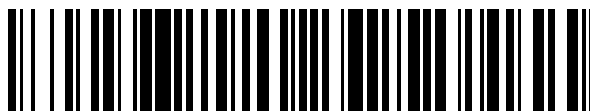


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 304**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2010** **E 10715887 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2430065**

54 Título: **Policarbonatos hiperramificados para la solubilización de principios activos difícilmente solubles**

30 Prioridad:

11.05.2009 EP 09159881

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

TÜRK, HOLGER;
HABERECHT, MONIKA;
ISHAQUE, MICHAEL;
YAMADA, HIROE;
SCHÖNFELDER, DANIEL y
BRUCHMANN, BERND

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 459 304 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Policarbonatos hiperramificados para la solubilización de principios activos difícilmente solubles

Es objeto de la presente invención una composición que contiene un anfífilo y un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l. Otro objeto es un anfífilo que contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine, un procedimiento para la preparación del anfífilo, así como un uso del anfífilo en composiciones que contienen un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l. Otro objeto es el uso del anfífilo para combatir hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o infestación de insectos o ácaros no deseada y/o para regular el crecimiento de plantas, así como material de reproducción vegetal que contiene el anfífilo. Las combinaciones de características preferentes con otras características preferentes están comprendidas por la presente invención.

En muchos casos es necesario solubilizar principios activos hidrófobos en agua, sin modificar químicamente el respectivo principio activo como tal. Para ello es posible, por ejemplo, preparar una emulsión, encontrándose el respectivo principio activo en la fase oleosa de la emulsión. En muchos principios activos farmacéuticos o agentes fitosanitarios, en particular en aquéllos que deben transportarse con un líquido corporal o en un jugo vegetal, no es posible sin embargo un modo de procedimiento de este tipo. Con la acción de fuerzas de cizallamiento altas pueden romperse las emulsiones. Además no es posible en muchos casos una esterilización con conservación de la emulsión.

En general se conocen composiciones que contienen un anfífilo y un principio activo difícilmente soluble: el documento WO 2007/125028 da a conocer un procedimiento para la solubilización de principios activos hidrófobos en medio acuoso, usándose como coadyuvante un polímero hiperramificado que puede obtenerse mediante preparación de un poliéster hiperramificado a base de un ácido dicarboxílico, ácido tri- o tetracarboxílico y un diol o triol, y reacción del poliéster con una unidad de poli(óxido de alquileo). El documento WO 2009/021986 da a conocer un tratamiento de semillas que comprende un principio activo y un polímero hiperramificado que puede ser, por ejemplo, un policarbonato hiperramificado.

Es desventajoso en los anfífilos conocidos para la solubilización de principios activos hidrófobos en medios acuosos que éstos pueden solubilizar únicamente cantidades pequeñas de principio activo. Además, los anfífilos son con frecuencia de por sí no solubles en agua o no dispersables en agua, de modo que no son adecuados para la solubilización en medios acuosos. Además, los anfífilos que contienen poliéster tienen el inconveniente de que son de por sí parcialmente sensibles frente a la hidrólisis, en particular mediante los grupos ácido terminales existentes.

Los policarbonatos se obtienen habitualmente a partir de la reacción de alcoholes o fenoles con fosgeno o a partir de la reacción de alcoholes o fenoles con carbonatos de diaquileo o diarilo. Técnicamente importantes son policarbonatos aromáticos que se preparan, por ejemplo, a partir de bisfenoles; los policarbonatos alifáticos desempeñan desde el punto de vista de volumen de mercado hasta ahora un papel subordinado. Los policarbonatos aromáticos o alifáticos descritos en la bibliografía están estructurados, por regla general, de manera lineal o con un grado de ramificación únicamente bajo. Sin embargo se conocen generalmente también policarbonatos hiperramificados: el documento WO 2006/089940 (corresponde al documento US 2008/0167430) da a conocer policarbonatos hiperramificados emulsionables en agua, que se han hecho reaccionar al menos parcialmente de manera directa con un poliéteralcohol de poli(óxido de alquileo) monofuncional. El documento WO 2005/075565 da a conocer la reacción de un policarbonato hiperramificado con un reactivo de funcionalización que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato. Los documentos WO 2007/134736 y WO 2008/009516 dan a conocer la reacción de un policarbonato hiperramificado con un reactivo de funcionalización que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o grupos carbamoilo del policarbonato. A modo de ejemplo se menciona la reacción con compuestos que contienen grupos anhídridos, de modo que pueden obtenerse policarbonatos que contienen grupos ácido. El documento US 2009/0030140 da a conocer una composición de molde de extrusión termoplástica que contiene un poliéster termoplástico y un policarbonato hiperramificado.

El objetivo de la presente invención era encontrar un anfífilo alternativo que fuera adecuado para la solubilización de principios activos difícilmente solubles en medio acuoso. Otro objetivo era encontrar un anfífilo que pudiera solubilizar cantidades lo más altas posible de principio activo, en particular principio activo agroquímico. Además, el propio anfífilo debería ser soluble en agua o dispersable en agua. Finalmente era también objetivo encontrar un anfífilo que fuera menos sensible frente a la hidrólisis que el poliéster.

El objetivo se alcanzó mediante una composición que contiene un anfífilo y un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l, en la que el anfífilo contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine y/o al menos una unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo, en la que el polímero lineal es

- a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
- b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado o
- c) un policondensado o producto de poliadición que contiene polietilenglicol o

d) un polietilenglicol,

en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato y en la que el engarce es un poliisocianato con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5 y está seleccionado de di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, pudiendo obtenerse la unidad C₁-C₂₄ funcional mediante reacción del policarbonato hiperramificado con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; o la unidad C₁-C₂₄ funcional son ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos, hidroxisulfatos, ácidos aminosulfónicos, aminosulfatos, hidroxiaminas, poliaminas o polioles que están enlazados covalentemente por medio del engarce con el policarbonato y en la que el policarbonato contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presenta al menos tres grupos OH y óxido de alquileo C₃-C₂₄.

El principio activo es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l, preferentemente hasta como máximo 2 g/l, de manera especialmente preferente hasta como máximo 0,5 g/l y especialmente hasta como máximo 0,1 g/l. La composición puede contener uno o varios principios activos distintos. Son ejemplos de principios activos principios activos agroquímicos, principios activos cosméticos, principios activos farmacéuticos o suplementos dietéticos (tales como vitaminas y carotenoides). Los principios activos preferentes son principios activos agroquímicos.

Son ejemplos de principios activos cosméticos aceites, perfumes y aromas cosméticos, vitaminas o absorbedores de UV. Los aceites cosméticos son entre otros aceite de cacahuete, aceite de jojoba, aceite de coco, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de germen de trigo o aceites esenciales como esencia de hojas de pino mugo, esencia de lavanda, esencia de romero, esencia de hojas de picea, esencia de hojas de pino común, esencia de eucalipto, esencia de menta piperita, esencia de salvia, esencia de bergamota, esencia de trementina, esencia de melisa, esencia de enebro, esencia de limón, esencia de anís, esencia de cardamomo, esencia de alcanfor, etc. o sus mezclas. Los absorbedores de UV son entre otros 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, éster 2'-etilhexílico del ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico, 2,4,6-trianilino-p-(carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina, 3-(4-metoxibenciliden)-alcanfor, éster 2-etilhexílico del ácido N,N-dimetil-4-aminobenzoico, éster 3,3,5-trimetilciclohexílico del ácido salicílico, 4-isopropil-dibenzoilmetano, éster 2-etilhexílico del ácido p-metoxicinámico y éster 2-isoamílico del ácido p-metoxicinámico así como sus mezclas.

Ejemplos de perfumes y aromas están descritos en el documento WO 01/49817 o en "Flavors and Fragrances", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002, a los que se hace referencia de manera expresa.

Son ejemplos de vitaminas vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas de los grupos A, C, E y F, en particular 3,4-dideshidrorretinol, beta-caroteno (provitamina de la vitamina A), ácido ascórbico (vitamina C), así como los esteres del ácido palmítico, glucósidos o fosfatos del ácido ascórbico, tocoferoles, en particular alfa-tocoferol así como sus ésteres, por ejemplo el acetato, el nicotinato, el fosfato y el succinato; además vitamina F, por la que se entiende ácidos grasos esenciales, especialmente ácido linoleico, ácido linoléico y ácido araquidónico.

Como ejemplos de principios activos farmacéuticos se mencionan en este caso: benzodiazepinas, antihipertensores, vitaminas, citostáticos, en particular taxol, anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, agentes con actividad antivírica como por ejemplo agentes con actividad anti-VIH, antibióticos, antimicóticos, antidemenciales, fungicidas, antineoplásicos, urológicos, inhibidores de la agregación de trombocitos, sulfamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunoglobulinas, sueros, agentes terapéuticos de la tiroides, psicofármacos, antiparkinsonianos y otros antihipercinéticos, oftálmicos, preparados para neuropatías, reguladores del metabolismo del calcio, relajantes musculares, narcóticos, hipolipidémicos, agentes terapéuticos del hígado, agentes coronarios, cardíacos, agentes inmunoterapéuticos, péptidos reguladores y sus inhibidores, hipnóticos, sedantes, ginecológicos, antigotosos, fibrinolíticos, preparados enzimáticos y proteínas de transporte, inhibidores enzimáticos, eméticos, agentes estimuladores de la circulación, diuréticos, agentes de diagnóstico, corticoides, colinérgicos, agentes terapéuticos de las vías biliares, antiasmáticos, broncolíticos, bloqueadores de receptores beta, antagonistas del calcio, inhibidores de ACE, agentes antiarteriosclerosis, antiflogísticos, anticoagulantes, antihipotónicos, antihipoglucémicos, antihipertónicos, antifibrinolíticos, antiepilépticos, antieméticos, antidotos, antidiabéticos, antiarrítmicos, antianémicos, antialérgicos, antihelmínticos, analgésicos, analépticos, antagonistas de aldosterona, agentes adelgazantes.

