrophile is a glycol or, and particularly, glycerol, the hydrophile phase may contain little if any water. This opens the possibility of making aqueous emulsions containing water sensitive materials, or materials that are sensitive to other environmental effects e.g. oxidation, in the presence of water, such as some water soluble vitamins especially vitamin C. The water sensitive 15 material is dissolved in the hydrophile phase emulsified in an oil continuous phase and this emulsion is then emulsified into water or an aqueous phase.

The invention further includes a method of making an oil in water cosmetic or personal care emulsion containing water in oil droplets which includes forming a mixture of an oil phase and oil in 20 water primary emulsifier for dispersing oil in an aqueous phase including also an amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above), and adding to the oil mixture under stirring to an aqueous phase.

One area of practical importance in this aspect of the invention is sunfilters and sunscreens or other 25 cosmetics containing sunfilter and/or sunscreen components. The sunfilters or sunscreens can be physical sunscreens such as those based on titanium dioxide e.g. ultra-fine titanium dioxide, or zinc oxide, which are understood to act by strongly scattering ultraviolet radiation, or chemical sunfilters or sunscreens such as compounds that absorb ultraviolet radiation, particularly UVB and UVA sunscreen agents. The amount of sunfilters and/or sunscreen used will depend on the properties of 30 the materials used, but typically for physical sunscreens the amount will be 0.1% to 5%, more usually from 0.25 to 2.5%, by weight of the overall emulsion and for chemical sunfilters and/or sunscreens 0.05 to 3%, more usually from 0.1 to 1.5%, by weight of the overall emulsion. Depending on their nature the sunfilter and sunscreen components may be present in the generally aqueous discontinuous phase or in the oil continuous phase or in both phases. Particularly where 35 the sunscreens is a physical sunscreen, the overall emulsion will be combined suspension and emulsion and these are commonly referred to as suspoemulsions (see further below).

Suspoemulsions are a further important area in this aspect of the invention. They are briefly referred to above in connection with sunscreens, but other solid components can be included such as pigments as are often included in make up cosmetics. When pigments are used, they may be 5 pigments organic or inorganic and may be present in the oil phase, particularly for organic pigments and hydrophobic inorganic pigments, or in the present in the water phase, particularly for hydrophilic inorganic pigments, or in both phases, when used are typically present in concentrations of from 0.5 to 20% more usually from 1 to 10%, by weight of the emulsion.

10 Generally the amount of the surfactant of the formula (I) used in cosmetic compositions of this aspect of the invention is from 0.5 to 7%, more usually from 1 to 5%, by weight of the formulation. The emulsifiers of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric emulsifiers, but desirably, the proportion of emulsifier of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total emulsifier used in stabilising the cosmetic emulsion.

15

In addition to the components mentioned above the emulsions of this aspect of the invention can include other components. Examples include:

preservatives such as those based on parabens (alkyl esters of 4-hydroxybenzoic acid),

20 phenoxyethanol, substituted ureas and hydantoin derivatives e.g. those sold commercially under the trade names Germaben II Nipaguard BPX and Nipaguard DMDMH, when used usually in a concentration of from 0.5 to 2% by weight of the emulsion;

perfumes, when used typically at a concentration of from 0.1 to 10% more usually up to about 5% and particularly up to about 2% by weight of the emulsion.

25 The polymeric surfactants of the invention can further be used as dispersants for the production of dispersions of finely divided solids of various types in fluids and particularly in liquid organic media. Accordingly, the present invention provides a dispersion of a solid in a liquid phase, particularly an organic liquid phase which includes as a dispersant at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above).

30

Examples of materials that can be dispersed in such applications include pigments, particularly for paints and solvent inks, such as described in the Colour Index (3rd Ed 1971) under 'Pigments'; dyes including disperse dyes; magnetic metal oxides; extenders and fillers e.g. for paints and plastics materials; optical brightening agents; and textile auxiliaries, particularly for solvent dye baths; solids

35 for oil based and invert emulsion drilling muds; dirt and solid particles in dry cleaning fluids;

magnetic materials for magnetic recording media; and agrochemicals such as fungicides (see also

below concerning agrochemical applications). The medium is typically an oil such as a hydrocarbon oil or an ester oil, which may be natural or synthetic, or a coating composition resin such as an alkyd resin, or special mixture of glycols typically used in the preparation of so-called multi-purpose pigment pastes or pigment concentrates.

5

Such dispersions typically contain from 5 to 95%, more usually from 10 to 80%, and especially from 20 to 50%, by weight of the solid, the precise quantity depending on the nature of the solid and the relative densities. The dispersion may be made by conventional method for making dispersions.

Thus, the solid, the usually organic medium and the dispersant may be mixed in any suitable order and the mixture can then be subjected to mechanical treatment e.g. grinding or milling, to reduce the particles of the solid to an appropriate size and/or to suspend or disperse the solid particles in the medium.

The amount of dispersant used in this kind of application will typically be from 10 to 90%, more usually from 15 to 85% by weight of the pigment. The surfactants of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric surfactants, but desirably, the proportion of surfactant of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total surfactant used in stabilising the dispersion.

20 The polymeric surfactants of this invention can be used in various forms of emulsion and dispersion in agrochemical applications. The invention accordingly includes an agrochemical emulsion or dispersion, in which at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) is included as an emulsifier or dispersant. Within this, more particularly the invention includes:

- 25 i an agrochemical emulsion including an agrochemically active material which is dissolved, dispersed or emulsified in a first liquid component, the first liquid component being emulsified in a second liquid component;
- ii an agrochemical formulation including an agrochemically active material which is dissolved, dispersed or emulsified in a first liquid component, a second liquid component being
- 30 emulsified in the first liquid component;
- iii an agrochemical dispersion in which a solid component is dispersed in a liquid phase.

The agrochemically active material(s) included in the emulsions and/or dispersions in this aspect of the invention can include one or more plant growth regulators, herbicides, and/or pesticides, for example insecticides, fungicides, acaricides, nematocides, miticides, rodenticides, bactericides, molluscicides and bird repellants. Examples of classes of actives include:

35

Herbicides: including water soluble, particularly non-selective, herbicides, triazines, substituted ureas, sulphonyl ureas, pyridine carboxylic acids, aryloxy alkanolic acids, 2-(4-aryloxy-phenoxy)propionic acids, bis-carbamates;

Fungicides: including thiocarbamates, particularly alkylenebis(dithiocarbamate)s, strobilurins,
5 dicarboximides, benzimidazoles, azoles, inorganic fungicides;

Insecticides including benzoyl ureas and

Acaricides including tetrazines.

Particular applications of the polymeric surfactants of the invention in agrochemicals include:

10 Concentrated emulsions which contain both aqueous and non-aqueous phases with the continuous phase usually being aqueous. They are increasing in popularity because they provide reduced flammability, reduced solvent requirements, lower skin and eye irritation, and the ability to combine water and oil soluble actives and inert. The proportion of polymeric emulsifier is typically from 0.1 to 15%, more usually from 0.5 to 1.5% by weight of the
15 emulsion.

Oil in water agrochemical emulsions are generally non-transparent white emulsions which are applied after further dilution in the spray tank. The internal phase is typically a solvent with dissolved active ingredient, while the external phase is typically aqueous and may include
20 other water soluble components such as anti-freeze, preservative, dye, adjuvant, fertiliser and/or other actives. Oil in water emulsions can be emulsified either by using the polymeric surfactants of the invention alone, in which case they will typically be used at from 3 to 8%, particularly about 5%, by weight of polymeric emulsifier based on the emulsion; or they can be used, particularly to enhance stability, in combination with a relatively hydrophilic surfactant e.g. one having an HLB value of 10 or more e.g. a hydrophilic alcohol alkoxylate.
25 In this case, the proportion of polymeric emulsifier is typically from 0.1 to 10%, more usually from 3 to 8% and commonly about 5%, by weight of polymeric emulsifier based on the emulsion.

Water in oil emulsions are generally non-transparent white emulsions. They are typically commercialised as ready to use formulations, ultra low volume systems, and other specialty
30 applications. The external oil typically serves as carrier for the active ingredient as well as aiding the spreading and penetration of the active. The emulsion is usually sprayed as such on the target. The proportion of polymeric emulsifier is typically from 1 to 15%, more usually from 3 to 8% and commonly about 5%, by weight of polymeric emulsifier based on the emulsion.

35 Dispersions, in an aqueous or oil based liquid, of solid components which commonly will be insoluble actives, particularly fungicides or herbicides, but may be non-agrochemically active

insoluble solid components. In oil based formulations, the polymeric surfactant will commonly be used alone, typically at from 2 to 8%, more usually from 2 to 5%, by weight of the dispersion. In water based formulations, a wetting agent e.g. an alcohol alkoxylates wetting agent, will usually be included commonly at from 1 to 5%, more usually from 2 to 3%, by weight of the dispersion, with the polymeric surfactant at from 1 to 5%, by weight of the dispersion. Such dispersions, particularly the oil based dispersions, may be incorporated into suspoemulsions (see below).

Suspoemulsions which are systems in which at least one liquid and at least one solid disperse phase is included in a continuous phase, which is usually aqueous. They are particularly suitable for agrochemical formulations which include an oil soluble active and a solid water insoluble (and usually also oil insoluble) active, with the oil soluble active present as an emulsion and the solid water insoluble active present as dispersed particles. The dispersed phase may itself be dispersed within the oil based emulsion droplets. The proportion of polymeric emulsifier is typically from 0.1 to 10%, more usually from 0.5 to 1.5% by weight of the emulsion. Suspoemulsions will commonly include relatively hydrophilic surfactant e.g. one having an HLB value of 10 or more such as a hydrophilic alcohol alkoxylate, or an anionic surfactant, typically used at from 1 to 10%, more usually from 3 to 5%, by weight of the suspoemulsion, to aid emulsification of the oil disperse phase in the (usually) aqueous continuous phase.

In these agrochemical applications, the emulsions and/or dispersions can include other particularly surfactants such as:

anionic surfactants e.g. alkali metal or alkali earth metal salts of sulphonated hydrocarbons such as alkyl benzene sulphonates particularly Ca dodecylbenzene sulphonate, typically included at from 0.1 to 10%, more usually from 2 to 3%, by weight of the emulsion; and/or

alcohol alkoxylates such as those based on C₈ to C₂₂, particularly C₁₂ to C₁₈, alcohols, which may have straight or branched, usually alkyl, chains, and which are alkoxylated with ethylene oxide, propylene oxide or copolymeric chains including residues of both ethylene oxide and propylene oxide, which may be block or random (statistical) copolymeric chains, commercially available examples include: Atlas G-5000, Atlox MBA 1306 and Synperonic A11/A20 available from Uniqema. Alcohol alkoxylates are typically included at from 0.1 to 10%, more usually from 2 to 3%, by weight of the emulsion.

In agrochemical compositions, the surfactants of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric surfactants, but desirably, the proportion of surfactant of the

formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total polymeric surfactant used as an emulsifier and/or stabiliser in the composition.

The polymeric surfactants of the invention can be used in oilfield applications such as oil drilling mud dispersants and as water in oil emulsifiers in invert drilling fluids.

In oil drilling muds, the fluid carrier is typically aqueous, and may be a brine, typically including NaCl, CaCl₂, MgCl and/or ZNBr at a concentration, depending on the desired overall density of the mud, up to saturation. Mud also includes particulate solid weighting agents, to increase the overall density of the fluid to help balance well bottom pressure. Suitable weighting agents include barite, iron oxides such as haematite, and ilmenite. The proportion of weighting agent depends on the overall desired density, but is typically from 5 to 90% by weight of the mud. Drilling muds may also include emulsified oils, such as hydrocarbon oils, particularly petroleum fractions such as kerosene and diesel oil, mineral oils and vegetable oils, typically at from 1 to 20% by weight of the mud, and additives such as emulsifiers (for emulsified oil), fluid loss agents and viscosifiers depending upon the particular drilling activity.

The polymeric surfactants of the invention can be used in drilling muds to aid dispersion of weighting agents, particularly to inhibit sedimentation when drilling is stopped. The invention accordingly includes an oil drilling mud which is a dispersion of a weighting agent in an aqueous liquid phase which includes as a dispersant at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above). In drilling muds, the proportion of polymeric dispersing surfactant is influenced by the desired mud density, the nature of the weighting agent particularly its density, particle size distribution and surface characteristics, and the proportion present, but is typically from 0.5 to 10%, more usually from 1 to 7%, by weight of the mud. The dispersants of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric dispersants, but desirably, the proportion of dispersant of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total dispersant used in stabilising the dispersion.

The surfactants of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) can also be used as emulsifiers and/or dispersants in invert drilling fluids and accordingly the invention further includes an invert drilling fluid which is an emulsion of an aqueous, particularly a brine, phase in an oil, which fluid optionally further includes a dispersion of a weighting agent, which drilling fluid includes as an emulsifier and/or dispersant at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above).

Invert drilling fluids are water in oil emulsions with a fluid component which typically is made up of from 90 to 10% by weight of oil phase and from 10 to 90% by weight aqueous phase. The aqueous phase is commonly a brine, usually a NaCl or CaCl₂ brine and the oil phase is commonly a mineral oil such as a hydrocarbon oil. The emulsion is stabilised using an emulsifying agent which is
5 usually present at from 0.2 to 10%, more usually 1 to 7%, by weight of the aqueous phase. Invert drilling fluids also usually include weighting agents and the surfactants of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above) can also be used as dispersants for the weighting agents, particularly to inhibit sedimentation when drilling is stopped. the weighting agent can be of the types mentioned above for drilling muds. The concentration of dispersing agent used
10 is influenced by the desired mud density, the nature of the weighting agent particularly its density, particle size distribution and surface characteristics, and the proportion present. Typically, the dispersing agent will be used an amount from 0.1 to 10% by weight of the weighting agent. Other components can include fluid loss agents and viscosifiers depending upon the particular drilling activity.
15

In invert drilling fluids, the emulsifiers/dispersants of the formula (I) can be used alone or in combination with other polymeric emulsifiers/dispersants, but desirably, the proportion of emulsifier of the formula (I) is at least 50%, more usually at least 75%, by weight of the total emulsifier/dispersant used in the invert drilling fluid.
20

The polymeric surfactants of this invention can also be used in lubricants and/or coolants in metal working applications particularly in metal forming applications and metal cutting operations.