La expresión principios activos agroquímicos (en lo sucesivo denominados también pesticidas) designa al menos un principio activo seleccionado del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, sustancias protectoras y/o reguladores del crecimiento. Los pesticidas preferentes son fungicidas, insecticidas y herbicidas, en particular fungicidas. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto está familiarizado con aquellos pesticidas que, por ejemplo, pueden encontrarse en Pesticide Manual, 14ª ed. (2006), The British Crop Protection Council, Londres. Son insecticidas adecuados insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemecinas, análogos de la hormona juvenil, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de la nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, así como insecticidas como cloropirrina, pimetozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafenthiuron, propargita,

tetradifona, clorfenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacrilpirim, rotenona o sus derivados. Son fungicidas adecuados fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, amidas de ácido carboxílico, cloronitrilos, cianoacetamidoximas, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, dinitrofenilcrotonatos, ditiocarbamatos, ditiolanos, fosfonatos de etilo, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxí-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, compuestos inorgánicos, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfollinas, N-fenilcarbamatos, oxazolidindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, peptidilpirimidinnucleósidos, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinoleínas, quinonas, sulfamidas, sulfamoil triazoles, tiazolocarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Son herbicidas adecuados herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, bipiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difeniléter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarbonil triazolinonas, sufonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolcarboxamidas, triazolpirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas.

En una forma de realización, el pesticida contiene un insecticida, preferentemente el pesticida está constituido por al menos un insecticida. Los insecticidas preferentes son fipronilo, aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinonas (CAS-RN: 120955-77-3), clorfenapir, clorpirifos, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, fenoxicarb, flufenoxuron, hidrametilnona, metaflumizona, permetrina, piriproxifeno, silafluofeno, tebufenozida y tralometrina. Los insecticidas especialmente preferentes son fipronilo, alfa-cipermetrina, bifentrina, clorfenapir, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, hidrametilnona, metaflumizona, permetrina. Los insecticidas muy especialmente preferentes son fipronilo, alfa-cipermetrina, deltametrina, clorfenapir, hidrametilnona y metaflumizona. Un insecticida preferente en particular es fipronilo. En otra forma de realización, el pesticida contiene un fungicida, preferentemente el pesticida está constituido por al menos un fungicida. Los fungicidas preferentes son piraclostrobina, metconazol y epoxiconazol. En otra forma de realización, el pesticida contiene un herbicida, preferentemente el pesticida está constituido por al menos un herbicida. En otra forma de realización, el pesticida contiene un regulador del crecimiento, preferentemente el pesticida está constituido por al menos un regulador del crecimiento.

La composición de acuerdo con la invención comprende habitualmente del 0,1 % al 70 % en peso de principio activo, preferentemente del 1 % al 50 % en peso, en particular del 3 % al 30 % en peso, con respecto a la composición.

Los anfífilos contienen habitualmente al menos una parte polar (hidrófila) y al menos una apolar (hidrófoba). Ciertos anfífilos típicos son ácidos grasos, tensioactivos y fosfolípidos. La composición puede contener uno o varios anfífilos distintos.

Por policarbonatos hiperramificados se entiende en el contexto de esta invención macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato o cloruro de carbamoilo, que tanto estructuralmente como molecularmente son heterogéneos. Pueden estar estructurados por una parte partiendo de una molécula central análogamente a los dendrímeros, sin embargo a diferencia de éstos con longitud de cadena de las ramas heterogénea. Los polímeros hiperramificados pueden distinguirse, por tanto, de los dendrímeros (documento US 6.399.048). En el sentido de la presente invención los polímeros hiperramificados no comprenden dendrímeros. Los polímeros hiperramificados por otro lado pueden estar estructurados también linealmente, con grupos laterales ramificados funcionales o sin embargo, como combinación de ambos extremos, pueden presentar partes de la molécula lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiperramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, 2499.

Por "hiperramificado" se entiende en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB), es decir el cociente de la suma del número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de los grupos terminales y de la suma del número promedio de enlaces dendríticos y lineales más el número promedio de los grupos terminales por molécula multiplicado por 100, asciende a del 10 % al 99,9 %, preferentemente del 20 % al 99 %, de manera especialmente preferente del 20 % al 95 %. Por "dendrímero" se entiende en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación asciende a del 99,9 - 100 %. Para la definición del "*Degree of Branching*" véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

Representa una ventaja de la presente invención que los policarbonatos de acuerdo con la invención sean no reticulados. "No reticulado" en el contexto de este documento significa que está presente un grado de reticulación inferior al 15 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso, determinado mediante la proporción insoluble del

polímero. La proporción insoluble del polímero se determinó mediante extracción de cuatro horas con el mismo disolvente que se usa para la cromatografía de permeación en gel para la determinación de la distribución del peso molecular de los polímeros, es decir tetrahidrofurano, dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol, según en que disolvente se disuelva mejor el polímero, en un aparato Soxhlet y tras secado del residuo hasta peso constante del residuo que queda.

El policarbonato hiperramificado puede obtenerse habitualmente mediante

- a) preparación de un producto de condensación (K) mediante reacción de un carbonato orgánico (A) o de un derivado de fosgeno con un alcohol (B1) que presenta al menos tres grupos hidroxilo y
- b) reacción intermolecular de K para dar el policarbonato hiperramificado, seleccionándose la proporción de cantidad de los grupos OH con respecto a los grupos carbonato o fosgeno de modo que K presenta en promedio o bien i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH, o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo. Preferentemente se obtiene el policarbonato de esta manera.

Para la preparación del producto de condensación (K) puede usarse un carbonato orgánico (A) o un derivado de fosgeno. Los derivados de fosgeno adecuados son, por ejemplo, fosgeno, difosgeno o trifosgeno, preferentemente fosgeno. Preferentemente se usa un carbonato orgánico.

En el caso de los restos R de los carbonatos orgánicos (A) usados como material de partida de fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ se trata respectivamente de manera independiente entre sí de un resto de hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, alifático, aromático/alifático (aralifático) o aromático con 1 a 20 átomos de C. Los dos restos R pueden estar unidos entre sí formando un anillo. Los dos restos R pueden ser iguales o distintos, preferentemente son iguales. Preferentemente se trata de un resto de hidrocarburo alifático y de manera especialmente preferente de un resto alquilo de cadena lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de C, o de un resto fenilo sustituido o no sustituido. R representa a este respecto un resto de hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, preferentemente ramificado, (ciclo)alifático, aromático/alifático o aromático, preferentemente (ciclo)alifático o aromático, de manera especialmente preferente alifático con 1 a 20 átomos de C, preferentemente de 1 a 12, de manera especialmente preferente de 1 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos de estos metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, fenilo, o- o p-tolilo o naftilo. Se prefieren metilo, etilo, n-butilo y fenilo. A este respecto, los restos R pueden ser iguales o distintos, preferentemente son iguales. Los restos R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo. Ciertos ejemplos de tales restos R divalentes son 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,3-propileno. Generalmente en el caso de n se trata de un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2. En el caso de los carbonatos puede tratarse preferentemente de carbonatos sencillos de la fórmula general $RO(CO)OR$, es decir en este caso n representa 1.

Los ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- ó 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diciclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo. Los ejemplos de carbonatos en los que n es mayor de 1 comprenden dicarbonatos de dialquilo, tales como dicarbonato de di(terc-butilo) o tricarbonatos de dialquilo tales como tricarbonato de di(terc-butilo). Un carbonato aromático preferente es el carbonato de difenilo. Preferentemente se usan carbonatos alifáticos, en especial aquéllos en los que los restos comprenden de 1 a 5 átomos de C, tales como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo o carbonato de diisobutilo. Se prefiere especialmente carbonato de dietilo.

El policarbonato hiperramificado contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presentan al menos tres grupos OH y óxido de alquilenos C_3-C_{24} . Los alcoholes adecuados que presentan al menos tres grupos OH son tal como se han descrito anteriormente, preferentemente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, pentaeritritol, de manera especialmente preferente glicerina o trimetilolpropano. Los óxidos de alquilenos C_3-C_{24} preferentes son entre otros óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno y sus mezclas, de manera especialmente preferente óxido de propileno. Los polioléteres trifuncionales o de funcionalidad superior contienen en la mayoría de los casos al menos de una a 30, preferentemente de dos a 30, de manera especialmente preferente de tres a 20 moléculas de óxido de alquilenos C_3-C_{24} en forma polimerizada. El alcohol (B1) especialmente preferente es un polioléter trifuncional a base de glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol y/o pentaeritritol y óxido de propileno, conteniendo el polioléter al menos tres, preferentemente de tres a 30, de manera especialmente preferente de tres a 20 moléculas de óxido de propileno en forma polimerizada.

Adicionalmente al alcohol (B1), el policarbonato puede presentar un alcohol difuncional (B2) como componente estructural, con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes B usados juntos sea mayor de 2. Los alcoholes (B1) y (B2) se designan en el presente documento conjuntamente como (B). Son alcoholes difuncionales (B2) adecuados entre otros dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol,

tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2- 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2- 1,3- y 1,5- pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2- o 1,3- ciclopentanodiol, 1,2- 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2- 1,3- o 1,4- ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, sulfuro de bis(4-hidroxifenilo), bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polioléteres difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano con un peso molecular de 162 a 2000, policaprolactona o poliolésteres a base de dioles y ácidos dicarboxílicos. Son alcoholes difuncionales (B2) preferentes poliéterpolioles a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas y poliesteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. En el caso de que se usen alcoholes difuncionales, la proporción de alcoholes difuncionales (B2) con respecto a los alcoholes al menos trifuncionales (B1) se establece por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. En caso normal, la cantidad del o de los alcoholes (B2) asciende a del 0 % al 50 % en mol con respecto a la cantidad total de todos los alcoholes (B1) y (B2) juntos. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0 % al 35 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % al 25 % en mol y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 10 % en mol.

La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes se realiza por regla general con eliminación de cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o mezcla de alcoholes para obtener el policarbonato altamente ramificado con alta funcionalidad de acuerdo con la invención se realiza con eliminación del alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

El policarbonato hiperramificado, después de esta reacción, es decir sin modificación posterior, está terminado con alta funcionalidad con grupos hidroxilo y con grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo. Por un policarbonato con alta funcionalidad ha de entenderse en el contexto de esta invención un producto que además de los grupos carbonato que forman la estructura básica del polímero presenta terminal o lateralmente además al menos tres, preferentemente al menos cuatro, más preferentemente al menos seis grupos funcionales. En caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo y/o grupos OH. El número de los grupos funcionales terminales o laterales en principio no está limitado por arriba, sin embargo los productos con un número muy elevado de grupos funcionales pueden presentar propiedades no deseadas, tales como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos con alta funcionalidad de la presente invención no presentan en su mayoría más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

En la preparación de los policarbonatos con alta funcionalidad es necesario ajustar la proporción de los compuestos que contienen grupos OH con respecto al fosgeno o carbonato (A) de modo que el producto de condensación más sencillo resultante (denominado en adelante producto de condensación (K)) contenga en promedio o bien i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo, preferentemente en promedio o bien i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y al menos dos grupos OH o ii) un grupo OH y al menos dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo.

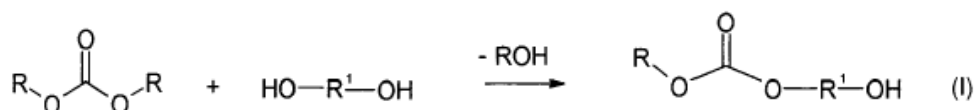
Además puede ser conveniente para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato usar al menos un compuesto reactivo con carbonilo divalente (A1). Por éste se entiende aquellos compuestos que presentan dos grupos carbonato y/o carboxilo. Los grupos carboxilo pueden ser a este respecto ácidos carboxílicos, cloruros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico, preferentemente anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico y de manera especialmente preferente ésteres de ácido carboxílico. En caso de que se usen tales compuestos divalentes (A1), entonces la proporción de (A1) con respecto a los carbonatos o fosgenos (A) se determina por el experto dependiendo de las propiedades del policarbonato deseadas. En el caso normal la cantidad del o de los compuestos divalentes (A1) asciende a del 0 % al 40 % en mol con respecto a la cantidad total de todos los carbonatos/fosgenos (A) y compuestos (A1) juntos. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0 % al 35 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % al 25 % en mol y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 10 % en mol. Los ejemplos de compuestos (A1) son dicarbonatos o cloruros de dicarbamoilo de dioles, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, éster de neopentilglicol del ácido hidroxipivalico, 1,2-, 1,3- ó 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)-isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalinodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodiol. Éstos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar estos dioles con un exceso de, por ejemplo, los carbonatos RO(CO)OR o ésteres de ácido clorocarbónico anteriormente citados de modo que los dicarbonatos obtenidos estén substituidos en los dos lados con grupos RO(CO)-. Otra posibilidad es que en primer lugar se hagan reaccionar los dioles con fosgeno para obtener los correspondientes ésteres de ácido clorocarbónico de los dioles y a continuación se hagan reaccionar con alcoholes.

Otros compuestos (A1) son ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, preferentemente los ésteres

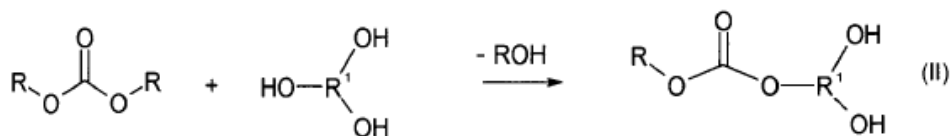
metílico, etílico, iso-propílico, n-propílico, n-butílico, iso-butílico, sec-butílico o terc-butílico, de manera especialmente preferente los ésteres metílico, etílico o n-butílico. Ciertos ejemplos de tales ácidos dicarboxílicos son ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloro-ftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación.

La estructura más sencilla del producto de condensación (K) representada en el ejemplo de la reacción de un carbonato (A) con un di- o polialcohol (B) da por resultado a este respecto la disposición XY_m o Y_mX , en la que X representa un grupo carbonato o carbamoilo, Y un grupo hidroxilo y m por regla general un número entero mayor de 1 a 6, preferentemente mayor de 1 a 4, de manera especialmente preferente mayor de 1 a 3. El grupo reactivo, que resulta a este respecto como grupo individual, se denomina en lo sucesivo generalmente "grupo focal".

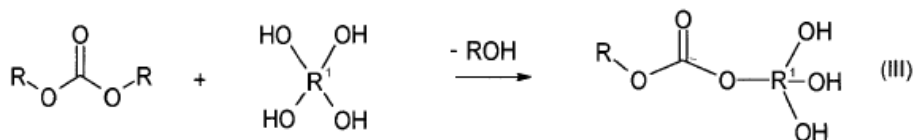
Si, por ejemplo en la preparación del producto de condensación (K) más sencillo de un carbonato y un alcohol dihidroxílico, la proporción de reacción molar se encuentra en 1:1, entonces resulta en promedio una molécula del tipo XY, ilustrada mediante la fórmula general (I).



En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxílico en una proporción de reacción molar de 1:1 resulta en promedio una molécula del tipo XY_2 , ilustrada mediante la fórmula general (II). El grupo focal es en este caso un grupo carbonato.

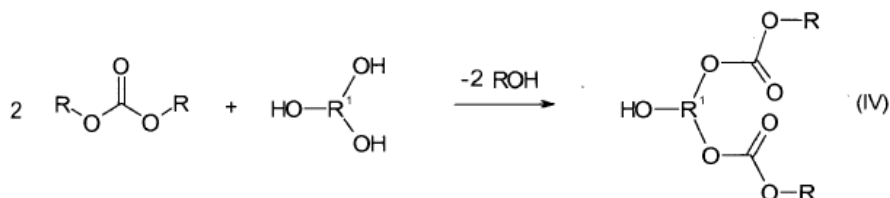


En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrahidroxílico igualmente con la proporción de reacción molar 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo XY_3 , ilustrada mediante la fórmula general (III). El grupo focal es en este caso un grupo carbonato.

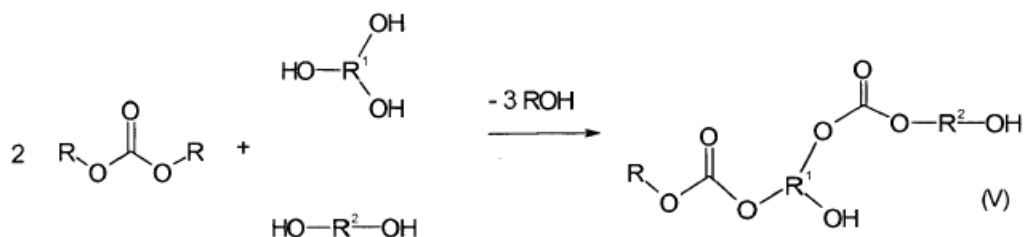


En las fórmulas (I) a (III) R tiene el significado definido anteriormente y R' representa un resto alifático o aromático.

Además, la preparación del producto de condensación (K), por ejemplo, puede realizarse también a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxílico, ilustrado mediante la fórmula general (IV), encontrándose la proporción de reacción en 2:1 molar. En este caso resulta en promedio una molécula del tipo X_2Y , el grupo focal es en este caso un grupo OH. En la fórmula (IV) R y R' tienen el mismo significado que anteriormente en las fórmulas (I) a (III).



Si a los componentes se añaden adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, entonces esto provoca un alargamiento de las cadenas, tal como por ejemplo se ilustra en la fórmula general (V). De nuevo resulta en promedio una molécula del tipo XY_2 , siendo el grupo focal un grupo carbonato.