Metal forming fluids provide lubrication in metal forming operations, particularly rolling, drawing and
25 stamping. Rolling is the largest scale such operation and is generally representative of these operations and the application of the surfactants of the invention is described below in terms of rolling oils.

Rolling oils are fluids that provide lubrication in metal rolling, particularly cold rolling, processes e.g.
30 cold rolling of steel sheet and tinplate. Typically, they are used as oil in water emulsions in which the lubricating oil is the discontinuous phase in an aqueous continuous phase. Commonly rolling oils are produced as concentrates which are usually solutions of the emulsifier (and any other additives) in the oil which emulsifies when diluted into water prior to use.

35 The use of such polymeric surfactants enables rolling oil emulsions in which the oil droplet size is in the typical range of 2 to 5 μm usually favoured for cold rolling steel sheet, or larger, typically from 6

to 15 μm , used in tinplate rolling. Particularly with larger droplet sizes, the polymeric surfactants can provide stability against undesired coalescence of the oil droplets even though the emulsion may be meta-stable in that reversible creaming of the oil phase may occur. Further, polymeric surfactants can give improved 'tramp oil' rejection, emulsion stability under high shear mixing, and, 5 better stability under extreme conditions such as high temperature, high electrolyte concentrations, and high internal phase volumes.

Rolling oil concentrates are typically emulsified into water at 2 to 3% oil in water for sheet rolling and 4 to 6% oil in water for tinplate rolling. The amount of polymeric surfactant used in rolling oil 10 emulsions is typically from 0.1 to 2.0% by weight based on the rolling oil concentrate. The surfactants of the formula (I) will typically be used in combination with other surfactants such as alcohol ethoxylates, nonylphenol ethoxylates and/or EO/PO block copolymers, such that the total surfactant concentration is typically from 2 to 5% by weight of the oil component of the rolling oil, with the polymeric surfactant being typically from 10 to 40% of the total surfactant. The surfactants 15 of the formula (I) may be used in combination with other polymeric surfactants, but will usually be at least 50% and more usually at least 75% of the total polymeric surfactant used in a rolling oil concentrate or emulsion.

Typically, rolling oil formulations are based on lubricants which are commonly blends of mineral oils 20 e.g. paraffinic or naphthenic base oils, synthetic esters e.g. trimethylolpropane trioleate, neopentyl glycol cocoate, butyl stearate, and similar esters, natural oils and fats e.g. coconut oil, palm oil, tallow, and similar fats. they may include other additives such as load carrying additives e.g. sulphurised oils and phosphate esters; and antioxidants, dropping agents, antifoam additives, anticorrosive additives.

25

The invention accordingly includes a rolling oil emulsion which is an oil in water emulsion of a rolling oil which includes as an emulsifier at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above). The invention further includes a rolling oil concentrate which is a solution in a rolling oil of at least one amide surfactant compound of the 30 formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above), which solution is emulsifiable in water to form a rolling oil emulsion.

Water in oil emulsion rolling oils have been used for rolling stainless steel and the polymeric surfactants of this invention can be used in such formulations. In such applications the proportion 35 of polymeric surfactant used is typically from 1 to 5%, more usually 2 to 3%, by weight of the total emulsion formulation.

Cutting fluids provide lubrication and cooling in metal working applications that involve removing metal from a workpiece, particularly operations such as drilling, lathe working, milling, grinding and parting.

5

There are several types of cutting oil in general use. The surfactants of the invention are particularly applicable in emulsion and/or microemulsion formulations. These include:

10 Soluble oils are typically formulated as concentrates which are homogeneous blends, usually solutions or microemulsions, of an oil or a mixture of oils, a surfactant and optionally additives such as anticorrosion and/or extreme pressure additives, which are diluted with water to form an oil in water emulsion before use.

"semi synthetic" formulations which in use are oil in water micro-emulsions which are typically translucent or transparent and typically have an average oil droplet size of 500 nm (or less).

They are typically formulated as concentrates and diluted with water before use.

15 water in oil emulsions or microemulsions, which will usually be formulated to be used without dilution.

The invention accordingly includes a cutting fluid emulsion which is an emulsion, including an oil phase and an aqueous phase, which includes as an emulsifier and/or a stabiliser at least one amide surfactant compound of the formula (I), and specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above). More particularly this aspect of the invention includes a cutting fluid emulsion which is an oil in water emulsion of an oil, which includes as an emulsifier at least one amide surfactant compound of the formula (I). The invention further includes a cutting fluid concentrate which is a solution in an oil phase of at least one amide surfactant compound of the formula (I), and 25 specifically of the formulae (Ia) and (Ib), (as defined above), which solution is emulsifiable in water to form a cutting oil emulsion.

The oil used in the cutting oil can be from a wide variety of oils including hydrocarbon, particularly mineral, oils e.g. paraffinic or naphthenic base oils; ester oils, including natural glyceride oils e.g. 30 coconut oil, palm oil or tallow; or synthetic esters e.g. trimethylolpropane trioleate, neopentyl glycol cocoate and butyl stearate. The proportion of oil in cutting fluid concentrates is typically from 5 to 50%, more usually from 10 to 30%, by weight of the concentrate.

35 The total surfactant levels in cutting oil formulations is typically from 10 to 60% by weight based on the oil phase, but usually 15 to 25% for soluble oil formulations and 25 to 50% for

so-called semi-synthetic formulations. Typically the polymeric surfactant will be from 5 to 50%, more usually from 10 to 30% by weight of the total surfactant. For cutting fluids, the co-surfactants are typically blends of anionic surfactants such as sulphonates and/or carboxylates, and, nonionic surfactants such as alcohol alkoxylates, nonylphenol ethoxylates, 5 alkanolamides and/or EO/PO block copolymers. In cutting oil formulations, the surfactants of the formula (I) may be used in combination with other polymeric surfactants, but will usually be at least 50% and more usually at least 75% of the total polymeric surfactant used in a rolling oil concentrate or emulsion.

10 Commonly cutting fluids, particularly the soluble oils and the so-called "semi-synthetic" types, are produced as concentrates which are usually solutions or microemulsions of the emulsifier (and any other additives) and usually some water in the oil which is diluted with water prior to use. Emulsion cutting fluid concentrates are typically diluted with water prior to use to give an oil content depending on the end use duty. Typically, dilution is to an oil content of from 1 to 30%, more 15 usually from 2 to 10%, by weight of the cutting oil emulsion.

Cutting oils may include functional additives such as extreme pressure and/or anticorrosion additives, typically at levels, when present, of from 1 to 10% of the oil phase in the cutting oil.

20

25

30

35

The following Examples illustrate the invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Materials

- PIBSA poly/isobutylene succinic anhydride
- 5 PHSA polyhydroxystearic acid, Hypermer LP1 ex Uniqema
- Pol1 Polymeric surfactant - PIBSA diethanolamine reaction product 80% active in non aromatic hydrocarbon solvent ex-Uniqema
- Pol2 Polymeric Surfactant - PHS-PEG-PHS block copolymer ex-Uniqema
- 10 Pol3 Polymeric surfactant - PIBSA diethanolamine reaction product 85% active in xylene solvent ex-Uniqema
- Span 80 sorbitan mono-oleate ex-Uniqema
- AM Acrylamide
- AA Acrylic acid
- DMAEM-MeCl
- 15 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate quaternised with methyl chloride
- AIBN α,α' -azobisisobutyronitrile
- Isopar L C12/C13 isoparaffinic solvent; ex Exxon
- Water demineralised water
- NaOH 50% weight/volume aqueous solution
- 20 HCl 37% weight/volume aqueous solution
- EDTA 5% weight aqueous solution
- KBrO₃ 1.5% weight aqueous solution
- CuSO₄ 1% weight aqueous solution

25

Manufacturing and test methods

Emulsion explosives were made by the following (conventional) method at a 10 kg batch size. Aqueous oxidiser phase was added gradually to the fuel phase in a Patterson mixer at a (vertical) speed of 300 rpm (5 Hz) over 5 to 6 minutes at 85°C. The mixing was continued for a further 20 30 minutes to achieve proper refinement of the emulsion droplets and to produce a flowable type of low viscosity emulsion.

Test Methods

- Viscosity was measured at about the yield point of the emulsion using a Brookfield viscometer, spindle 7 at 1 rpm (ca 0.017 Hz) at 70°C, results are expressed in
- 35 kPa.s (instrumentally the results are obtained as cP; 1kPa.s = 10⁵ cP)

Droplet size average droplet size was measured using a HORIBA particle size analyser (light scattering) and the results are quoted in μm .

The emulsions were sensitised using sodium nitrite and the explosive sensitivity was measured on a 32 mm diameter test cartridge using a no 6 copper electric detonator (CED-6). Sensitivity after storage was assessed as Yes/No (Pass/Fail) and the velocity of detonation (VoD) was measured and is quoted in km.s^{-1} .

Emulsion (co)polymerisation of acrylamide (inverse polyacrylamide polymerisation) were carried out in a 500 ml Pyrex reactor fitted with a Teflon blade stirrer, a Pt 100 thermometer, a cooling loop (water flow control through electronically driven valves), a nitrogen inlet and an initiator inlet (fed by a Razel model A-99 syringe pump for addition of the reductant part of redox initiator).

Production procedure:

a) Polymerisation using water soluble redox initiator:

- 15 1 Purge aqueous phase and oil phase separately with nitrogen for 20 minutes.
- 2 Add oil phase in mixing beaker.
- 3 Add slowly aqueous phase while mixing with Silverson high shear mixer under continuous nitrogen purging.
- 4 Mix for 4 minutes at maximum speed setting on mixer.
- 20 5 Transfer the pre-emulsion into the reaction vessel and purge 20 minutes with nitrogen whilst stirring at 250 rpm.
- 6 The polymerisation start conditions were: water bath temperature : $50 \pm 1^\circ\text{C}$; reaction temperature: $45 \pm 1^\circ\text{C}$; stirrer speed : 800 rpm (ca 13 Hz)
- 7 Start initiator feed (10 ml of 0.15% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in demineralised water for 500 g emulsion, added over a period of ca 4 hours).
- 25 8 After addition of all the initiator excess initiator (4 ml of 15% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in demineralised water for 500 g emulsion, over ca 30 minutes) was added to ensure complete polymerisation of the monomer.
- 30 9 Determine the amount of coagulum.

b) Polymerisation using oil soluble, dissociative initiator (AIBN)

A similar procedure was used, except that step 7 and 8 were replaced by:

- 7 Add all initiator (1 ml of 16.7 wt% solution of AIBN in acetone for 500 g emulsion) in one lot, when the temperature of the pre-emulsion reaches $40^\circ\text{C} \pm 1$.
- 35 8 Polymerise for 6 hours under nitrogen purge.

Test methods

Coagulum content was assessed by

- 1 weighing the cooling loop and the N₂-inlet before and after polymerisation.
- 2 filtering the product emulsion on a 80 µm polypropylene filter and weighing the (wet)
5 coagulum retained on the filter and the filtrate and calculating the percentage coagulum.

Synthesis Examples**Synthesis Example SE1**

- 10 A heterogeneous mixture of 84.67 g N-methylglucamine (NMG), 415 g PIBSA and 500 g paraffin oil solvent was heated under stirring until the glucamine melted to give a liquid biphasic mixture (ca 130 to 140°C) and stirring was continued to give a clear homogeneous solution after ca 15 to 30 minutes. The reaction was then monitored by infra-red spectroscopy and after stirring for ca 2 hour, the mixture was cooled to give 1000 g of a wine red sticky liquid.

15 **Synthesis Example SE2**

- Amberlyst-15 (30 g, 5 wt% of total reaction mix) was added to a single phase mixture of PHSA (200 g) and n-butanol (400 g) and the mix was heated to reflux and the water of reaction was removed azeotropically. The reaction was monitored by acid value which stabilised after 4 hours. The
20 reaction mixture was filtered to remove the catalyst and the filtrate was used directly for the next step.

- N-methylglucamine (16 g; 0.082 mol) and K₂CO₃ (0.34 g; 0.00246 mol; 3 mol% of NMG used) were added to the clear solution of PHS butyl ester in butanol obtained by the previous step, and the
25 mixture was refluxed. The NMG was completely dissolved after 1 hour. The reaction was then monitored initially by IR for the formation of amide carbonyl at 1620 cm⁻¹ and then by TLC for the disappearance of NMG (or by following the reduction in acid number). The reaction was complete after a total reaction time of 5 hours. Removing butanol by distillation at reduced pressure gave the product as a brown viscous liquid.

30

35

Application Examples

Application Examples AE1a and AE1b illustrate emulsion explosives

Application Example AE1a

This Example illustrates the use of polymeric surfactants of the invention in the making and use of
5 emulsion explosives. Emulsions were made up containing the following materials

	Material	Amount (wt parts)
10	Oil phase	
	SE1	3
	SMO	0.2
	Paraffin oil	0.8
	Microcrystalline wax	1
	Paraffin wax	1
	Oxidiser phase	
	Aqueous NH_4NO_3 + small amount NaNO_3	94

A water-in-oil emulsion explosive composition was made as described above and test results are
given in Table 1 below. The tests included sensitivity tests, fresh after making the cartridges and
15 after 1 month, 3 months and 6 months storage under ambient conditions.

Application Example AE1b

An emulsion explosive was made and tested as described in Application Example AE1a but using
the following formulation, including a reduced amount of emulsifier:

	Material	Amount (wt parts)
20	Oil phase	
	SE1	1.3
	Pol1	1.2
	SMO	0.5
	Paraffin oil	0.4
	Microcrystalline wax	1.3
25	Paraffin wax	1.3
	Oxidiser phase	
	Aqueous NH_4NO_3 + small amount NaNO_3	94

Test results are included in Table 1.

For comparison, an emulsion explosive was made up using Pol1 polymeric surfactant using an
emulsions similar to that used in Example AE1a. The particle size and viscosity of this emulsion are
30 included in Table 1 below.