En la fórmula (V), R^2 significa un resto alifático o aromático, R y R^1 están definidos tal como se han descrito anteriormente.

Pueden usarse también varios productos de condensación (K) para la síntesis. Según esto pueden usarse por un lado varios alcoholes o varios carbonatos. Además, mediante la elección de la proporción de los alcoholes usados con respecto a los carbonatos o los fosgenos pueden obtenerse mezclas de distintos productos de condensación de distinta estructura. Esto se explica a modo de ejemplo en el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trihidroxílico. Si se usan los productos de partida en la proporción 1:1, tal como se representa en (II), entonces se obtiene una molécula XY_2 . Si se usan los productos de partida en la proporción 2:1, tal como se representa en (IV), entonces se obtiene una molécula x_2Y . Con una proporción entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas XY_2 y x_2Y .

Las condiciones de reacción típicas de la reacción de (A) con (B) para obtener el producto de condensación (K) se describen a continuación:

la estequiometría de los componentes (A) y (B) se selecciona en general de modo que el producto de condensación (K) resultante presente o bien un grupo carbonato o cloruro de carbamilo y más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamilo. Esto se consigue en el primer caso mediante una estequiometría de 1 mol de grupos carbonato : > 2 mol de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1 : 2,1 a 8, preferentemente de 1 : 2,2 a 6, de manera especialmente preferente de 1 : 2,5 a 4 y de manera muy especialmente preferente de 1 : 2,8 a 3,5. En el segundo caso, esto se consigue mediante una estequiometría de más de 1 mol de grupos carbonato : < 1 mol de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1 : 0,1 a 0,48, preferentemente de 1 : 0,15 a 0,45, de manera especialmente preferente de 1 : 0,25 a 0,4 y de manera muy especialmente preferente de 1 : 0,28 a 0,35.

La temperatura debería ser suficiente para la reacción del alcohol con el correspondiente componente carbonílico. Por regla general para la reacción con un fosgeno es suficiente una temperatura de -20 °C a 120 °C, preferentemente de 0 °C a 100 °C y de manera especialmente preferente de 20 °C a 80 °C. Con el uso de un carbonato, la temperatura debería ascender a de 60 °C a 280 °C, preferentemente de 80 °C a 250 °C, de manera especialmente preferente de 100 °C a 250 °C y de manera muy especialmente preferente de 120 °C a 250 °C.

La preparación se realiza la mayoría de las veces en un intervalo de presión de 0,01 kPa a 2000 kPa, preferentemente de 0,1 kPa a 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores que se hacen funcionar en modo discontinuo, de manera semicontinua o continua.

Como disolvente se consideran hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres, preferentemente acetato de butilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, acetato de metoxipropilo, iso-butilmetilcetona, 2-butanona, hidrocarburos aromáticos (tales como marcas Solvesso®), ciclohexano, clorobenceno y xileno. Una forma de realización preferida la representa realizar la reacción sin disolvente.

La secuencia de la adición de los componentes individuales desempeña en la mayoría de los casos un papel subordinado. Por regla general es conveniente disponer el componente en exceso de los dos componentes de reacción y añadir el componente en defecto. Como alternativa es igualmente posible mezclar entre sí los dos componentes antes del comienzo de la reacción y calentar esta mezcla a continuación hasta la temperatura de reacción necesaria.

Los productos de condensación (K) sencillos descritos a modo de ejemplo en las fórmulas (I) - (V) reaccionan seguidamente de acuerdo con la invención preferentemente de forma inmediata intermolecularmente formando productos de policondensación con alta funcionalidad, denominados en lo sucesivo productos de policondensación (P). La reacción para obtener el producto de condensación (K) y para obtener el producto de policondensación (P) se realiza habitualmente a una temperatura de 0 °C a 300 °C, preferentemente de 0 °C a 250 °C, de manera especialmente preferente a de 60 °C a 250 °C y de manera muy especialmente preferente de 80 °C a 250 °C, en sustancia o en disolución. A este respecto pueden usarse en general todos los disolventes que sean inertes frente a los respectivos productos de partida. Preferentemente se usan disolventes orgánicos, tales como por ejemplo los mencionados anteriormente y de manera especialmente preferente decano, dodecano, ciclohexano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o nafta disolvente. En una forma

de realización preferente, la reacción de condensación se realiza en sustancia. El alcohol monofuncional o el fenol ROH que se libera en la reacción puede eliminarse del equilibrio de reacción, por ejemplo por destilación, eventualmente a presión reducida, para la aceleración de la reacción.

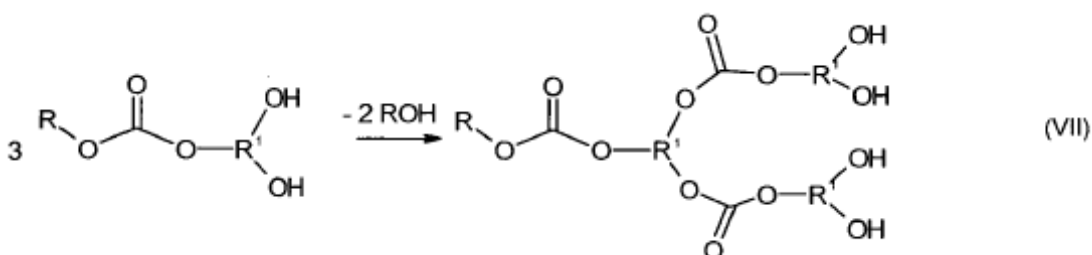
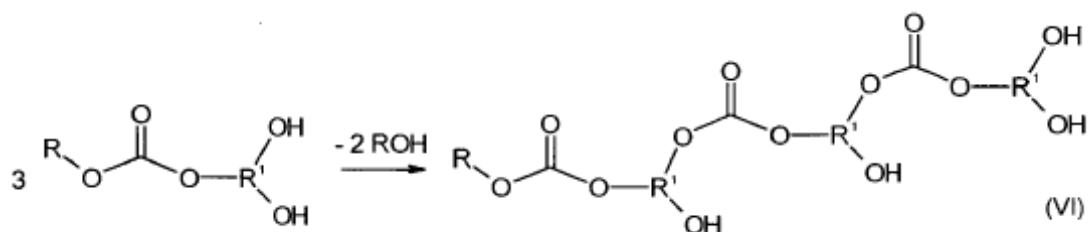
La separación del alcohol o fenol puede favorecerse también haciendo pasar un flujo de gas (arrastre) esencialmente inerte en las condiciones de reacción, tal como por ejemplo nitrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono o también un gas que contenga oxígeno, tal como por ejemplo aire o aire pobre. En caso de que esté prevista la separación por destilación, se recomienda normalmente usar aquellos carbonatos que en la reacción liberen alcoholes o fenoles ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C a la presión presente. Como alternativa, los alcoholes liberados pueden eliminarse por destilación azeotrópica por medio de un agente de arrastre (por ejemplo tolueno, xileno, clorobenceno, ciclohexano) o aplicando un vacío y favoreciendo con ello la formación del policondensado.

Para la aceleración de la reacción también pueden añadirse catalizadores o mezclas de catalizadores. Son catalizadores adecuados compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, cinc, titanio, zirconio o bismuto, además los llamados catalizadores de cianuro bimetalico (DMC), tal como se describen por ejemplo en el documento DE 10138216 o en el documento DE 10147712. Preferentemente se usan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos. La adición del catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 ppm a 10000 ppm, preferentemente de 100 ppm a 5000 ppm en peso, con respecto a la cantidad del alcohol o la mezcla de alcoholes usada. Eventualmente puede ser necesario disolver previamente el catalizador en pequeñas cantidades de un disolvente adecuado.

Además, también es posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante adición del catalizador adecuado como mediante elección de una temperatura adecuada. Además puede ajustarse el peso molecular promedio del polímero (P) mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de permanencia.

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) que se prepararon a temperatura elevada son a temperatura ambiente habitualmente estables durante un espacio de tiempo más largo, por ejemplo durante al menos 6 semanas, sin mostrar turbiedades, precipitaciones y/o un incremento de la viscosidad. Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con distintas estructuras, que presentan ramificaciones, pero no reticulaciones. Además, los productos de policondensación (P) presentan en el caso ideal o bien un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo como grupo focal y más de dos grupos OH o bien un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo. El número de grupos reactivos resulta, a este respecto, de la naturaleza de los productos de condensación usados (K) y del grado de policondensación.

Por ejemplo, un producto de condensación (K) de acuerdo con la fórmula general (II) puede reaccionar mediante condensación intermolecular triple para obtener dos productos de policondensación (P) distintos que se reproducen en las fórmulas generales (VI) y (VII).



En la fórmula (VI) y (VII), R y R¹ son tal como se han definido anteriormente.

Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen distintas posibilidades. Por ejemplo, la temperatura puede reducirse a un intervalo en el que la reacción se detenga y el producto (K) o el producto de policondensación (P) sea estable en almacenamiento. Este es el caso por regla general por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C, de manera especialmente preferente por debajo de 40 °C y de manera muy especialmente preferente a temperatura ambiente. Además puede desactivarse el catalizador, en el caso de catalizadores básicos por ejemplo mediante adición de un componente ácido, por ejemplo de un ácido de Lewis o de un ácido protónico orgánico o inorgánico. Además es posible detener la reacción mediante dilución con un disolvente enfriado previamente. Esto es en particular preferente cuando la viscosidad de la mezcla de reacción deba adaptarse mediante adición de disolvente.

En otra forma de realización, tan pronto esté presente un producto de policondensación (P), debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K), con el grado de policondensación deseado, puede añadirse al producto (P) para la interrupción de la reacción un producto con grupos reactivos frente al grupo focal de (P). Así, en el caso de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo como grupo focal puede añadirse una mono-, di- o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal puede añadirse al producto (P) por ejemplo un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que contenga grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo con grupos OH.

Mediante el ajuste mencionado anteriormente de las condiciones de reacción y eventualmente mediante la elección del disolvente adecuado, los productos de acuerdo con la invención después de la preparación pueden procesarse posteriormente sin purificación adicional. En caso necesario, la mezcla de reacción puede someterse a una decoloración, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activo u óxidos metálicos, tales como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de por ejemplo el 0,1 - 50 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 - 10 % en peso a temperaturas de por ejemplo 10 °C a 100 °C, preferentemente de 20 °C a 80 °C y de manera especialmente preferente de 30 °C a 60 °C. Eventualmente, la mezcla de reacción también puede filtrarse para la eliminación de precipitaciones eventualmente presentes. En otra forma de realización preferente, el producto se somete a arrastre, es decir se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ello, tras alcanzar el grado de conversión deseado, puede desactivarse opcionalmente el catalizador y los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno o compuestos oligoméricos o cíclicos volátiles, se eliminan por destilación eventualmente con introducción de un gas, preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, eventualmente a presión reducida.

Los policarbonatos hiperramificados que pueden obtenerse tal como se ha descrito anteriormente presentan por regla general una temperatura de transición vítrea inferior a 50 °C, preferentemente inferior a 30 °C y de manera especialmente preferente inferior a 10 °C. El índice de OH asciende en la mayoría de los casos al menos a 30 mg de KOH/g, preferentemente a entre 50 y 250 mg/g. El peso molecular promediado en peso M_w se encuentra en la mayoría de los casos entre 1.000 g/mol y 150.000 g/mol, preferentemente de 1.500 g/mol a 100.000 g/mol, el peso molecular promediado en número M_n entre 500 g/mol y 50.000 g/mol, preferentemente entre 1.000 g/mol y 40.000 g/mol. El policarbonato hiperramificado en la mayoría de los casos no es soluble o dispersable en agua, es decir que no es posible preparar una disolución o dispersión acuosa transparente (es decir sin partículas apreciables a simple vista).

El anfífilo contiene preferentemente un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine y/o con al menos una unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo. De manera especialmente preferente, el anfífilo contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine o con al menos una unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo. De manera muy especialmente preferente, el anfífilo contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine. La proporción molar del carbonato hiperramificado con respecto a la suma del polímero lineal o en forma de peine y de la unidad C₁-C₂₄ funcional se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 100, preferentemente de 1 : 1 a 1 : 50, de manera especialmente preferente de 1 : 1 a 1 : 25.

La composición de acuerdo con la invención contiene en la mayoría de los casos del 0,01 % al 40 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 20 % en peso de anfífilo. El anfífilo es en la mayoría de los casos soluble o dispersable en agua, es decir que es posible preparar una disolución o dispersión acuosa transparente (es decir sin partículas apreciables a simple vista).

El anfífilo contiene en una forma de realización preferente un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine. El enlace se realiza habitualmente por medio de un engarce.

Preferentemente, el polímero lineal es

- a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
- b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base al menos de un monómero polar, etilénicamente insaturado o

- c) un policondensado que contiene polietilenglicol o
- d) un polietilenglicol,

en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato. De manera especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a), b) o c). En otra forma de realización especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a), c) o d). De manera especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a) o c), en particular a).

El polímero lineal puede ser, en una forma de realización, un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado. La masa molar promediada en número M_n se encuentra en la mayoría de los casos por debajo de 100.000 g/mol, preferentemente por debajo de 50.000 g/mol, de manera especialmente preferente por debajo de 20.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente por debajo de 10.000 g/mol y puede determinarse mediante CPG y un patrón adecuado. M_n se encuentra habitualmente por encima de 200 g/mol, preferentemente por encima de 500 g/mol.

Los monómeros polares, etilénicamente insaturados adecuados son monómeros que llevan grupos ionizables o que llevan cargas que contienen un enlace etilénicamente insaturado polimerizable. Son ejemplos de grupos ionizables o que llevan carga ácido carboxílico, ácido sulfónico, polietilenglicol, alcohol, nitrilo, amida, amina, dialquilamina. Son ejemplos de monómeros polares, etilénicamente insaturados vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, un (met)acrilato que contiene ácido sulfónico (tal como ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico), un (met)acrilato con funcionalidad amino (tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo), ésteres de ácido (met)acrílico de un derivado de polietilenglicol (tales como (met)acrilato de monometiléter de polietilenglicol), ácido itacónico, anhídrido del ácido maleico, (met)acrilato de alquilo C_1 - C_{20} sustituido con grupos OH (tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo), (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, N-metilol(met)-acrilamida. Son monómeros polares, etilénicamente insaturados preferentes vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de monometiléter de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol. La expresión "(met)acrilo" significa "acrilo" o "metacrilo".

Son ejemplos de homopolímeros lineales que contienen un monómero polar, etilénicamente insaturado homopolímeros de los monómeros polares, etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, preferentemente de vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de monometiléter de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol.

Son ejemplos de copolímeros estadísticos que contienen un monómero polar, etilénicamente insaturado copolímeros de los monómeros polares, etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, preferentemente de vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de monometiléter de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol. Como monómero adicional, el copolímero estadístico puede contener: ésteres del ácido acrílico con alcanos C_1 - C_{10} tales como acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo, los ésteres del ácido metacrilo con alcanos C_1 - C_{10} tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo y metacrilato de n-hexilo, N-(alquil C_2 - C_{10})amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico así como las N-(alquil C_1 - C_2)-N-(alquil C_2 - C_{10})amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-butilacrilamida, N-metil-N-propilacrilamida, N-(n-hexil)acrilamida, N-(n-octil)acrilamida y las correspondientes metacrilamidas, monómeros vinilaromáticos tales como estireno, metilestireno, viniltolueno, olefinas con 2 a 10 átomos de C, preferentemente α -olefinas con 3 a 10 átomos de C tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, nonanoato de vinilo, decanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, olefinas halogenadas tales como cloruro de vinilo, ésteres alquílicos C_{11} - C_{20} de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con preferentemente de 3 a 6 átomos de C, por ejemplo acrilatos de alquilo C_{11} - C_{20} y metacrilatos de alquilo C_{11} - C_{20} tales como acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de isotridecilo, metacrilato de isotridecilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, ésteres dialquílicos C_1 - C_{20} de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con preferentemente de 4 a 8 átomos de C, por ejemplo éster dialquílico C_1 - C_{20} del ácido fumárico y del ácido maleico tales como fumarato de di-metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dibutilo y maleato de dibutilo, ésteres glicídicos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Son monómeros adicionales preferentes los ésteres con alcanos C_1 - C_{10} del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

El polímero lineal puede ser, en otra forma de realización, un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado. La masa molar M_n se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo de 200-10.000 g/mol, preferentemente entre 300 g/mol y 2000 g/mol, y puede determinarse mediante CPG. El polímero de bloque puede ser del tipo A-B o A-B-A, preferentemente A-B. Se conoce generalmente la preparación de polímeros de bloque de estos tipos. Ciertos monómeros polares, etilénicamente insaturados adecuados y preferentes son tal como se han mencionado anteriormente. Los ejemplos de un bloque de polietilenglicol son polietilenglicol o monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 g/mol a 10000 g/mol. Los ejemplos de un bloque de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado son polivinilpirrolidona o poli(ácido (met)acrílico) o (met)acrilato de monometiléter de polietilenglicol. El

respectivamente otro bloque puede estar constituido por bloques poliméricos del estado de la técnica. Preferentemente, el otro bloque es no polar, por ejemplo está constituido por caprolactona o óxido de propileno. En otra forma de realización, el otro bloque contiene poliéster (por ejemplo a base de un ácido dicarboxílico y un diol), poliamida (por ejemplo a base de un ácido dicarboxílico y una diamina), policarbonato, poliuretano o poliurea. Ciertos polímeros de bloque preferentes son bloque de policaprolactona de polietilenglicol y bloque de policaprolactona y monometiléter de polietilenglicol y bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol.

El polímero lineal puede ser, en otra forma de realización, un policondensado que contiene polietilenglicol. El término policondensado incluye en el sentido de la presente invención también productos de poliadición. Son ejemplos de polietilenglicol polietilenglicol o monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 g/mol a 10.000 g/mol. Son ejemplos de policondensados poliéteres, poliamidas, poliimidas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliureas, preferentemente poliéteres y poliésteres. El policondensado preferente es un poliéter a base de óxido de alquileo C_3 - C_{24} , especialmente óxido de propileno, y un poliéster a base de compuestos de ácido hidroxycarboxílico, compuestos de dialcohol o compuestos de diácido, especialmente compuestos de ácido hidroxycarboxílico. Son compuestos de ácido hidroxycarboxílico preferentes lactonas, en particular alquil(C_4 a C_{18})lactonas, de manera muy especialmente preferente ϵ -capro-lactona.