Table 1 - Emulsion Explosive Test Results

Ex No	viscosity (kPa.s)	droplet size (mm)	Explosive testing		
			Storage	Sensitivity	VoD (km. s ⁻¹)
AE1a	20	4	fresh	Pass	2.5
			1 month	Pass	2.3
			3 months	Pass	2.3
AE1b	13.9	3.4			
AEC1	21.2	4.1			

Application Examples AE2a and AE2b illustrate emulsion polymerisation (Inverse polyacrylamide polymerisation).

Application Example AE2a

This example illustrates inverse polyacrylamide polymerisation using surfactants of the invention as a component of the primary emulsifier. The emulsion polymerisation procedure described above using an oil soluble, dissociative catalyst was used to make an anionic polyacrylamide. The composition of the aqueous polymerisation (internal) phase was:

Acrylamide	135.0 g
Acrylic acid	58.0 g
Water	179.0 g
NaOH (50% aqueous solution)	55.0 g
EDTA (5% aqueous solution)	5.2 g
the external phase was Isopar L	168.0 g
and the amount of primary emulsifier	10.0 g

The primary emulsifier used was a mixture of surfactant of the invention, the compounds of SE nos 1 and 2, and a low HLB surfactant (Span 80). The polymerisation initiator used was AIBN and the reaction procedure described above for oil soluble, dissociative initiators was used. Comparative runs were carried out using conventional polymeric surfactants with the low HLB surfactant. The coagulum levels are given in Table 2 below.

Application Example AE2b

This illustrates inverse polyacrylamide polymerisation making a cationic polyacrylamide. The composition of the aqueous polymerisation (internal) phase was:

69
71

	Acrylamide	98.5 g
	DMAEM MeCl	96.5 g
	Water	175.0 g
	HCl (37%)	0.3 g
5	EDTA (5% aqueous solution)	5.2 g
	KBrO ₃ (1.5%)	6.0 g
	CuSO ₄ (1%)	3.0 g
	sodium formate	0.1 g
	the external phase was Isoper L	100.0 g
10	and the amount of primary emulsifier	10.0 g

The primary emulsifier used was a mixture of surfactant SE1 or SE2 and a low HLB surfactant (Span 80). The polymerisation initiator used was KBrO₃/Na₂S₂O₅ and the reaction procedure described above for water soluble, redox initiators was used. Comparative runs were carried out using conventional polymeric surfactants with the low HLB surfactant. The coagulum levels are included in Table 2 below.

Table 2

20	Ex No	Primary emulsifier				coagulum (%)
		polymeric		low HLB		
		type	amt (wt%)	type	amt (wt%)	
	3a.1	SE2	20	Span 80	80	0.7
	3a.1C	Pol2	20	Span 80	80	0.7
	3a.2	SE1	25	Span 80	75	0.8
	3a.2C	Pol3	25	Span 80	75	0.6
25	3b.1	SE2	20	Span 80	80	0.5
	3b.1C	Pol2	20	Span 80	80	0.5
	3b.2	SE1	25	Span 80	75	0.8
	3b.2C	Pol3	25	Span 80	75	0.6

30

35

La Oficina de Patentes**Patentes - Diseños - Marcas - Derechos de Autor**

5 La Oficina de Patentes
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
10 NP10 8QQ

Yo, el suscrito, siendo un oficial debidamente autorizado de acuerdo con la Sección 74(1) y (4) del Acta de Desregulación & Contratación de 1994, para firmar y expedir certificados en nombre del Contralor General, certifico por el presente que la aquí anexa es una copia verdadera de los documentos tal como fueron presentados originalmente en relación con la solicitud de patente en ellos identificada.

De acuerdo con la Reglas sobre Patentes (Re-registro de Compañías) de 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en cualesquiera documentos acompañantes se ha re-registrado bajo el Acta de Compañías de 1980 con el mismo nombre con el que estaba registrada inmediatamente antes del re-registro, salvo para la sustitución como, o la inclusión como, la última parte del nombre de las palabras "compañía pública limitada" o sus equivalentes en Galés, las referencias al nombre de la compañía en este certificado y en los documentos acompañantes deben ser tratadas como referencias al nombra con el cual es así re-registrada.

De acuerdo con las reglas, las palabras "compañía pública limitada" pueden ser reemplazadas por p.l.c., plc, P.L.C. ó PLC.

El re-registro bajo el Acta de Compañías no constituye una nueva entidad legal sino que simplemente sujeta la compañía a ciertas reglas legales adicionales sobre compañías.

Firmado (*Hay Firma ilegible*)

Fechado 29 de septiembre de 2000

Hay sello encintado en relieve que dice:
LA OFICINA DE PATENTES

Traducción Documento
Prioridad UK 9923816.4

COLOMBIA
UQI 50849

71 20 23

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre :

SURFACTANTES POLIMERICOS

Solicitante : UNIQUEMA

Residencia : PO Box 90 Wilton Middlesbrough, Cleveland TS90 8JE, England.

72 7A

-2-

SURFACTANTES POLIMERICOS

Esta invención se relaciona con surfactantes poliméricos y, en particular, con aquellos surfactantes en donde el hidrófilo es polihidroxihidrocarbilo, en particular derivado de azúcares, y en donde el hidrófobo es hidrocarbilo polimérico o poliéster. La invención comprende aplicaciones de tales surfactantes, incluyendo aquellas como emulsionantes en reacciones de polimerización, en explosivos en emulsión, en emulsiones cosméticas, en emulsiones y suspoemulsiones agroquímicas, en aplicaciones en yacimientos de petróleo y en la elaboración de metales, para la dispersión de sólidos, y como aditivos en fluidos para la perforación de yacimientos de petróleo.

Se conocen ya surfactantes poliméricos en donde el hidrófobo es hidrocarbilo polimérico, por ejemplo, un grupo poliisobutileno, tal como se describe en EP 0004426 A y EP 0214758 A, o poliéster, por ejemplo, un residuo polihidroxi de ácido graso, tal como se describe en GB 1469531 y EP 0000424 A. Estos surfactantes han sido utilizados con éxito en aplicaciones de uso final ampliamente diferentes, en particular en situaciones de demanda. Aunque los mismos han tenido éxito desde el punto de vista técnico, la posibilidad de una capacidad de aplicación más amplia ha quedado limitada debido a la naturaleza de los componentes o a las condiciones de reacción relativamente severas bajo las cuales se preparan tales surfactantes. Por ejemplo, los materiales descritos en EP 0000424 A incluyen un hidrófilo que se deriva de óxido de etileno y, a este respecto, existen demandas para disponer de surfactantes que no utilicen derivados de óxido de etileno.

Esta invención está basada en el descubrimiento de surfactantes que utilizan hidrófobos poliméricos e hidrófilos polihidroxihidrocarbólicos y que se pueden preparar sin óxido de etileno y no requieren condiciones extremas para su síntesis.

En consecuencia, la presente invención proporciona un compuesto de amida surfactante de fórmula (I):



en donde:

R^1 es un grupo hidrófobo polimérico en donde las unidades que constituyen el polímero contienen al menos 4 átomos de carbono, existen al menos 5 unidades en el grupo polimérico y el grupo polimérico contiene al menos 30 átomos de carbono en total:

R^2 es un grupo $CH_2-(CHOR^4)_n-CH_2OR^4$ en donde n es de 3 a 6 y R^4 es hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 o un residuo sacárido, que contiene al menos 2, normalmente al menos 3 y convenientemente al menos 4, grupos hidroxilo libres;

R^3 es hidrógeno, hidrocarbilo C_1 a C_{22} , un grupo alquilo sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo sustituido con hidroxilo o alcoxi, o bien R^3 es independientemente como se ha definido con anterioridad para R^2 .

Los compuestos de fórmula (I) son surfactantes. Dado que tienen un hidrófobo relativamente grande, los mismos son materiales relativamente hidrófobos y habitualmente presentan valores HLB relativamente bajos, por ejemplo, en la gama de 5 a 8 y en particular de 6 a 7. Como tales, dichos compuestos son útiles en la preparación y/o estabilización de emulsiones de agua en aceite y/o en la dispersión de materiales en partículas en medios acuosos, particularmente en medios orgánicos, para una variedad de aplicaciones de uso final.

El hidrófobo en los compuestos de fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo polimérico que contiene al menos 30 y normalmente al menos 50, átomos de carbono. Dichos grupos pueden contener hasta 1000, pero más normalmente hasta 500 átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo polimérico está

basado habitualmente en un polímero olefínico. Monómeros particularmente adecuados son los monómeros butilénicos, en especial iso-butileno. El grupo hidrocarbilo puede estar enlazado directamente al grupo carbonilo en la fórmula (I) o indirectamente a través de un grupo de enlace. Un medio especialmente conveniente para enlazar el hidrocarbilo al grupo carbonilo consiste en enlazar el grupo hidrocarbilo a un grupo ácido succínico. El grupo ácido succínico proporciona dos funciones carboxilo y existen otros dos átomos de carbono a los cuales se puede enlazar el grupo hidrocarbilo. Tales compuestos se pueden preparar mediante una reacción eno entre la correspondiente hidrocarbilo-olefina y anhídrido maleico para proporcionar un anhídrido succínico hidrocarbilo-sustituido el cual se puede hacer reaccionar adicionalmente para preparar el surfactante. En tales compuestos, al menos uno de los grupos carboxilo del grupo ácido succínico está enlazado a un grupo hidrófilo. El otro puede ser un grupo carboxilo libre o una sal o puede estar enlazado directa o indirectamente a otro grupo el cual puede ser un hidrófilo, un hidrófobo u otro grupo.

En consecuencia, la invención incluye particularmente compuestos de amidas surfactantes de fórmula (Ia):



en donde:

R^{1a} es un hidrófobo polimérico que incluye un grupo isobutileno, conteniendo en particular una media de 40 a 200 átomos de carbono; y

R^2 y R^3 se definen como anteriormente.

En particular, en la fórmula (Ia) el grupo R^{1a} es de fórmula:



en donde:

-5-

uno de R^{5a} y R^{5b} es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo poliisobutileno, conteniendo en particular una media de 40 a 200 átomos de carbono; y

R^6 es un grupo $-OX$ en donde X es un átomo de hidrógeno, un metal, una amina o un grupo hidrocarbilo, en particular un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20} , especialmente un grupo alquilo; un grupo hidroxialquilo, en particular un grupo hidroxialquilo C_2 a C_6 , especialmente un grupo hidroxietilo, en particular un grupo 2-hidroxietilo, o un grupo hidroxipropilo, en particular un grupo 3-hidroxipropilo; un grupo alcoxialquilo, en particular un grupo alcoxi (C_1 a C_4)alquilo (C_2 a C_6), en especial un grupo 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxipropilo o 3-etoxipropilo; o

R^6 es un grupo hidrófilo, en particular un grupo amido y especialmente un grupo de fórmula $-NR^2R^3$ en donde R^2 y R^3 son cada uno independientemente como se han definido con anterioridad.

Dichos grupos se derivarán normalmente de una mitad ácido succínico poliisobutileno-sustituida en donde el grupo R^{1a} y el grupo carbonilo adyacente forman dicho residuo succinilo.

El hidrófobo se puede derivar también de un residuo poliéster, cuando normalmente es un residuo derivado de un hidroxiaácido graso polimerizado. De este modo, la invención incluye además compuestos de amidas surfactantes de fórmula (Ib):



en donde:

R^{1b} con el grupo carbonilo adyacente es un residuo de un grupo poliéster de ácido polihidroxicarboxílico, conteniendo una media de 50 a 200 átomos de carbono; y

-6-

R^2 y R^3 se definen como anteriormente.

En particular, el poliéster de ácido polihidroxicarboxílico a partir del cual se deriva el grupo R^{1b} es un ácido de fórmula (IIIb):



en donde:

R^{10} es hidrógeno o el residuo de un ácido graso C_2 a C_{22} ;

R^{11} es hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{15} ;

m es de 4 a 20; y

p es en promedio de 4 a 20.

En particular, el ácido polihidroxicarboxílico se puede derivar de ácidos hidroxicarboxílicos C_6 a C_{20} (o sus lactonas) incluyendo ácido 6-hidroxihexanoico (o ϵ -caprolactona, denominada más normalmente caprolactona), ácido 4-hidroxidecanoico (o γ -decanolactona), ácido 5-hidroxidecanoico (o δ -decanolactona), ácido 5-hidroxi-dodecanoico (o δ -dodecanolactona), ácido 12-hidroxi-dodecanoico y ácido 12-hidroxiesteárico, en particular caprolactona y/o ácido 12-hidroxiesteárico. El poliéster puede ser un homopolímero o un copolímero de diferentes ácidos hidroxicarboxílicos. En particular, el ácido polihidroxicarboxílico es un poli-12-hidroxiestearato, ácido poli-6-hidroxihexanoico (poli- ϵ -caprolactona, llamada normalmente policaprolactona), una mezcla de dichos poliésteres, o un poliéster mixto. El ácido hidroxiesteárico típico y comercialmente disponible contiene ácido esteárico que, durante la polimerización, actúa como un agente terminador de la cadena. El contenido en ácido esteárico se puede emplear para controlar la longitud de la cadena polimérica de los polímeros preparados usando ácido hidroxiesteárico. El ácido polihidroxicarboxílico contendrá habitualmente, en promedio, de alrededor de 50 a 200 átomos de carbono. Los

-7-

poliésteres mixtos pueden ser copolímeros en bloque o al azar (estadísticos) preparados por copolimerización de los respectivos ácidos hidroxicarboxílicos, en particular ácido hidroxiesteárico (normalmente ácido 12-hidroxiesteárico) y caprolactona (o ácido 6-hidroxihexanoico). Poliésteres mixtos de este tipo se describen en US 5700395. Cuando se emplean poliésteres de cadena mixta cada uno de los hidroxiácidos grasos contribuirá normalmente a por lo menos 10 moles% de los residuos de la cadena, de manera que, en un poliéster de copolímero binario, las proporciones molares relativas de los residuos de hidroxiácido graso serán normalmente de 90:10 a 10:90.