El polímero lineal puede ser, en otra forma de realización, un polietilenglicol, estando enlazado el polietilenglicol a través de un engarce con el policarbonato. Preferentemente, el engarce es un poliisocianato. Son ejemplos de polietilenglicol polietilenglicol o monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente 300-2000 g/mol. Preferentemente, en caso del polietilenglicol se trata de un monoalquil(C_1 - C_{18})éter de polietilenglicol, en particular de un monometiléter de polietilenglicol.

Por polímeros en forma de peine se entiende en este caso polímeros en peine que contienen habitualmente en una cadena principal lineal en distancias más o menos regulares cadenas laterales más largas, casi de igual longitud entre sí, preferentemente cadenas laterales alifáticas. La masa molar M_n se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo de 500 g/mol a 100000 g/mol y puede determinarse mediante CPG. El polímero en forma de peine contiene preferentemente mono(met)acrilato de polialquilenglicol o alcóxido de alcohol alílico (tal como aliléter de polietilenglicol) en forma polimerizada, preferentemente (met)acrilato de monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de 100 g/mol a 5000 g/mol. De manera especialmente preferente, el polímero en peine contiene acrilato de monometiléter de polietilenglicol o metacrilato de monometiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de respectivamente 100 g/mol a 3000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 1500 g/mol. El polímero en peine puede contener adicionalmente a mono(met)acrilato de polialquilenglicol o alcóxidos de alcohol alílico cualquier monómero etilénicamente insaturado copolimerizable. Son monómeros adicionales preferentes monómeros no polares y/o monómeros polares, etilénicamente insaturados mencionados anteriormente. Los monómeros no polares preferentes son (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_{20} o compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C. Los ejemplos comprenden (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo o (met)acrilato de 4-t-butil-ciclohexilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en consideración, por ejemplo, viniltolueno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno o estireno. Los monómeros adicionales preferentes son (met)acrilato de metilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, estireno, vinilpirrolidona o sus mezclas.

El polímero lineal o en forma de peine puede prepararse según procedimientos conocidos en general (por ejemplo por los documentos US 5.556.918 y EP-A 742 238). En una forma de realización, el polímero lineal que es un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado, el polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base al menos de un monómero polar, etilénicamente insaturado, así como el polímero en peine se prepara mediante polimerización en disolución iniciada por radicales de los monómeros en presencia de un iniciador y eventualmente de un regulador. A este respecto se usa preferentemente un iniciador que en la disgregación forma un radical de hidroxilo (radical OH) y/o un regulador que contiene un grupo OH o un grupo NH_2 . Estos grupos OH o NH_2 pueden usarse posteriormente como grupo reactivo con el engarce.

Son iniciadores adecuados hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de tetrahydrofurano, hidroperóxido de cumol o 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida). Son reguladores adecuados aminoalcoholes, aminofenoles y en particular tioalcanoles tales como 3-hidroxipropanotiol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, éster del ácido 2-hidroxietil-3-mercaptopropiónico y sobre todo 2-hidroxietanotiol (mercaptotetanol). Siempre que se use un regulador de este tipo puede realizarse la polimerización también en presencia de un iniciador convencional, por ejemplo de un iniciador azoico convencional o de un peróxido orgánico tal como azobis(isobutironitrilo), peróxido de di-(terc-butilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dibenzoilo, éster terc-butilico del ácido peracético o éster terc-butilico del ácido 2-metilperpropiónico. Siempre que se realice la polimerización en presencia de uno de los reguladores mencionados anteriormente, se usa el regulador por regla general en una cantidad del 0,1 % al 12 % en peso, con frecuencia del 0,2 % al 8 % en peso y en particular del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros. Los iniciadores se usan por regla general en una cantidad del 0,05 % al 5 % en peso, con frecuencia del 0,1 % al 4 % en peso y de manera especialmente preferente en una cantidad del 0,2 % al 3 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Para otros detalles se remite en particular a la página 3 del documento EP 742 238, a cuya divulgación se hace referencia.

El policarbonato hiperramificado que está enlazado con la unidad C₁-C₂₄ funcional puede obtenerse habitualmente, preferentemente se obtiene mediante reacción del policarbonato hiperramificado con un reactivo de funcionalización que comprende la unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo y el grupo de enlace y opcionalmente con un engarce.

- 5 Son reactivos de funcionalización adecuados para el enlace directo covalente sin engarce anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, tales como anhídrido del ácido succínico o anhídrido del ácido ftálico, en particular anhídrido del ácido succínico. Normalmente se hacen reaccionar los anhídridos con el policarbonato hiperramificado con temperaturas elevadas, en la mayoría de los casos a 80 °C a 200 °C. La reacción puede realizarse con o sin adición de disolventes. Una purificación posterior no es necesaria normalmente.
- 10 Son reactivos de funcionalización adecuados para el enlace covalente por medio de engarces ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos, hidroxisulfatos, ácidos aminosulfónicos o aminosulfatos, hidroxiaminas (tales como dietanolamina), poliaminas (por ejemplo dietilentetramina) o polioles (por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol). Los engarces preferentes para ello son poliisocianatos descritos a continuación, preferentemente diisocianatos, de manera especialmente preferente diisocianatos alifáticos (tales como hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato).
- 15

El enlace de los polímeros lineales o en forma de peine con el policarbonato hiperramificado se consigue preferentemente con ayuda de un engarce. En la mayoría de los casos se une covalentemente a este respecto en primer lugar el engarce con el polímero lineal o en forma de peine para acoplar posteriormente el polímero que contiene engarce al policarbonato hiperramificado. Para que pueda prepararse el polímero que contiene el engarce, el polímero de partida contiene en la mayoría de los casos un grupo que puede reaccionar con el engarce (grupo reactivo con el engarce). El número promedio de los grupos reactivos con el engarce asciende por regla general a no más de dos y se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,3 a 1,8, en particular en el intervalo de 0,5 a 1,5 y especialmente en el intervalo de 0,6 a 1,4 por molécula de polímero. El grupo reactivo con el engarce puede estar dispuesto en la cadena polimérica o se encuentra preferentemente en el extremo de la cadena polimérica.

20

25 En el caso de un polímero lineal que es un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado, un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base al menos de un monómero polar, etilénicamente insaturado, o de un polímero en peine, el grupo reactivo con el engarce puede introducirse tal como se ha descrito anteriormente a través de un iniciador y/o regulador adecuado. Como alternativa puede introducirse de manera dirigida en el extremo de la cadena el grupo reactivo con el engarce por medio de una reacción por radicales controlada según el estado de la técnica (tal como *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization* (RAFT) o *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP)). Igualmente es posible que se use un grupo funcional en la cadena polimérica como grupo reactivo con el engarce, por ejemplo uno de eventualmente varios grupos OH de un (met)acrilato de hidroxietilo polimerizado.

30

35 En el caso de un policondensado que contiene polietilenglicol puede generarse un grupo reactivo con el engarce en el extremo de la cadena del policondensado mediante una estequiometría adecuada y uso de un monómero monofuncional. Preferentemente se genera el grupo reactivo con el engarce mediante polimerización con apertura de anillo de una lactona, de modo que se produce de manera exacta un grupo hidroxilo funcional en el extremo de cadena.

40 En el caso de un polietilenglicol puede usarse como grupo reactivo con el engarce un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena. Se prefieren monoalquiléteres de polietilenglicol que tienen de manera exacta un grupo reactivo con el engarce en el extremo de la cadena.

Generalmente se tienen en consideración como engarce poliisocianatos con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5, en particular de 1,5 a 4,5 y especialmente de 1,8 a 3,5, que comprenden di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como los isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Preferentemente, los poliisocianatos presentan en promedio de 1,8 a 3,5 grupos isocianato por molécula. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son diisocianatos aromáticos tales como toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato, mezclas que pueden obtenerse comercialmente de toluen-2,4- y -2,6-diisocianato (TDI), n-fenilendiisocianato, 3,3'-difenil-4,4'-bifenilendiisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-bifenilendiisocianato, cumen-2,4-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, p-xililendiisocianato, p-fenilendiisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilendiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilendiisocianato, 2,4-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 2,4-diisocianatodifeniléter, diisocianatos alifáticos tales como etilendiisocianato, etilidendiisocianato, propilen-1,2-diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato y diisocianatos cicloalifáticos, tales como isoforondiisocianato (IPDI), ciclohexilen-1,2-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato y bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano. Entre los poliisocianatos se prefieren aquellos cuyos grupos isocianato se diferencian en su reactividad, tales como toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato, 4'-difenilmetandiisocianato, cis- y trans-isoforondiisocianato o mezclas de estos compuestos.

45

50

55

La reacción con el poliisocianato se realiza en masa fundida o en un disolvente orgánico, preferentemente en un disolvente orgánico aprótico-polar o mezclas de tales disolventes. Ciertos ejemplos son cetonas (por ejemplo acetona), acetato de butilo, tetrahidrofurano (THF), xileno, clorobenceno, dimetilsulfóxido (DMSO) o dimetilformamida (DMF). Los disolventes preferentes son acetato de butilo, xileno y acetona. La reacción se realiza habitualmente a temperaturas elevadas, dependiendo la temperatura también de la temperatura de ebullición del disolvente seleccionado. La reacción del poliisocianato con el primer componente puede realizarse a de 20 °C a 80 °C, en caso deseado sin embargo también hasta 100 °C. La reacción del otro grupo isocianato puede realizarse a temperaturas de 50 °C a 100 °C.

La reacción puede realizarse de manera equimolar, lo que significa que la proporción de cantidades se selecciona de modo que por mol de grupo hidroxilo que va a reaccionar del reactivo de funcionalización o del polímero lineal o del polímero a modo de peine se usa 1 mol de diisocianato. Preferentemente se trabaja con ligero exceso (por ejemplo del 0 % al 15 % en mol) de los grupos hidroxilo para reducir la cantidad de diisocianato que no ha reaccionado. Si el copolímero radical está funcionalizado con OH a través de un iniciador o regulador se hace reaccionar el diisocianato de manera equimolar o en ligero defecto con respecto a los grupos OH introducidos a través del mismo. En el caso de diisocianatos simétricos (tales como HDI) puede recomendarse también usar un exceso de diisocianato y eliminar por destilación el exceso posteriormente.

Preferentemente se realiza la reacción en presencia de un catalizador. Como catalizadores son adecuados por ejemplo aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, tri-n-propilamina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina y diazabicyclooctano (DABCO), carboxilatos de cinc, carboxilatos de bismuto, alcoholatos de titanio, compuestos de organoestaño, en particular sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos alifáticos tales como dilaurato de dibutilestaño y dioctoato de dibutilestaño, dialcanoatos estaño (II) tales como dioctoato de estaño, así como sales de cesio tales como acetato de cesio. En una forma de realización son especialmente adecuados carboxilatos de cinc, carboxilatos de bismuto, alcoholatos de titanio, siendo los carboxilatos preferentemente carboxilatos C₁-C₂₀ (tales como formiato, acetato, propionato, hexanoato, octanoato o neodecanoato). El catalizador puede usarse en cantidades de 50 ppm a 50.000 ppm, preferentemente de 100 ppm a 5.000 ppm, con respecto al sólido total.

La reacción se realiza habitualmente a temperaturas elevadas en el intervalo de 40 °C a 120 °C. Qué temperatura se selecciona en particular depende del tipo del disolvente orgánico usado. El disolvente puede eliminarse a continuación mediante destilación.

Habitualmente se realiza la reacción de modo que se hace reaccionar en primer lugar el componente que debe funcionalizarse con grupos isocianato (por ejemplo el polímero lineal o en forma de peine o la unidad C₁-C₂₄ funcional) con el diisocianato en presencia del catalizador y de un disolvente hasta que el valor de isocianato en la mezcla de reacción haya disminuido hasta la mitad. Con el uso de un ligero exceso de grupos hidroxilo se hace reaccionar hasta que el valor final teórico corresponda a la conversión completa de los grupos hidroxilo. Esto puede determinarse de manera conocida por ejemplo mediante titulación. Después se realiza entonces la adición del otro componente (por ejemplo policarbonato hiperramificado). La proporción molar del policarbonato hiperramificado con respecto al polímero lineal, polímero en forma de peine o con respecto a la unidad C₁-C₂₄ funcional se encuentra a este respecto a de 1 : 1 a 1 : 25, preferentemente a de 1 : 2 a 1 : 15. La reacción se continúa hasta que el valor de isocianato haya disminuido hasta cero.

La composición de acuerdo con la invención puede obtenerse poniendo en contacto el anfífilo y el principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l, conteniendo el anfífilo un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine o al menos una unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo. Los componentes pueden ponerse en contacto mediante procedimiento generalmente conocidos, tales como mezclado, emulsión o suspensión.

La proporción en peso de principio activo con respecto al anfífilo se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo de 100 : 1 a 1 : 100, preferentemente de 10 : 1 a 1 : 50, de manera especialmente preferente de 2 : 1 a 1 : 25. El principio activo puede encontrarse en forma disuelta o en forma sólida, particulada. Las partículas de principio activo pueden ser cristalinas o amorfas. El tamaño de partícula puede ascender a de 1 nm a 10 µm. La composición puede ser una disolución, emulsión, suspensión o suspoemulsión del principio activo. La composición de acuerdo con la invención es preferentemente una composición acuosa. Preferentemente, ésta contiene al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso y en particular al menos el 80 % en peso de agua. Habitualmente, la composición contiene como máximo el 99 % en peso de agua.

La composición de acuerdo con la invención puede contener coadyuvantes de formulación, dependiendo la elección de los coadyuvantes habitualmente de la forma de aplicación concreta o del principio activo. Son ejemplos de coadyuvantes de formulación adecuados disolventes, vehículos sólidos, sustancias con actividad superficial (como tensioactivos, coloides protectores, agentes humectantes y adhesivos), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, anticongelantes, antiespumantes, eventualmente colorantes y adhesivos (por ejemplo para el tratamiento de semillas).

Como sustancias con actividad superficial (adyuvantes, agentes humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsionantes) se consideran las sales alcalinas, alcalinotérricas, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por

ejemplo de ácido ligninsulfónico (tipos de Borresperse[®], Borregaard, Noruega), fenolsulfónico, naftalensulfónico (tipos de Morwet[®], Akzo Nobel, EE.UU.) y dibutilnaftalensulfónico (tipos de Nekal[®], BASF, Alemania), así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, de lauriléter y de alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados así como de glicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléteres, isoctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, alquilfenil-, tributilfenilpoliglicoléteres, alquilarilpolieteralcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso y óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno o polioxipropilenaalquiléter, acetato de poliglicoléter de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, lejas ligninsulfíticas residuales así como proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo metilcelulosa), almidones modificados hidrófobamente, poli(alcohol vinílico) (tipos de Mowiol[®], Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos de Sokalan[®], BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos de Lupamin[®], BASF, Alemania), polietilenimina (tipos de Lupasol[®], BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

Como tensioactivos se consideran en particular tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque y polielectrolitos. Los tensioactivos aniónicos adecuados son sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos o carboxilatos. Son ejemplos de sulfonatos alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, alfa-olefinsulfonatos, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Son ejemplos de sulfatos sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Los ejemplos de fosfatos son fosfatoésteres. Son ejemplos de carboxilatos alquilcarboxilatos y alcohol- o alquilfenoletoxilatos carboxilados.

Son tensioactivos no iónicos adecuados alcoxilatos, amidas de ácido graso N-alquiladas, óxidos de amina, tensioactivos a base de ésteres o azúcares. Son ejemplos de alcoxilatos compuestos como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que han sido alcoxilados. Para la alcoxilación puede usarse óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente óxido de etileno. Son ejemplos de amidas de ácidos grasos N-alquiladas glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Son ejemplos de ésteres ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerina o monoglicéridos. Son ejemplos de tensioactivos a base de azúcares sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y glucosa o alquilpoliglucósidos. Son tensioactivos catiónicos adecuados tensioactivos cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Son tensioactivos anfóteros adecuados alquilbetaínas e imidazolininas. Son polímeros de bloque adecuados polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) o del tipo A-B-C que comprenden alcanol, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). Son polielectrolitos adecuados poliácidos o polibases. Son ejemplos de poliácidos sales alcalinas de poli(ácido acrílico). Son ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender elevadas cantidades de sustancias con actividad superficial y tensioactivos. Ésta puede comprender del 0,1 % al 40 % en peso, preferentemente del 1 % al 30 % y en particular del 2 % al 20 % en peso de cantidad total de sustancias con actividad superficial y tensioactivos, con respecto a la cantidad total de la composición.

Son ejemplos de adyuvantes polisiloxanos modificados orgánicamente, como Break ThruS 240[®], alcoholalcoxilatos, como Atplus[®]245, Atplus[®]MBA 1303, Plurafac[®]LF y Lutensol[®] ON; polímeros de bloque de OE-OP, por ejemplo Pluronic[®] RPE 2035 y Genapol[®] B; alcoholetoxilatos, por ejemplo Lutensol[®] XP 80; y diocilsulfosuccinato de sodio, por ejemplo Leophen[®] RA. Son ejemplos de espesantes (es decir compuestos que confieren a la composición un comportamiento de flujo modificado, es decir elevada viscosidad en reposo y baja viscosidad en movimiento) polisacáridos así como minerales laminares orgánicos e inorgánicos tales como goma xantana (Kelzan[®], CP Kelco), Rhodopol[®] 23 (Rhodia) o Veegum[®] (R.T. Vanderbilt) o Attactay[®] (Engelhard Corp.).

En una forma de realización preferente, el principio activo es un pesticida y las composiciones de acuerdo con la invención se encuentran en forma de una formulación agroquímica. Las formulaciones agroquímicas adecuadas son concentrados solubles en agua (SL, LS), concentrados redispersables (DC), concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW, EO, ES, ME), suspensiones (SC, OD, FS) o suspoeulsiones (SE). Preferentemente, la composición se encuentra en forma de un concentrado emulsionable (EC), un concentrado de suspensión (SC), un concentrado soluble en agua (SL), una disolución para tratamiento de semillas (LS) o un concentrado redispersable (DC).