El grupo R^2 es un grupo $CH_2-(CHOR^4)_n-CH_2OR^4$ en donde n es de 3 a 6 y R^4 es hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 o un residuo sacárido, de manera que el grupo incluye al menos 2, normalmente al menos 3 y convenientemente al menos 4, grupos hidroxilo libres. En particular, R^2 es un grupo tetratol, pentitol, hexitol o heptitol de cadena abierta. En especial, convenientemente, R^2 es el residuo de, o un residuo derivado de, glucosa, fructosa o sorbitol, o un disacárido tal como maltosa o palitosa o un oligosacárido superior. En particular, es conveniente que R^2 sea el residuo de un azúcar reductor, debido a que las aminas se pueden preparar mediante reacciones de alquilación reductiva directa sobre amoniaco o una amina H_2NR^3 .

En los compuestos de fórmula (I) de esta invención y usados en esta última, el grupo R^2 está presente como tal o como parte del hidrófilo. Normalmente será conveniente que la hidrofiliidad de este grupo no se reduzca de manera indebida. Cuando R^2 es el residuo de, o un residuo derivado de, un oligosacárido, el mismo puede ser considerado como un grupo o residuo derivado de un mono-sacárido de cadena abierta con un sustituyente sacárido u oligosacárido que puede ser cíclico o una cadena de residuos cíclicos. Grupos R^2 particularmente útiles son aquellos

-8-

derivados de glicosas y son de fórmula $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$, por ejemplo, correspondientes a residuos de glucosa, manosa o galactosa. En este caso, el grupo NR^2R^3 es de fórmula $-\text{NR}^3-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ y el grupo se denomina convenientemente un grupo glicamina. Más normalmente, el grupo R^2 se derivará de glucosa y las correspondientes aminas pueden ser llamadas como glucaminas (ya que las mismas se preparan normalmente a partir de glucosa) o como sorbitilaminas (dado que las mismas ya no están insaturadas). De forma estricta, dichos compuestos son derivados de 1-deoxiglicitoles (y 1-deoxiglucitoles) y pueden ser referidos como 1-deoxiglicetilaminas (y 1-deoxiglucetilaminas) o como los correspondientes aminoglicitoles (y aminoglucitoles).

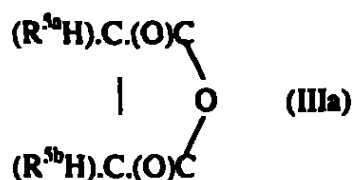
El grupo R^3 puede ser un grupo hidrocarbilo (véase más adelante) o se puede definir como para R^2 , en cuyo caso la función amina proporciona dos grupos polihidroxiidrocarbilo hidrófilos. En este caso, los dos grupos de fórmula R^2 serán frecuentemente iguales (pero no necesariamente), ya que generalmente resulta más fácil preparar la amina intermedia polihidroxiidrocarbilo-sustituida simétrica. Cuando el grupo R^3 es un grupo hidrocarbilo, convenientemente es un grupo alquilo o alquenilo y habitualmente tiene de 1 a 30, más normalmente de 1 a 22 átomos de carbono. El grupo R^3 puede ser un grupo de bloqueo (usado principalmente para que la síntesis se mantenga directa), tal como cuando R^3 es un grupo alquilo inferior, por ejemplo C_1 a C_6 , en particular un grupo metilo o etilo. El grupo R^3 puede ser un grupo alquilo de cadena más larga, por ejemplo C_6 a C_{30} , en particular C_8 a C_{22} y dicho grupo de cadena más larga tenderá a actuar como un hidrófobo secundario. El grupo R^3 puede ser también un grupo alquilo sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo hidroxi- o alcoxi-sustituido, en particular un grupo alquilo C_2 a C_6 que está hidroxi-sustituido, por ejemplo, un grupo hidroxietilo, en particular 2-hidroxietilo, o

79 258
81

hidroxipropilo, en particular 3-hidroxipropilo, o un grupo alquilo C₁ a C₆ sustituido con un grupo alcoxi, en particular un grupo alcoxi C₁ a C₆ y en especial un grupo metoxi, etoxi o propoxi, de manera que el grupo alcoxialquilo es particularmente un grupo 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxipropilo o 3-etoxipropilo. El grupo hidroxilo u átomo de oxígeno adicional puede proporcionar un modesto incremento en la solubilidad en agua. El grupo R³ puede ser también un grupo aralquilo, en particular un grupo aralquilo C₇ a C₁₂, tal como un grupo bencilo.

Los compuestos de la invención se pueden preparar haciendo reaccionar un precursor funcional ácido que incluya el hidrófobo polimérico con una amina de fórmula (II): H - NR²R³ en donde R² y R³ se definen como anteriormente, bajo condiciones de síntesis de amidas. El precursor de reacción ácido puede ser un ácido de fórmula (III) R¹-COOH en donde R¹ se define como anteriormente, o un derivado reactivo de dicho ácido.

Cuando el hidrófobo polimérico del surfactante producto es un grupo R^bOOC-(CHR^{5a})-(CHR^{5b})-, como se ha definido anteriormente, el precursor de reacción ácido será normalmente el correspondiente anhídrido succínico sustituido (IIIa):



Dichos anhídridos succínicos sustituidos en donde el grupo polimérico R^{5a} o R^{5b} es poliisobutileno se describen generalmente como Anhídridos PoliisoButilenSuccínicos (PIBSA's). En general, en este caso, la reacción de amidación es directa y puede ser efectuada a temperaturas moderadamente elevadas, por ejemplo 80 a 150° C, en particular de 130 a 140° C, opcionalmente con un

-10-

disolvente o diluyente, tal como mono-propilen- o hexilen-glicol o aceite de parafina, y normalmente no requerirá el uso de un catalizador, si bien se puede emplear un catalizador tal como un alcóxido de metal de transición.

Cuando el producto final deseado es una bis-amida de un compuesto intermedio de anhídrido, tal como PIBSA, la síntesis será normalmente por vía de un compuesto intermedio de bis-éster mediante reacción de un anhídrido, tal como PIBSA, con dos moles de alcohol, en particular un alcohol de cadena corta, por ejemplo un alcohol C_1 a C_6 tal como metanol o etanol, para formar un bis-éster, y posterior reacción del bis-éster con una amina adecuada bajo condiciones de amidación. Similarmente, los productos de amida éster se prepararán normalmente haciendo reaccionar en primer lugar el anhídrido con un alcohol correspondiente al grupo éster del producto final y esterificando luego el restante grupo carboxilo con un alcohol, en particular un alcohol de cadena corta, por ejemplo un alcohol C_1 a C_6 tal como metanol o etanol, para formar un bis-éster asimétrico, y posterior reacción del bis-éster con una amina adecuada bajo condiciones de amidación que desplacen al segundo residuo alcohólico.

Cuando el hidrófobo se deriva de un residuo poliéster y en particular para surfactantes de la fórmula (Ib) anterior, si bien teóricamente el ácido libre se puede hacer reaccionar directamente con la amina de fórmula (II), la reacción no tiende a completarse y se presentan reacciones secundarias que conducen a otros productos. En consecuencia, el precursor usado no deberá ser generalmente el ácido libre, sino un derivado reactivo del ácido.

Derivados reactivos adecuados incluyen ésteres, normalmente ésteres de alquilo inferior, en particular ésteres de alquilo C_1 a C_{10} . De este modo, los compuestos de fórmula (Ib) se pueden preparar haciendo reaccionar una amina de

-11-

fórmula (II) anterior con un éster de fórmula (V):



en donde R^{10} , R^{11} , m y p se definen como en la fórmula (IIIb) y R^{12} es un grupo alquilo inferior, en particular un grupo alquilo C_1 a C_{10} , separándose por destilación normalmente el alcohol liberado. La reacción de amidación se efectuará generalmente a temperaturas elevadas, por ejemplo 100 a 130° C, por ejemplo, cuando el grupo R^{12} es un grupo butilo a temperaturas de 115 a 120° C, normalmente bajo una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, opcionalmente con un disolvente o diluyente, por ejemplo, usando el alcohol $R^{12}OH$ como diluyente o disolvente, y generalmente se realizará usando un catalizador tal como un alcóxido de metal de transición, en particular alcóxidos de titanio, por ejemplo, butóxido de titanio, un alcóxido metálico, por ejemplo, metóxido sódico o potásico, o un carbonato de metal alcalino, por ejemplo, carbonato potásico. La temperatura de la reacción de amidación se mantendrá generalmente por debajo de alrededor de 150° C para evitar la descomposición del grupo o grupos hidrófilos derivados normalmente de azúcares en la amina (II) y las reacciones de trans-esterificación catalizadas por el catalizador de amidación, pero generalmente se efectuará a temperaturas por encima de 100° C.

El éster intermedio de fórmula (V) se puede preparar por reacción entre el ácido de poliéster de fórmula (IIIb) y un alcohol $R^{12}OH$ generalmente a temperaturas elevadas, por ejemplo 80 a 200° C, normalmente bajo una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno, opcionalmente con un disolvente o diluyente, por ejemplo, un exceso de alcohol $R^{12}OH$ (el cual se puede separar por destilación en la etapa posterior) y generalmente se efectuará usando un catalizador ácido, en particular un catalizador de ácido de Lewis tal como alcóxidos de metales de transición, por ejemplo, butóxido de titanio, o un catalizador ácido heterogéneo tal como una resina.

ácida de intercambio iónico, de manera que el catalizador puede ser separado fácilmente de los productos de reacción, por ejemplo, por filtración, al término de la reacción.

Cuando el grupo poliéster se deriva fundamentalmente de residuos de hidroxiácidos grasos de cadena relativamente larga, en particular de residuos que contienen 12 o más átomos de carbono, por ejemplo, 14 o más y especialmente 18 átomos de carbono, el grupo R^{12} es, dentro de la gama C_1 a C_{10} , convenientemente un grupo de cadena relativamente larga, conteniendo en particular 3 o más y especialmente 6 o más átomos de carbono, para facilitar así la síntesis del éster intermedio. El uso de alcohol propílico o alcoholes superiores como medio de reacción permite la disolución del poliéster precursor para proporcionar una reacción homogénea y el uso de alcohol hexílico o alcoholes superiores puede facilitar la síntesis del éster al permitir una fácil separación del alcohol y agua en el destilado azeotrópico, permitiendo ello un fácil retorno del alcohol a la mezcla de reacción. Dichas esterificaciones se efectúan normalmente a temperatura elevada, en particular próxima a la temperatura de reflujo azeotrópico, la cual depende del alcohol usado.

Cuando el grupo poliéster se deriva fundamentalmente de residuos de hidroxiácidos grasos de cadena relativamente corta, en particular de residuos que contienen 8 o menos, en particular 5 a 7 y especialmente 6 átomos de carbono, el grupo R^{12} es, dentro de la gama C_1 a C_{10} , convenientemente un grupo de cadena relativamente corta, por ejemplo, un grupo metilo, etilo o propilo. Los poliésteres derivados de dichos ácidos tienden a ser solubles en alcoholes de cadena relativamente corta y el punto de ebullición más bajo de dichos alcoholes hace que sea más fácil su separación en la posterior etapa de amidación.

Cuando el poliéster combina ambos hidroxiácidos grasos de cadena

83 32
85

-13-

relativamente corta y larga, el alcohol particular usado para formar el éster intermedio y las condiciones de reacción se elegirán generalmente dentro de las consideraciones prácticas indicadas con anterioridad.

Cuando el precursor del poliéster es una lactona, tal como policaprolactona, puede disponerse de varias posibilidades de síntesis, debido a que la reacción de polimerización que conduce al poliéster no co-genera agua. De este modo, el derivado reactivo del poliéster se puede preparar por:

i reacción de la lactona inicialmente con un ácido graso $R^{10}COOH$ en donde R^{10} se define como anteriormente en la fórmula (IIIb), pero normalmente un ácido graso de cadena relativamente corta, por ejemplo C_2 a C_{10} , y uso de este éster como molécula de partida para la reacción de poliesterificación (sobre la funcionalidad $COOH$ liberada por la apertura del anillo lactona) y posterior formación de un éster del poliéster con un alcohol $R^{12}OH$; o

ii reacción de la lactona inicialmente con un alcohol $R^{12}OH$, generalmente un alcohol de cadena relativamente corta, en particular un alcohol C_1 a C_6 y uso de este éster como molécula de partida para la reacción de poliesterificación (sobre la funcionalidad OH liberada por la apertura del anillo lactona) para dar un éster R^{12} del poliéster.

Dichas reacciones de poliesterificación usando lactona se efectúan normalmente a temperatura elevada, en particular de 80 a 150° C, y pueden utilizar un catalizador, en particular un alcóxido de metal de transición o ácido p/tolueno sulfónico.

Otra posible secuencia de reacción usando lactonas como reactivos, tal como caprolactona, consiste en preparar una amida por reacción de la lactona con una amina de fórmula (II), para proporcionar una amida de hidroxíácido monomérica, y

-14-

polimerización de la cadena poliéster en el grupo OH libre. Esta reacción se puede efectuar como una reacción de dos etapas o como una reacción en una sola etapa basada en la reactividad de la amina para preparar la amida antes de que la polimerización para la extensión de la cadena llegue a ser la reacción principal. Esta secuencia será catalizada generalmente con un catalizador de alcóxido de metal de transición, organoácido o medio ácido de intercambio iónico. Con esta secuencia será necesario tomar las debidas precauciones para evitar que la lactona forme cadenas de poliéster basado en los grupos hidroxilo del grupo hidrófilo enlazado al átomo de nitrógeno amídico.

Como se ha mencionado anteriormente, los surfactantes de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) son útiles como emulsionantes y/o estabilizantes de agua en aceite, como emulsionantes/estabilizantes para ciertos tipos de emulsión de agua en aceite y como dispersantes para sólidos en líquidos, tanto acuosos como no acuosos. Como tales se pueden emplear en una amplia variedad de aplicaciones incluyendo: en polimerizaciones en emulsión (agua en aceite), particularmente para la preparación de poliacrilamida (PAM) y polímeros relacionados mediante el método de polimerización en emulsión inversa (i-PAM); en explosivos en emulsión; en emulsiones cosméticas (por ejemplo, en los tipos generales de emulsión descritos en la Solicitud PCT Publicada WO 98/55088 A); en productos agroquímicos, particularmente reguladores del crecimiento de las plantas, herbicidas y/o pesticidas, emulsiones y suspoemulsiones, y como emulsionantes y/o dispersantes; para dispersiones de sólidos, tales como pigmentos y/o sales de metales inorgánicos inertes, especialmente en medios orgánicos; como aditivos para fluidos de perforación de yacimientos de petróleo, en particular como dispersantes y/o

85 24
87

-15-

emulsionantes para lodos de perforación y fluidos de perforación en emulsión invertida; y en aplicaciones para la elaboración de metales, particularmente en emulsiones de aceite para operaciones de laminación y en fluidos de corte.

En consecuencia, la invención incluye el uso de los surfactantes de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) como emulsionantes y/o estabilizantes de agua en aceite, como emulsionantes/estabilizantes para emulsiones de agua en aceite y como dispersantes para sólidos en líquidos acuosos o no acuosos.

Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden emplear como emulsionantes en la preparación de poliacrilamida. Generalmente, la PAM se prepara mediante la denominada polimerización en emulsión inversa, la cual es normalmente una polimerización iniciada por radicales libres en donde la acrilamida junto con cualquier comonómero se disuelve en agua, se emulsiona esta solución en un aceite y se inicia la polimerización, generalmente elevando la temperatura (con el iniciador de la polimerización presente) o añadiendo iniciador de la polimerización. La emulsión de agua en aceite se emulsiona y estabiliza generalmente mediante un sistema surfactante. Al término de la polimerización, el sistema es una dispersión de gotitas de agua, conteniendo PAM disuelta, en la fase oleosa. Aunque la viscosidad de la solución acuosa de PAM es alta, la viscosidad eficaz de la emulsión se determina principalmente por aquella de la fase oleosa continua y esta se elige de manera que sea adecuadamente baja. Para introducir la PAM de un modo eficaz en los sistemas normalmente acuosos en donde ha de utilizarse, la emulsión ha de romperse. Generalmente, el sistema está diseñado de manera que experimente la inversión tras la simple dilución en agua. Este tipo general de método de síntesis es conocido normalmente como polimerización de poliacrilamida en emulsión inversa,

-16-

abreviado normalmente como "i-PAM". Los requisitos del sistema surfactante usado en la polimerización inversa de PAM son así algo desusuales debido a que han de proporcionar la adecuada estabilidad de la emulsión antes, durante y después (durante el almacenamiento) de la reacción de polimerización, pero han de permitir una fácil rotura de la emulsión durante la inversión tras la dilución en agua, para facilitar una rápida liberación del polímero de poliacrilamida en la fase acuosa en la cual actuará. La inversión es promovida normalmente por la adición de surfactantes hidrófilos una vez terminada la polimerización. Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden emplear para emulsionar y/o estabilizar la emulsión de agua en aceite usada en este tipo de proceso de polimerización.

La invención, por tanto, incluye un método de preparación de poliacrilamida mediante la polimerización en emulsión inversa, que comprende dispersar una solución acuosa de monómeros polimerizables que incluyen acrilamida en una fase oleosa, incluyendo también el sistema un surfactante de agua en aceite que incluye al menos un surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) y polimerizar los monómeros polimerizables para formar una suspensión coloidal de partículas, de una solución o dispersión del polímero de poliacrilamida resultante en agua, en el aceite.

En este aspecto de la invención, la fase oleosa puede ser un aceite mineral, concretamente un hidrocarburo y en particular una parafina, aceite y especialmente un aceite isoparafínico, o un aceite de éster como se describe en la Solicitud PCT Publicada No. WO 98/09998 A. La cantidad usada de surfactante emulsionante será normalmente de 2,5 a 7%, más generalmente de 3 a 4%, en peso de la emulsión de polimerización. Normalmente, el emulsionante consistirá en una combinación de un surfactante polimérico, incluyendo en particular un surfactante de fórmula (I), y un

-17-

surfactante de bajo peso molecular y de bajo HLB, el cual se emplea para impedir que la estabilización de la emulsión sea tan buena que resulte difícil la inversión, debido a que es relativamente menos eficaz como estabilizante de la emulsión y debido a que su bajo peso molecular permite que pueda difundirse fácilmente lejos de la interfase de la emulsión durante la inversión. Normalmente, dichos surfactantes son monoglicéridos de ácidos grasos, ésteres de sorbitán de ácidos grasos o surfactantes similares. Las proporciones relativas en peso de surfactante polimérico a surfactante de bajo peso molecular y bajo HLB son normalmente de 5:95 a 50:50, más generalmente de 10:90 a 40:60 y habitualmente alrededor de 15:85 a 30:70. Los emulsionantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros emulsionantes poliméricos, pero convenientemente la proporción del emulsionante de fórmula (I) es de al menos 50%, más normalmente de al menos 75%, en peso del emulsionante total usado en la estabilización de la emulsión de polimerización.

Los (co)polímeros de poliacrilamida preparados por tales métodos encuentran una aplicación típica en el tratamiento de aguas, particularmente al ser diluidos e invertidos en agua, liberando así la (co)poliacrilamida como un sistema acuoso que se difunde fácilmente por el grueso de la fase acuosa. Como se conoce en esta técnica, normalmente se añadirán surfactantes relativamente hidrófilos, en particular emulsionantes de aceite en agua que tienen un HLB, por ejemplo por encima de 12, a la emulsión inversa de agua en aceite que contiene el polímero antes de la dilución en el grueso de la fase acuosa, para mejorar la velocidad y grado global de inversión y liberación de la co(poliacrilamida) en el grueso de la fase acuosa.

Así, en este aspecto, la invención incluye además un método de tratamiento de aguas que comprende diluir una emulsión inversa de poliacrilamida, preparada por el método de este aspecto de la invención, en el agua a tratar, de manera que la

88 27
90

-18-

emulsión se invierta liberando la poliacrilamida en el agua y emulsionando la fase oleosa en el agua de dilución.

Los surfactantes poliméricos de la invención son también útiles en la preparación de explosivos en emulsión. Los explosivos en emulsión utilizan normalmente una combinación de un combustible y un oxidante, los cuales son emulsionados para ponerlos en contacto íntimo. Generalmente, el oxidante es una solución acuosa de una sal oxidante, basada muy normalmente en nitrato amónico, el cual se dispersa como gotitas finas en una fase líquida de combustible. El combustible es normalmente un combustible hidrocarbonado tal como aceite mineral y/o parafínico, el cual puede incluir también ceras de cadena lineal y/o ramificada tales como cera microcristalina, cera de parafina y cera consistente en una mezcla de 50% de cera de parafina y 50% de petróleo, y/o residuos de destilación del refino del petróleo tal como LSHS (material pesado de bajo contenido en azufre). El oxidante es normalmente una solución acuosa, habitualmente una solución saturada o supersaturada, de sales nitratos, en particular NH_4NO_3 , nitratos de metales alcalinos tales como NaNO_3 y/o KNO_3 o nitratos de metales alcalinotérreos tal como $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y puede incluir proporciones menores de otras sales tal como NH_4Cl . Normalmente, la fase oxidante contiene de 40 a 70% en peso de nitrato amónico y 20% de los otros nitratos disueltos en agua, la cual constituye habitualmente de alrededor del 5 al 16% en peso de la fase oxidante. La fase oxidante interna consiste habitualmente en al menos 75%, más generalmente en más de 90%, por ejemplo alrededor del 95%, en volumen del explosivo en emulsión. Para su uso en la práctica, los explosivos en emulsión incluyen también normalmente aditivos que sensibilizan a las composiciones a la detonación. Esto se efectúa normalmente añadiendo materiales que proporcionan superficies sólidas, por ejemplo NH_4NO_3 sólido,

89 36
At

-19-

especialmente como pepitas, o vacíos rellenos de gas, por ejemplo, incluyendo nitrito sódico, el cual produce gas mediante reacción química, o microesferas de vidrio, las cuales proporcionan vacíos físicos.

Los explosivos en emulsión son normalmente estabilizados (contra la separación de fases) mediante un emulsionante, el cual es habitualmente un emulsionante soluble en aceite. Los surfactantes de esta invención han resultado ser prometedores como emulsionantes para explosivos en emulsión y, por tanto, la invención incluye un explosivo en emulsión en donde una fase acuosa que incluye un oxidante está emulsionada en una fase de combustible y en donde al menos está incluido un surfactante anfídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) como emulsionante para la fase acuosa. Los emulsionantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros emulsionantes normalmente solubles en aceite, en particular ésteres de ácidos grasos de sorbitán, tal como monooleato de sorbitán (SMO); fosfolípidos tales como lecitina de soja o derivados de oxazolina o imidazolina de la misma; productos de reacción de alcanolaminas PIBSA; productos de condensación de ácidos grasos con polietilenglicol de diversos pesos moleculares. La cantidad usada de emulsionante en los explosivos en emulsión según este aspecto de la invención, será normalmente de 0,5 a 5%, más generalmente de 1 a 4%, en peso basado en la emulsión total. Convenientemente, la proporción de emulsionante de fórmula (I) es de al menos 50%, más generalmente de al menos 75%, en peso del emulsionante total usado en el explosivo en emulsión.

Además de este aspecto, la invención incluye un método para efectuar explosiones, particularmente en excavaciones, especialmente en canteras o minas, cuyo método comprende introducir un explosivo en emulsión de la invención en una

formación de roca y detonar posteriormente el explosivo.

Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden emplear como dispersantes y/o emulsionantes de agua en aceite en aplicaciones de higiene personal y cosméticas. En particular, los surfactantes son útiles en formulaciones que incluyen concentraciones relativamente altas de solutos en una fase hidrófila dispersa y en la preparación de emulsiones múltiples.

Por tanto, la invención incluye una composición para higiene personal la cual consiste en o incluye una fase acuosa dispersa o emulsionada en una fase oleosa que comprende, como agente dispersante y/o emulsionante, al menos un compuesto de surfactante amfídico de fórmula (I) y en especial de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente).

La fase oleosa usada en este aspecto de la invención es habitualmente un aceite emoliente el cual puede ser líquido o sólido a temperatura ambiente. Aceites emolientes líquidos adecuados incluyen aceites no polares tales como aceites minerales, por ejemplo, aceites parafínicos o isoparafínicos, y aceites polares, en particular aceites de ésteres tales como aceites triglicéridos, por ejemplo, aceites vegetales o triglicéridos sintéticos, aceites de ésteres sintéticos, aceites de éteres, aceites de silicona y aceites alcoxilados. Los emolientes adecuados que son sólidos a temperatura ambiente incluyen ceras emolientes tales como ceras de parafina, ozoquerita, cera de abejas y ceras vegetales, por ejemplo, cera de ricino y cera de candelilla. La fase oleosa puede ser una mezcla o combinaciones de más de un aceite y/o cera emoliente y puede incluir otros componentes tales como aceites esenciales, vitaminas solubles en aceites, antioxidantes, pigmentos, sílice hidrófoba (tal como Aerosil R972 de Degussa), agentes de protección solar UVB y UVA (véase también más abajo) y materiales similares. La proporción en volumen de la fase continua de

91 40
93

-21-

aceite emoliente es habitualmente de 5 a 95%, más normalmente de 10 a 50%, en peso de la emulsión total.

La fase discontinua, normalmente acuosa, puede consistir en agua o en un líquido a base de agua, o en una fase hidrófila que puede ser una solución en agua del material hidrófilo, o bien la fase discontinua, en ciertos casos, puede consistir en una fase líquida, sustancialmente libre de agua, del material hidrófilo. De este modo, la invención incluye una composición para higiene personal que consiste en o incluye una emulsión o dispersión de una fase hidrófila en una fase continua de aceite la cual incluye además, como agente dispersante y/o emulsionante, un compuesto surfactante amfídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente).

En este aspecto, la invención incluye:

1 Una composición para higiene personal que consiste en o incluye una emulsión o dispersión de agua en aceite en donde la fase acuosa dispersa incluye, disuelto en la misma, al menos un electrolito, en donde particularmente el electrolito es clorhidrato de aluminio y/o zirconio, cloruro sódico o una sal de un ácido orgánico tal como lactato sódico, y particularmente a una concentración de 0,1 a 25% en peso de la fase acuosa, y que además incluye, como agente dispersante y/o emulsionante, un compuesto de surfactante amfídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente):

2 una composición para higiene personal que consiste en o incluye una emulsión o dispersión de agua en aceite en donde la fase acuosa dispersa incluye urea, disuelta en la misma, particularmente a una concentración de 0,1 a 20% en peso de la fase acuosa, y que además incluye, como agente dispersante y/o emulsionante, un compuesto surfactante amfídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia)

y (Ib) (como se han definido anteriormente);

3 una composición para higiene personal que consiste en o incluye una emulsión o dispersión de hidrófilo en aceite en donde la fase hidrófila dispersa es un poliol o es agua que tiene un poliol disuelto en la misma, en particular glicerol, glicerol etoxilado con 1 a 100 moles de óxido de etileno, propilen-, butilen- y/o hexilen-glicol, sorbitol, sorbitol etoxilado con 1 a 100 moles de óxido de etileno y polietilenglicol (especialmente con una distribución de pesos moleculares comprendida entre 200 a 6000 Daltons (Da) y con un peso molecular medio típico de alrededor de 1500 Da), y que además incluye, como agente dispersante y/o emulsionante, un compuesto surfactante amfídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente); y

4 una composición para higiene personal que consiste en o incluye una emulsión o dispersión de agua en aceite en donde la fase acuosa dispersa incluye al menos un alcohol disuelto en la misma, particularmente en una cantidad de 1 a 40%, y que además incluye, como agente dispersante y/o emulsionante, un compuesto surfactante amfídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente).

En tales sistemas, el surfactante de la invención se emplea habitualmente en una cantidad de 0,5 a 5%, más generalmente de 1 a 2%, en peso de la emulsión total.

En particular, para la emulsión de hidrófilo en aceite (posibilidad 3 anterior), el sistema puede ser formulado como una emulsión múltiple de agua en aceite en agua, mediante dispersión de una emulsión de agua, en particular hidrófilo, en aceite en una fase acuosa, normalmente agua, es decir, usando métodos de preparación convencionales de emulsiones múltiples en dos etapas. Dichas emulsiones dobles pueden contener de 30 a 90%, en particular de 50 a 80%, en peso basado en la

emulsión múltiple total de la fase interna primaria. Cuando el hidrófilo es un glicol o, en particular, glicerol, la fase hidrófila puede contener poca o ninguna cantidad de agua. Esto abre la posibilidad de preparar emulsiones acuosas que contienen materiales sensibles al agua o materiales que son sensibles a otros efectos medioambientales, por ejemplo oxidación, en presencia de agua, tal como algunas vitaminas solubles en agua, especialmente la vitamina C. El material sensible al agua se disuelve en la fase hidrófila emulsionada en una fase oleosa continua y esta emulsión es luego emulsionada en agua o en una fase acuosa.

La invención incluye además un método de preparación de una emulsión cosmética o de higiene personal de aceite en agua que contiene gotitas de agua en aceite, cuyo método comprende formar una mezcla de una fase oleosa y un emulsionante primario de aceite en agua, para dispersar aceite en una fase acuosa que incluye también un compuesto surfactante amídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente), y añadir la mezcla de aceite, bajo agitación, a una fase acuosa.

Un campo de importancia práctica en este aspecto de la invención reside en filtros solares y protectores solares u otros cosméticos que contienen componentes de filtro y/o protección solar. Los filtros o protectores solares pueden ser protectores solares físicos tales como aquellos basados en dióxido de titanio, por ejemplo, dióxido de titanio ultra-fino, u óxido de zinc, los cuales actúan al parecer dispersando fuertemente la radiación ultravioleta, o filtros o protectores solares químicos tal como compuestos que absorben la radiación ultravioleta, en particular agentes de protección solar UVB y UVA. La cantidad usada de filtro y/o protector solar dependerá de las propiedades de los materiales empleados, pero normalmente, para protectores solares físicos, la cantidad será de 0,1 a 5%, más generalmente de 0,25 a

94 43
96

-24-

2,5%, en peso de la emulsión total y, para filtros y/o protectores solares químicos, la cantidad será de 0,05 a 3%, más normalmente de 0,1 a 1,5%, en peso de la emulsión total. En función de su naturaleza, los componentes de filtro y protección solar pueden estar presentes en la fase discontinua generalmente acuosa o en la fase oleosa continua o en ambas fases. Particularmente cuando el protector solar es un protector físico, la emulsión total consistirá en una combinación de suspensión y emulsión y dicha emulsión se conoce normalmente como suspoemulsión (véase más abajo).

Las suspoemulsiones constituyen otro campo importante en este aspecto de la invención. Las mismas han sido referidas de pasada anteriormente en relación con los protectores solares, pero se pueden incluir otros componentes sólidos tales como pigmentos tales como los incluidos frecuentemente en productos cosméticos de maquillaje. Cuando se emplean pigmentos, los mismos pueden ser pigmentos orgánicos o inorgánicos y pueden estar presentes en la fase oleosa, en particular para pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos hidrófobos, o pueden estar presentes en la fase acuosa, en particular para pigmentos inorgánicos hidrófilos, o bien en ambas fases, y cuando se utilizan, los mismos están presentes en concentraciones de 0,5 a 20%, más normalmente de 1 a 10%, en peso de la emulsión.

Generalmente, la cantidad usada del surfactante de fórmula (I) en las composiciones cosméticas de este aspecto de la invención es de 0,5 a 7%, más normalmente de 1 a 5%, en peso de la formulación. Los emulsionantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros emulsionantes poliméricos, pero convenientemente la proporción del emulsionante de fórmula (I) es de al menos 50%, más normalmente de al menos 75%, en peso del emulsionante total usado en la estabilización de la emulsión cosmética.

Además de los componentes citados anteriormente, las emulsiones de este

aspecto de la invención pueden incluir otros componentes. Ejemplos incluyen:

conservantes tales como aquellos basados en parabenos (ésteres de alquilo de ácido 4-hidroxibenzoico), fenoxietanol, ureas sustituidas y derivados de hidantoína, por ejemplo, los comercializados con los nombres registrados Germaben II Nipaguard BPX y Nipaguard DMDMH, en donde normalmente se emplean en una concentración de 0,5 a 2% en peso de la emulsión;

perfumes, los cuales se emplean normalmente en una concentración de 0,1 a 10%, más normalmente de hasta alrededor de 5% y en particular hasta alrededor de 2% en peso de la emulsión.

Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden emplear además como dispersantes para la producción de dispersiones de sólidos finamente divididos de diversos tipos en fluidos y particularmente en medios líquidos orgánicos. Por tanto, la presente invención proporciona una dispersión de un sólido en una fase líquida, particularmente una fase líquida orgánica que incluye, como dispersante, al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I), concretamente de las fórmulas (Ia) y (Ib) (como anteriormente se han definido).

Ejemplos de materiales que pueden ser dispersados en tales aplicaciones incluyen pigmentos, en particular para pinturas y tintas disolventes, tal como los descritos en el Colour Index (3ª Ed 1971) en "Pigments", colorantes incluyendo colorantes dispersos; óxidos metálicos magnéticos; extendedores y cargas, por ejemplo, para pinturas y materiales plásticos; agentes abrillantadores ópticos; y auxiliares textiles; en particular para baños de colorantes disolventes; sólidos para lodos de perforación a base de petróleo y de emulsión inversa; partículas de suciedad y partículas sólidas en fluidos de limpieza en seco; materiales magnéticos para medios de registro magnético; y productos agroquímicos tales como fungicidas

(véase también más abajo en relación a las aplicaciones agroquímicas). El medio es normalmente un aceite tal como un aceite hidrocarbonado o un aceite de éster, el cual puede ser natural o sintético, o una resina de composición de revestimiento tal como una resina alquídica, o una mezcla especial de glicoles usados normalmente en la preparación de las denominadas pastas o concentrados de pigmentos para múltiples finalidades.

Dichas dispersiones contienen normalmente de 5 a 95%, más generalmente de 10 a 60% y en especial de 20 a 50%, en peso del sólido, dependiendo la cantidad precisa de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas. La dispersión se puede preparar por métodos convencionales para la preparación de dispersiones. Así, el sólido, el medio normalmente orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden adecuado y la mezcla se puede someter entonces a tratamiento mecánico, por ejemplo molienda, para reducir las partículas del sólido a un tamaño adecuado y/o para suspender o dispersar las partículas sólidas en el medio.

La cantidad usada de dispersante en este tipo de aplicación será habitualmente de 10 a 90%, más generalmente de 15 a 65% en peso del pigmento. Los surfactantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros surfactantes poliméricos, pero de manera conveniente la proporción del surfactante de fórmula (I) es de al menos 50%, más normalmente de al menos 75%, en peso del surfactante total usado en la estabilización de la dispersión.

Los surfactantes poliméricos de esta invención se pueden emplear en varias formas de emulsión y dispersión en aplicaciones agroquímicas. Por tanto, la invención incluye una emulsión o dispersión agroquímica en donde como emulsionante o dispersante está incluido al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido

anteriormente). Dentro de este aspecto, la invención incluye más particularmente:

i una emulsión agroquímica que incluye un material agroquímicamente activo que está disuelto, disperso o emulsionado en un primer componente líquido, estando el primer componente líquido emulsionado en un segundo componente líquido;

ii una formulación agroquímica que incluye un material agroquímicamente activo que está disuelto, disperso o emulsionado en un primer componente líquido, estando un segundo componente líquido emulsionado en el primer componente líquido;

iii una dispersión agroquímica en donde un componente sólido está dispersado en una fase líquida.

El material o materiales agroquímicamente activos incluidos en las emulsiones y/o dispersiones de este aspecto de la invención, pueden incluir uno o más reguladores del crecimiento de las plantas, herbicidas y/o pesticidas, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, mitocidas, rodenticidas, bactericidas, moluscicidas y repeledores de los pájaros. Ejemplos de clases de materiales activos incluyen:

Herbicidas: incluyendo herbicidas solubles en agua, particularmente no selectivos, triazinas, ureas sustituidas, sulfonilureas, ácidos piridincarboxílicos, ácidos ariloxialcanoicos, ácidos 2-(4-ariloxifenoxi) propiónicos, bis-carbamatos;

Fungicidas: incluyendo tiocarbamatos, en particular alquilen-bis(ditiocarbamatos), estrobilurinas, dicarboximidas, bencimidazoles, azoles, fungicidas inorgánicos;

-28-

Insecticidas: incluyendo benzoilureas; y

Acaricidas: incluyendo tetrazinas.

Aplicaciones particulares de los surfactantes poliméricos de la invención en productos agroquímicos incluyen:

Emulsiones concentradas que contienen fases tanto acuosas como no acuosas siendo acuosa normalmente la fase continua. Las mismas son cada vez de mayor popularidad debido a que proporcionan una menor capacidad de inflamación, menores requisitos de disolventes, menos irritación para la piel y ojos y la posibilidad de combinar materiales activos e inertes solubles en agua y en aceite. La proporción del emulsionante polimérico es normalmente de 0,1 a 15%, más generalmente de 0,5 a 1,5% en peso de la emulsión.

Emulsiones agroquímicas de aceite en agua que son generalmente emulsiones blancas no transparentes que se aplican después de la dilución adicional en el tanque de pulverización. La fase interna es normalmente un disolvente con el ingrediente activo disuelto, mientras que la fase externa es normalmente acuosa y puede incluir otros componentes solubles en agua tales como anticongelantes, conservantes, colorantes, adyuvantes, fertilizantes y/u otros materiales activos. Las emulsiones de aceite en agua pueden ser emulsionadas usando los surfactantes poliméricos de la invención únicamente, en cuyo caso se utilizarán normalmente en una cantidad de 3 a 8%, en particular de alrededor de 5%, en peso del surfactante polimérico basado en la emulsión, o bien se pueden emplear, en particular para mejorar la estabilidad, en combinación con un surfactante relativamente hidrófilo, por ejemplo, un surfactante que tenga un valor HLB de 10 o más, por ejemplo, un alcoxilato alcohólico hidrófilo. En este caso, la proporción del emulsionante polimérico es habitualmente de 0,1 a 10%, más generalmente de 3 a 8% y en particular de

alrededor de 5%, en peso del emulsionante polimérico basado en la emulsión.

Emulsiones de agua en aceite que en general son emulsiones blancas no transparentes. Las mismas se comercializan habitualmente como formulaciones listas para su uso, sistemas de volumen ultra-bajo y otras aplicaciones especiales. La fase oleosa externa sirve normalmente como vehículo para el ingrediente activo así como para facilitar la dispersión y penetración del material activo. La emulsión se pulveriza normalmente como tal sobre el punto diana. La proporción de emulsionante polimérico es normalmente de 1 a 15%, más generalmente de 3 a 8% y habitualmente de alrededor de 5%, en peso del emulsionante polimérico basado en la emulsión.

Dispersiones, en un líquido acuoso o a base de aceite, de componentes sólidos que normalmente serán materiales activos insolubles, en particular fungicidas o herbicidas, pero que pueden ser componentes sólidos insolubles no agroquímicamente activos. En las formulaciones a base de aceite, el surfactante polimérico se utilizará habitualmente por sí solo, normalmente en una cantidad de 2 a 8%, más generalmente de 2 a 5%, en peso de la dispersión. En las formulaciones a base de agua, se incluirá generalmente un agente humectante, por ejemplo, agentes humectantes a base de alcoxilatos alcohólicos, una cantidad de 1 a 5%, más normalmente de 2 a 3%, en peso de la dispersión, siendo la cantidad de surfactante polimérico de 1 a 5%, el peso de la dispersión. Dichas dispersiones, en particular las dispersiones a base de aceite, se pueden incorporar en suspoemulsiones (véase a continuación).

Suspoemulsiones que son sistemas en donde al menos un líquido y al menos una fase sólida dispersa están incluidos en una fase continua, la cual es normalmente acuosa. Las mismas son particularmente adecuadas para formulaciones agroquímicas

que incluyen un material activo soluble en aceite y un material activo sólido insoluble en agua (y normalmente también insoluble en aceite), estando presente el material activo soluble en aceite como una emulsión y estando presente el material activo sólido insoluble en agua como partículas dispersas. La fase dispersa puede estar dispersada asimismo dentro de las gotitas de emulsión a base de aceite. La proporción de emulsionante polimérico es normalmente de 0,1 a 10%, más generalmente de 0,5 a 1,5% en peso de la emulsión. Las suspoemulsiones incluirán generalmente un surfactante relativamente hidrófilo, por ejemplo, un surfactante que tiene un valor HLB de 10 o más, tal como un alcoxilato alcohólico hidrófilo, o un surfactante aniónico, normalmente usado en una cantidad de 1 a 10%, más generalmente de 3 a 5%, en peso de la suspoemulsión, para facilitar la emulsificación de la fase oleosa dispersa en la fase acuosa (normalmente) continua.

En estas aplicaciones agroquímicas, las emulsiones y/o dispersiones pueden incluir otros surfactantes particulares tales como:

Surfactantes aniónicos, por ejemplo, sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de hidrocarburos sulfonados tales como alquilbencenosulfonatos, en particular dodecylbencenosulfonato de Ca, incluidos habitualmente en cantidades de 0,1 a 10%, más generalmente de 2 a 3%, en peso de la emulsión; y/o

alcoxilatos alcohólicos tales como aquellos basados en los alcoholes C_8 a C_{22} , en particular C_{12} a C_{18} , las cuales pueden ser de cadena lineal o ramificada, normalmente alquilo, y que están alcoxilados con óxido de etileno, óxido de propileno o cadenas copoliméricas que incluyen residuos tanto de óxido de etileno como de óxido de propileno, las cuales pueden ser cadenas copoliméricas en bloque o al azar (estadísticas), incluyendo ejemplos comercialmente disponibles de los mismos: Atlas G-5000, Atlox MBA 1306 y Synperonic A11/A20 de Uniqema. Los

alcoxilatos alcohólicos se incluyen normalmente en una cantidad de 0,1 a 10%, más normalmente de 2 a 3%, en peso de la emulsión.

En composiciones agroquímicas, los surfactantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros surfactantes poliméricos, pero convenientemente la proporción del surfactante de fórmula (I) es de al menos 50%, más generalmente de al menos 75%, en peso del surfactante polimérico total usado como emulsionante y/o estabilizante en la composición.

Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden utilizar en aplicaciones en yacimientos de petróleo, tales como dispersantes para lodos de perforación de yacimientos de petróleo y como emulsionantes de agua en aceite en fluidos de perforación de inversión.

En lodos para la perforación de yacimientos petrolíferos, el vehículo del fluido es normalmente acuoso y puede ser una salmuera, incluyendo normalmente NaCl, CaCl₂, MgCl y/o ZnBr en una concentración que va hasta la saturación en función de la densidad total deseada en el lodo. Los lodos incluyen también agentes humectantes sólidos en partículas, para aumentar la densidad total del fluido para mantener una presión compensada en el fondo del pozo. Agentes compensadores adecuados incluyen barita, óxidos de hierro tal como hematita, e ilmenita. La proporción de agente compensador depende de la densidad total deseada, pero normalmente es de 5 a 90% en peso del lodo. Los lodos de perforación pueden incluir también aceites emulsionados, tales como aceites hidrocarbonados, en particular fracciones de petróleo tales como queroseno y aceite diesel, aceites minerales y aceites vegetales, normalmente en una cantidad de 1 a 20% en peso del lodo, y aditivos tales como emulsionantes (para petróleo emulsionado), agentes para la pérdida de fluidos y aportadores de viscosidad, en función de la actividad de

102 51
104

-32-

perforación en particular.

Los surfactantes poliméricos de la invención se pueden emplear en lodos de perforación para facilitar la dispersión de agentes compensadores, en particular para inhibir la sedimentación cuando se detiene la perforación. La invención incluye por tanto un lodo de perforación para yacimientos de petróleo consistente en una dispersión de un agente compensador en una fase líquida acuosa que incluye, como dispersante, al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I), concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib), (como se han definido anteriormente). En lodos de perforación, la proporción del surfactante dispersante polimérico está influenciada por la densidad deseada del lodo, por la naturaleza del agente compensador en particular por sus características de densidad, distribución de tamaño de partícula y superficie, y por la proporción presente, pero normalmente es de 0,5 a 10%, más generalmente de 1 a 7%, en peso del lodo. Los dispersantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros dispersantes poliméricos, pero convenientemente la proporción de dispersante de fórmula (I) es de al menos 50%, más normalmente de al menos 75%, en peso del dispersante total usado en la estabilización de la dispersión.

Los surfactantes de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) se pueden emplear como emulsionantes y/o dispersantes en fluidos de perforación de inversión y, por tanto, la invención incluye además un fluido de perforación de inversión consistente en una emulsión de una fase acuosa, particularmente una salmuera, en un aceite, cuyo fluido incluye además opcionalmente una dispersión de un agente compensador, incluyendo dicho fluido de perforación, como emulsionante y/o dispersante, al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han

definido anteriormente).

Los fluidos de perforación de inversión son emulsiones de agua en aceite con un componente fluido que habitualmente está constituido por 90 a 10% en peso de fase oleosa y por 10 a 90% en peso de fase acuosa. La fase acuosa es habitualmente una salmuera, en general una salmuera de NaCl o CaCl₂, y la fase oleosa es normalmente un aceite mineral tal como un aceite hidrocarbonado. La emulsión se estabiliza usando un agente emulsionante que normalmente está presente en una cantidad de 0.2 a 10%, más generalmente de 1 a 7%, en peso de la fase acuosa. Los fluidos de perforación de inversión también incluyen normalmente agentes compensadores, y los surfactantes de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib) (como se han definido anteriormente) se pueden emplear también como dispersantes para los agentes compensadores, en particular para inhibir la sedimentación cuando se detiene la perforación. El agente compensador puede ser de los tipos mencionados anteriormente para los lodos de perforación. La concentración usada de agente dispersante está influenciada por la densidad deseada del lodo, por la naturaleza del agente compensador, en particular por sus características de densidad, distribución de tamaño de partícula y superficie, y por la proporción presente. Normalmente, el agente dispersante se utilizará en una cantidad de 0,1 a 10% en peso del agente compensador. Otros componentes pueden incluir agentes para la pérdida de fluidos y aportadores de viscosidad, en función de la actividad de perforación en particular.

En los fluidos de perforación de inversión, los emulsionantes/dispersantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en combinación con otros emulsionantes/dispersantes poliméricos, pero convenientemente la proporción del emulsionante de fórmula (I) es de al menos 50%, más generalmente de al menos

75%, en peso del emulsionante/dispersante total usado en el fluido de perforación de inversión.

Los surfactantes poliméricos de esta invención se pueden emplear también en lubricantes y/o refrigerantes en aplicaciones de elaboración de metales, particularmente en aplicaciones para el conformado de metales y en operaciones para el corte de metales.

Los fluidos para la conformación de metales proporcionan lubricación en tales operaciones, particularmente en operaciones de laminación, estirado y estampado. La laminación constituye una de tales operaciones a mayor escala y en general es representativa de estas operaciones y la aplicación de los surfactantes de la invención se describirá a continuación en términos de aceites para laminación.

Los aceites para laminación son fluidos que proporcionan lubricación en la laminación del metal, particularmente en los procesos de laminación en frío, por ejemplo, laminación en frío de chapa de acero y de hojalata. Normalmente, los mismos se emplean como emulsiones de aceite en agua en donde el aceite lubricante es la fase discontinua en una fase acuosa continua. Normalmente, los aceites para laminación se producen como concentrados que son normalmente soluciones del emulsionante (y de cualesquiera otros aditivos) en el aceite el cual se emulsiona cuando es diluido en agua antes de su uso.

El uso de dicho surfactantes poliméricos permite obtener emulsiones de aceite para laminación en donde el tamaño de las gotitas de aceite se encuentra habitualmente dentro de la gama de 2 a $5\mu\text{m}$, normalmente favorable para la laminación en frío de chapa de acero, o en una gama mayor, generalmente de 6 a $15\mu\text{m}$, usada en la laminación de hojalata. Particularmente en el caso de los tamaños de gotita más grandes, los surfactantes poliméricos pueden proporcionar estabilidad

-35-

contra la coalescencia indeseable de las gotitas de aceite incluso aunque la emulsión pueda ser meta-estable en donde puede ocurrir la formación de crema reversible en la fase oleosa. Además, los surfactantes poliméricos pueden proporcionar un rechazo mejorado del "aceite atrapado", estabilidad de la emulsión bajo condiciones de mezcla a elevado esfuerzo cortante, y una mejor estabilidad bajo condiciones extremas tales como alta temperatura, altas concentraciones de electrolito y altos volúmenes de fase interna.

Los concentrados de aceite para laminación están normalmente emulsionados en agua en una cantidad de 2 a 3% de agua en aceite para la laminación de chapa y de 4 a 6% de aceite en agua para la laminación de hojalata. La cantidad usada de surfactante polimérico en emulsiones de aceite para laminación es normalmente de 0,1 a 2% en peso basado en el concentrado de aceite para laminación. Los surfactantes de fórmula (I) se emplearán normalmente en combinación con otros surfactantes tales como etoxilatos alcohólicos, etoxilatos de nonilfenoles y/o copolímeros en bloque EO/PO, de manera que la concentración total de surfactantes sea normalmente de 2 a 5% en peso del componente de aceite del aceite para laminación, siendo generalmente la cantidad de surfactante polimérico de 10 a 40% del surfactante total. Los surfactantes de fórmula (I) se pueden emplear en combinación con otros surfactantes poliméricos, pero normalmente se empleará al menos 50% y más generalmente al menos 75% del surfactante polimérico total usado en un concentrado o emulsión de aceite para laminación.

Habitualmente, las formulaciones de aceite para laminación están basadas en lubricantes que normalmente son mezclas de aceites minerales, por ejemplo, aceites de base parafínica o nafténica, ésteres sintéticos, por ejemplo, trioleato de trimetilol propano, cocoato de neopentilglicol, estearato de butilo y ésteres similares, aceites y

1.0655
128

-36-

grasas naturales, por ejemplo, aceite de coco, aceite de palma, sebo y grasas similares; las mismas pueden incluir otros aditivos, tales como aditivos portadores de carga, por ejemplo, aceites sulfurados y ésteres fosfatos; y antioxidantes, agentes de goteo, aditivos antiespumantes, aditivos anticorrosivos.

La invención incluye por tanto una emulsión de aceite para laminación consistente en una emulsión de aceite en agua de un aceite para laminación que incluye, como emulsionante, al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib), (como se han definido anteriormente). La invención incluye además un concentrado de aceite para laminación que es una solución, en un aceite para laminación, de al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib), (como se han definido anteriormente), cuya solución puede ser emulsionada en agua para formar una emulsión de aceite para laminación.

Los aceites para laminación a base de una emulsión de agua en aceite han sido usados para la laminación de acero inoxidable y los surfactantes poliméricos de esta invención pueden ser usados en tales formulaciones. En dichas aplicaciones, la proporción usada del surfactante polimérico es normalmente de 1 a 5%, más generalmente de 2 a 3%, en peso de la formulación en emulsión total.

Los fluidos de corte proporcionan lubricación y enfriamiento en las aplicaciones de la elaboración de metales que implican la retirada de metal de una pieza de trabajo, en particular operaciones tales como taladrado, torneado, fresado, rectificado y troceado.

Existen varios tipos de aceites de corte de uso general. Los surfactantes de la invención son aplicables en particular en formulaciones en emulsión y/o microemulsión. Estas incluyen:

-37-

Aceites solubles que son habitualmente formulados como concentrados consistentes en mezclas homogéneas, normalmente soluciones o microemulsiones, de un aceite o de una mezcla de aceites, un surfactante y opcionalmente aditivos tales como aditivos anticorrosión y/o aditivos de extrema presión, los cuales se diluyen con agua para formar una emulsión de aceite en agua antes de su uso;

Formulaciones "semi-sintéticas" que, en la práctica, son micro-emulsiones de aceite en agua que normalmente son translúcidas o transparentes y tienen normalmente un tamaño medio de gotita de aceite de 500 nm (o menos). Las mismas se formulan habitualmente como concentrados y se diluyen con agua antes de su uso;

Emulsiones o microemulsiones de agua en aceite que normalmente se formularan para ser utilizadas sin dilución.

La invención incluye por tanto una emulsión de fluido para corte consistente en una emulsión que incluye una fase oleosa y una fase acuosa, que incluye, como emulsionante y/o estabilizante, al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib), (como se definen anteriormente). Más particularmente, este aspecto de la invención incluye una emulsión de fluido para corte que es una emulsión de aceite en agua de un aceite, que incluye como emulsionante al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I). La invención incluye además un concentrado de fluido para corte que es una solución en una fase oleosa de al menos un compuesto surfactante amídico de fórmula (I) y concretamente de fórmulas (Ia) y (Ib), (como se han definido anteriormente), cuya solución puede ser emulsionada en agua para formar una emulsión de aceite para operaciones de corte de metales.

El aceite usado en aceite para corte puede ser de una amplia variedad de aceites incluyendo aceites hidrocarbonados, en particular minerales, por ejemplo,

108 57
H0

-38-

aceites de base parafínica o nafténica; aceites de ésteres, incluyendo aceites glicéridos naturales, por ejemplo, aceite de coco, aceite de palma o sebo; o ésteres sintéticos, por ejemplo, trioleato de trimetilol propano, cocoato de neopentilglicol y estearato de butilo. La proporción de aceite en los concentrados de fluidos para corte es habitualmente de 5 a 50%, más normalmente de 10 a 30%, en peso del concentrado.

Los niveles totales de surfactante en las formulaciones de aceites para corte es normalmente de 10 a 60% en peso basado en la fase oleosa, pero generalmente de 15 a 25% para formulaciones de aceite solubles y de 25 a 50% para las denominadas formulaciones semi-sintéticas. Normalmente, el surfactante polimérico constituirá de 5 a 50%, más generalmente de 10 a 30% en peso del surfactante total. Para fluidos de corte, los co-surfactantes son normalmente mezclas de surfactantes aniónicos tales como sulfonatos y/o carboxilatos, y surfactantes no iónicos tales como alcoxilatos alcohólicos, etoxilatos de nonilfenoles, alcanolamidas y/o copolímeros en bloque EO/PO. En las formulaciones de aceite para corte, los surfactantes de fórmula (I) se pueden emplear en combinación con otros surfactantes poliméricos, pero normalmente constituirán al menos el 50% y más generalmente al menos el 75% del surfactante polimérico total usado en un concentrado o emulsión de aceite para laminación.

En general, los fluidos para operaciones de corte, particularmente los aceites solubles y los denominados tipos "semi-sintéticos", se producen como concentrados los cuales son normalmente soluciones o microemulsiones del emulsionante (y de cualesquiera otros aditivos) y normalmente algo de agua en el aceite que se diluye con agua antes de su uso. Los concentrados en emulsión de fluidos para corte son diluidos normalmente con agua antes de su uso para proporcionar un contenido en

109 58
##

aceite que dependerá de la aplicación de uso final. Normalmente, la dilución se efectúa hasta un contenido en aceite de 1 a 30%, más normalmente de 2 a 10%, en peso de la emulsión de aceite para operaciones de corte.

Los aceites para corte pueden incluir aditivos funcionales tales como aditivos de extrema presión y/o anticorrosión, generalmente en niveles, cuando están presentes, que van desde 1 a 10% de la fase oleosa del aceite para corte.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Materiales

PIBSA	anhídrido poliisobutílen succínico
PHSA	ácido polihidroxiesteárico, Hypermer LP1 de Uniqema
Pol1	surfactante polimérico-producto de reacción de dietanolamina PIBSA con 80% de material activo en disolvente de hidrocarburo no aromático de Uniqema
Pol2	surfactante polimérico-copolímero en bloque PHS-PEG-PHS de Uniqema
Pol3	surfactante polimérico-producto de reacción de dietanolamina PIBSA con 85% de material activo en xileno disolvente de Uniqema
Span 80	monooleato de sorbitán de Uniqema
AM	acrilamida
AA	ácido acrílico
DMAEM-MeCl	metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo cuaternizado con cloruro de metilo
AIBN	α,α'-azoisobutironitrilo
Isopar L	disolvente isoparafínico C12/C13 de Exxon

110 54
#2

-40-

Water	agua desmineralizada
NaOH	solución acuosa al 50% peso/volumen
HCl	solución acuosa al 37% peso/volumen
EDTA	solución acuosa al 5% en peso
KBrO ₃	solución acuosa al 1,5% en peso
CuSO ₄	solución acuosa al 1% en peso.

Métodos de preparación y ensayo

Se prepararon explosivos en emulsión mediante el siguiente método (convencional) en un tamaño de lote de 10 kg. Se añadió la fase acuosa oxidante gradualmente a la fase de combustible en un mezclador Patterson a una velocidad (vertical) de 300 rpm (5Hz) durante 5-8 minutos a 85°C. La mezcla se continuó durante 20 minutos más para conseguir el refinado adecuado de las gotitas de emulsión y para producir un tipo fluible de emulsión de baja viscosidad.

Métodos de ensayo

Viscosidad: Se midió en aproximadamente el límite elástico de la emulsión usando un viscosímetro Brookfield, husillo 7 a 1 rpm (aproximadamente 0,017 Hz) a 70° C; los resultados se expresan en kPa.s (instrumentalmente los resultados se obtienen como cP; 1kPa.s = 10³ cP).

Tamaño de gotita: El tamaño medio de gotita se midió usando un analizador del tamaño de partículas HORIBA (foto-dispersión) y los resultados se anotan en µm.

Las emulsiones fueron sensibilizadas usando nitrito sódico y la sensibilidad explosiva se midió en un cartucho de ensayo de 32 mm de diámetro utilizando un detonador eléctrico de cobre del número 6 (CED-6). La sensibilidad después del

1.11 60
#3

-41-

almacenamiento fue evaluada como Si/No (Pasa/Falla) y la velocidad de detonación (VoD) se midió y se anotó en km.s^{-1} .

Se llevó a cabo la (co)polimerización en emulsión de acrilamida (polimerización de poliacrilamida en fase inversa) en un reactor Pyrex de 500 ml equipado con un agitador de paletas de Teflon, un termómetro Pt 100, un circuito de enfriamiento (control del flujo de agua por medio de válvulas de accionamiento electrónico), una entrada de nitrógeno y una entrada de iniciador (alimentada mediante una bomba de jeringa Razel modelo A-99 para la adición de la parte reductora del iniciador redox).

Procedimiento de producción:

- a) Polimerización usando iniciador redox soluble en agua:
 - 1 Purgar la fase acuosa y la fase oleosa por separado con nitrógeno durante 20 minutos.
 - 2 Añadir la fase oleosa en un vaso de precipitados.
 - 3 Añadir lentamente la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador Silverson de alto esfuerzo cortante bajo purga continua con nitrógeno.
 - 4 Mezclar durante 4 minutos a la velocidad máxima regulada en el mezclador.
 - 5 Transferir la pre-emulsión al recipiente de reacción y purgar durante 20 minutos con nitrógeno mientras se agita a 250 rpm.
 - 6 Las condiciones del inicio de la polimerización fueron: temperatura de baño de agua: $50 \pm 1^\circ \text{C}$; temperatura de reacción: $45 \pm 1^\circ \text{C}$; velocidad del agitador: 800 rpm (aproximadamente 13 Hz).
 - 7 Iniciar la alimentación de iniciador (10 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ al 0,15% en agua desmineralizada para 500 g de emulsión, añadido durante un período de alrededor de 4 horas).

112 61
HA

-42-

8 Una vez añadido todo el iniciador, se añadió el exceso de iniciador (4 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ al 15% en agua desmineralizada para 500 g de emulsión, durante alrededor de 30 minutos) para asegurar la polimerización completa del monómero.

9 Determinar la cantidad de coágulo.

b) Polimerización usando iniciador disociativo soluble en aceite (AIBN).

Se llevó a cabo un procedimiento similar excepto que las etapas 7 y 8 fueron reemplazadas por:

7 Añadir todo el iniciador (1 ml de solución al 16,7% en peso de AIBN en acetona para 500 g de emulsión) de una sola vez, cuando la temperatura de la pre-emulsión alcanza $40^\circ \text{C} \pm 1$.

8 Polimerizar durante 6 horas bajo una purga con nitrógeno.

Métodos de ensayo

El contenido en coágulo fue evaluado mediante:

- 1 Pesaje del circuito de refrigeración y de la entrada de N_2 antes y después de la polimerización.
- 2 Filtración de la emulsión producto en un filtro de polipropileno de 80 μm y pesaje del coágulo (húmedo) retenido en el filtro y del filtrado y cálculo del porcentaje de coágulo.

Ejemplos de Síntesis

Ejemplo de Síntesis SE1

Una mezcla heterogénea de 84,67 g de N-metilglucamina (NMG), 415 g de PIBSA y 500 g de aceite de parafina disolvente se calentó bajo agitación hasta que la glucamina se fundió para proporcionar una mezcla bifásica líquida (a una temperatura de alrededor de $130\text{-}140^\circ \text{C}$) y se continuó la agitación para proporcionar

113 60
#5

-43-

una solución homogénea limpia después de alrededor de 15-30 minutos. La reacción fue controlada entonces mediante espectroscopia infra-roja y, después de agitar durante 2 horas aproximadamente, la mezcla se enfrió para dar 1000 g de un líquido adherente de color vino tinto.

Ejemplo de Síntesis SE2

Se añadió Amberlyst-15 (30 g, 5% en peso de la mezcla de reacción total) a una mezcla monofásica de PHSA (200 g) y n-butanol (400 g) y la mezcla se calentó a reflujo y el agua de reacción fue separada azeotrópicamente. La reacción fue controlada por el índice de acidez el cual se estabilizó después de 4 horas. La mezcla de reacción fue filtrada para separar el catalizador y el filtrado se utilizó directamente en la siguiente etapa.

Se añadieron N-metilglucamina (16 g; 0,082 mol) y K_2CO_3 (0,34 g; 0,00246 mol%; 3 mol% de NMG usada) a la solución limpia de éster butílico de PHS en butanol obtenida en la etapa anterior y la mezcla se sometió a reflujo. La NMG se disolvió por completo después de una hora. La reacción fue controlada entonces inicialmente mediante IR respecto a la formación de carbonilo amídico a 1620 cm^{-1} y luego mediante TLC respecto a la desaparición de NMG (o siguiendo la reducción del índice de acidez). La reacción se completó después de un tiempo de reacción total de 5 horas. La separación del butanol por destilación a presión reducida proporcionó el producto como un líquido viscoso de color marrón.

Ejemplos de aplicación

Los ejemplos de aplicación AE1a y AE1b ilustran explosivos en emulsión.

114-63
#6

Ejemplo de aplicación EA1a

Este Ejemplo ilustra el uso de los surfactantes poliméricos de la invención en la preparación y uso de explosivos en emulsión. Se prepararon emulsiones que contenían los siguientes materiales:

Material		Cantidad
		(partes en peso)
Fase oleosa	SEI	3,00
	SMO	0,20
	Aceite de parafina	0,80
	Cera microcristalina	1,00
	Cera de parafina	1,00
Fase oxidante	NH ₄ NO ₃ acuoso + pequeña cantidad de NaNO ₃	94,00

En la forma descrita anteriormente, se preparó una composición explosiva en emulsión de agua en aceite y los resultados del ensayo se ofrecen en la siguiente Tabla 1. Los ensayos incluyeron ensayos de sensibilidad, recientemente después de la preparación de los cartuchos y después de 1 mes, 3 meses y 6 meses de almacenamiento en condiciones ambientales.

Ejemplo de aplicación EA1b

Se preparó y ensayó un explosivo en emulsión en la forma descrita en el Ejemplo de aplicación AE1a pero usando la siguiente formulación, incluyendo una cantidad reducida de emulsionante:

115 64
H7

Material		Cantidad
		(partes en peso)
Fase oleosa	SE1	1,30
	Poll	1,20
	SMO	0,50
	Aceite de parafina	0,40
	Cera microcristalina	1,30
	Cera de parafina	1,30
Fase oxidante	NH ₄ NO ₃ acuoso + pequeña cantidad de NaNO ₃	
		94,00

Los resultados del ensayo se ofrecen en la siguiente Tabla 1.

Con fines comparativos, se preparó un explosivo en emulsión empleando el surfactante polimérico Poll y utilizando una emulsión similar a la empleada en el Ejemplo AE1a. El tamaño de partícula y la viscosidad de esta emulsión aparecen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1 – Resultados del Ensayo del Explosivo en Emulsión

Ejemplo No.	Viscosidad (kPa.s)	Tamaño de gotitas (mm)	Ensayo del explosivo		
			Almacenamiento	Sensibilidad	VoD(km ^{s-1})
AE1a	20,00	4,00	reciente	pasa	2,50
			1 mes	pasa	2,30
			3 meses	pasa	2,30
AE1b	13,90	3,40			
AEC1	21,20	4,10			

Los Ejemplos de aplicación AE2a y AE2b ilustran la polimerización en

emulsión (polimerización de poliacrilamida en fase inversa).

Ejemplo de aplicación AE2a

Este ejemplo ilustra la polimerización de poliacrilamida en fase inversa usando los surfactantes de la invención como un componente del emulsionante primario. Para preparar una poliacrilamida aniónica se utilizó el procedimiento de polimerización en emulsión descrito anteriormente y usando un catalizador disociativo soluble en aceite. La composición de la fase acuosa (interna) de polimerización fue:

Acrilamida	135,0 g
Acido acrílico	58,0 g
Agua	179,0 g
NaOH (Solución acuosa al 50%)	55,0 g
EDTA (Solución acuosa al 5%)	5,2 g
La fase externa fue Isopar L	168,0 g
Cantidad de emulsionante primario	10,0 g

El emulsionante primario utilizado fue una mezcla de surfactante de la invención, los compuestos de SE números 1 y 2 y un surfactante de bajo valor HLB (Span 80). El iniciador de polimerización usado fue AIBN y se llevo a cabo el procedimiento de reacción descrito anteriormente para iniciadores disociativos solubles en aceite. Se llevaron a cabo experimentos comparativos usando surfactantes poliméricos convencionales con el surfactante de bajo valor HLB. Los niveles de coágulo se ofrecen en la siguiente Tabla 2.

Ejemplo de aplicación AE2a

Este ejemplo ilustra la polimerización de poliacrilamida en fase inversa para preparar una poliacrilamida catiónica. La composición de la fase acuosa de

-47-

polimerización (interna) fue:

Acrilamida	96,5 g
DMAEM MeCl	96,5 g
Agua	175,0 g
HCl (37%)	0,3 g
EDTA (Solución acuosa al 5%)	5,2 g
KBrO ₃ (1,5%)	6,0 g
CuSO ₄ (1%)	3,0 g
Formato sódico	0,1 g
La fase externa fue Isopar L	100,0 g
Cantidad de emulsionante primario	10,0 g

El emulsionante primario usado fue una mezcla de surfactante SE1 o SE2 y un surfactante de bajo valor HLB (Span 80). El iniciador de polimerización usado fue KBrO₃/Na₂S₂O₃ y se utilizó el procedimiento de reacción descrito anteriormente para iniciadores redox solubles en agua. Se llevaron a cabo experimentos comparativos usando surfactantes poliméricos convencionales con el surfactante de bajo valor HLB. Los niveles de coágulo se indican en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo No.	Emulsionante primario				Coágulo (%)
	Polimérico		Bajo HLB		
	Tipo	Cantidad (% peso)	Tipo	Cantidad (% peso)	
3a.1	SE2	20,00	Span 80	80,00	0,70
3a.1C	Pol2	20,00	Span 80	80,00	0,70
3a.2	SE1	25,00	Span 80	75,00	0,60
3a.2C	Pol3	25,00	Span 80	75,00	0,60
3b.1	SE2	20,00	Span 80	80,00	0,50
3b.1C	Pol2	20,00	Span 80	80,00	0,50
3b.2	SE1	25,00	Span 80	75,00	0,80
3b.2C	Pol3	25,00	Span 80	75,00	0,60

R^6 es un grupo $-OX$ en donde X es un átomo de hidrógeno, un metal, una amina o un grupo hidrocarbilo; un grupo hidroxialquilo; un grupo alcoxialquilo; o

R^6 es un grupo hidrófilo.

4.- Un surfactante amídico según la reivindicación 3, caracterizado porque uno de R^{5a} y R^{5b} es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo poliisobutileno que contiene un promedio de 40 a 200 átomos de carbono.

5.- Un surfactante amídico según la reivindicación 3, caracterizado porque X es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20} , un grupo hidroxialquilo C_2 a C_6 o un grupo alcoxi(C_1 a C_4)alquilo(C_2 a C_6).

6.- Un surfactante amídico según la reivindicación 3, caracterizado porque R^6 es un grupo hidrófilo que es un grupo amido de fórmula $-NR^2R^3$ en donde R^2 y R^3 son cada uno independientemente como se han definido en la reivindicación 1.

7.- Un surfactante amídico según la reivindicación 1, de fórmula (Ib):

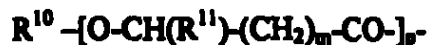


en donde:

R^{1b} con el grupo carbonilo adyacente es un residuo de un grupo poliéster de ácido polihidroxicarboxílico conteniendo una media de 50 a 200 átomos de carbono; y

R^2 y R^3 se definen como en la reivindicación 1.

8.- Un surfactante amídico según la reivindicación 7, caracterizado porque el grupo R^{1b} es de fórmula:



en donde:

R^{10} es hidrógeno o el residuo de un ácido graso C_2 a C_{22} ;

R^{11} es hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{15} ;