La formulación agroquímica se diluye en la mayoría de los casos antes de la aplicación para preparar la denominada mezcla de tanque. Para la dilución se consideran fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, como queroseno o gasóleo, además aceites de alquitrán de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o agua. Preferentemente se usa agua. Es también posible añadir primero el anfililo a la mezcla de tanque. En esta forma de realización, la composición de acuerdo con la invención se encuentra en forma de una mezcla de tanque.

- La composición diluida se aplica habitualmente mediante pulverización o nebulización. A la mezcla de tanque pueden añadirse aceites de distinto tipo, agentes humectantes, adyuvantes, herbicidas, bactericidas, fungicidas inmediatamente antes de la aplicación (mezcla de tanque). Estos agentes pueden añadirse a las composiciones de acuerdo con la invención en la proporción en peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1. La concentración de pesticida en la mezcla de tanque puede variarse en amplios intervalos. En general se encuentran entre el 0,0001 % y el 10 %, preferentemente entre el 0,01 % y el 1 %. Las cantidades de aplicación se encuentran en la aplicación en la protección de plantas según el tipo del efecto deseado entre 0,01 kg y 2,0 kg de principio activo por ha.
- El uso de las formulaciones agroquímicas es posible para combatir hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o infestación de insectos o ácaros no deseada y/o para regular el crecimiento de plantas, dejando actuar la composición sobre las respectivas plagas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la respectiva plaga, el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.
- Además es posible el uso de las formulaciones agroquímicas para combatir la infestación de insectos o ácaros no deseada sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para combatir el crecimiento de plantas no deseado, tratando semillas de plantas útiles con la composición.
- La presente invención se refiere también a material de reproducción vegetal que contiene el anfitrión. Además es posible el uso de las formulaciones agroquímicas para combatir la infestación de insectos o ácaros no deseada sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para combatir el crecimiento de plantas no deseado, tratándose materiales de reproducción vegetales de plantas útiles con el anfitrión de acuerdo con la invención.
- Los materiales de reproducción vegetales pueden tratarse de manera preventiva junto con o ya antes de la siembra o junto con o ya antes del trasplante con el anfitrión como tal o con una composición que contiene al menos un anfitrión. Para el tratamiento de materiales de reproducción vegetales, en particular semilla, se usan habitualmente concentrados solubles en agua (LS), suspensiones (FS), polvos (DS), polvos dispersables en agua y solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y geles (GF). Estas composiciones pueden aplicarse sobre los materiales de reproducción, en particular semilla, de manera no diluida o preferentemente de manera diluida. Según esto puede diluirse la correspondiente composición de 2 a 10 veces, de modo que en las composiciones que van a usarse para el tratamiento de semillas está presente del 0,01 % al 60 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 40 en peso de principio activo. La aplicación puede realizarse antes o durante la siembra.
- El experto conoce el tratamiento de material de reproducción vegetal, en particular el tratamiento de semilla, y se realiza mediante espolvoreo, revestimiento, peletización, inmersión o impregnación del material de reproducción vegetal, realizándose el tratamiento preferentemente mediante peletización, revestimiento y espolvoreo o mediante tratamiento de surcos, de modo que por ejemplo se impide una germinación anticipada de la semilla. El tratamiento con el anfitrión puede comprender opcionalmente un tratamiento con un pesticida, teniendo lugar el tratamiento con el pesticida al mismo tiempo, antes o tras el tratamiento con el anfitrión.
- Para el tratamiento de semillas se usan preferentemente suspensiones. Habitualmente, tales composiciones contienen de 1 g/l a 800 g/l de principio activo, de 1 g/l a 200 g/l de tensioactivos, de 0 g/l a 200 g/l anticongelantes, de 0 g/l a 400 g/l de aglutinantes, de 0 g/l a 200 g/l de colorantes y disolventes, preferentemente agua. En el tratamiento de materiales de reproducción vegetales, por ejemplo semilla, se usan en general cantidades de principio activo de 0,1 g/100 kg a 1.000 g/100 kg de material de reproducción o semilla, preferentemente de 1 g/100 kg a 1.000 g/100 kg, de manera especialmente preferente de 1 g/100 kg a 100 g/100 kg, en particular de 5 g/100 kg a 100 g/100 kg.
- Es posible una aplicación simultánea conjunta o separada del anfitrión con al menos un pesticida. La aplicación conjunta en el sentido de esta solicitud significa que el al menos un anfitrión y el al menos un pesticida se encuentran al mismo tiempo en el sitio de acción (por ejemplo los hongos perjudiciales para plantas que van a combatirse y su hábitat tal como plantas, materiales de reproducción vegetales, en particular semilla, suelos, materiales o espacios infestados así como las plantas, materiales de reproducción vegetales, en particular semilla, suelos, materiales o espacios que van a protegerse frente a la infestación de hongos) en una cantidad suficiente. Esto puede conseguirse debido a que se esparce al mismo tiempo el anfitrión y al menos un pesticida conjuntamente en una preparación de principios activos común o en al menos dos preparaciones de principios activos separadas o aplicándose las sustancias sucesivamente en el sitio de acción, seleccionándose el intervalo temporal de las aplicaciones individuales de modo que la sustancia esparcida en primer lugar se encuentre en el momento de la aplicación del/de los otro/otros principio activos/principios activos en cantidad suficiente en el sitio de acción. La sucesión temporal del esparcimiento de las sustancias es de importancia subordinada.
- La invención se refiere también a un anfitrión que contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine, en el que el polímero lineal es
- a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
 - b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar,

- etilénicamente insaturado,
- c) un policondensado que contiene polietilenglicol o
- d) un polietilenglicol,

en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato, en el que el engarce es un poliisocianato con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5 y está seleccionado de di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y en el que el policarbonato contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presentan al menos tres grupos OH y óxido de alquileño C₃-C₂₄.

- 10 Los polímeros lineales o en forma de peine adecuados y preferentes son tal como se han descrito anteriormente. De manera especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a), b) o c). En otra forma de realización especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a), c) o d). De manera muy especialmente preferente, el polímero lineal es uno de los polímeros mencionados anteriormente a) o c). De manera especialmente preferente, el polímero en forma de peine contiene
- 15 mono(met)acrilato de polietilenglicol en forma polimerizada. El engarce preferente es un poliisocianato.

El policarbonato hiperramificado puede obtenerse habitualmente mediante

- a) preparación de un producto de condensación (K) mediante reacción de un carbonato orgánico (A) o de un derivado de fosgeno con un alcohol (B1) que presenta al menos tres grupos hidroxilo y
- 20 b) reacción intermolecular de K para dar el policarbonato hiperramificado, seleccionándose la proporción de cantidad de grupos OH con respecto a los grupos carbonato o fosgeno de modo que K presente en promedio o bien i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo. Otras formas de realización preferentes del policarbonato hiperramificado se han descrito anteriormente.

- 25 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación del anfífilo de acuerdo con la invención haciendo reaccionar el policarbonato, el polímero lineal o en forma de peine y un engarce. Los engarces y condiciones de reacción preferentes son tal como se han descrito anteriormente. Preferentemente, el anfífilo puede obtenerse mediante

- a) facilitación del policarbonato hiperramificado y del polímero lineal o en forma de peine y a continuación
- b) enlace de los componentes con el engarce.

- 30 De manera especialmente preferente se obtiene el anfífilo de este modo. El engarce es preferentemente un diisocianato.

En otra forma de realización, la invención se refiere a un uso de un anfífilo en composiciones que contienen un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l, conteniendo el anfífilo un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine, en el que el polímero lineal es

- a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
- b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado,
- c) un policondensado que contiene polietilenglicol o
- 40 d) un polietilenglicol,

en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato, siendo el engarce un poliisocianato con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5 y está seleccionado de di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y

- 45 en el que el policarbonato contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presentan al menos tres grupos OH y óxido de alquileño C₃-C₂₄.

Son principios activos preferentes principios activos agroquímicos, principios activos cosméticos, principios activos farmacéuticos o suplementos dietéticos (tales como vitaminas y carotenoides), en particular principios activos agroquímicos.

- 50 Son ventajas de la presente invención que puede llevarse a disolución una alta concentración de principio activo, que la preparación del anfífilo a partir de polímeros previamente preparados es posible de manera muy sencilla y a escala industrial por medio de un engarce, que los polímeros lineales o en forma de peine (en particular los copolímeros estadísticos y los homopolímeros polares así como polietilenglicol) son muy fácilmente accesibles e incluso pueden optimizarse con respecto a determinados anfífilos, que el propio anfífilo es soluble en agua o dispersable en agua o que es menos sensible frente a la hidrólisis que muchos poliésteres. Otra ventaja es que
- 55 mediante el uso preferente de un poliisocianato como engarce se producen a partir de la reacción de grupos

isocianato enlaces de uretano o urea adicionales, de manera que aumenta la proporción hidrófoba del anfitrión. Debido a ello, los anfitriones de acuerdo con la invención muestran en comparación con otros policarbonatos modificados, hiperramificados otra vez propiedades de solubilización claramente mejoradas.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

5 Ejemplos

TMP x 5,2 OP: producto de reacción de trimetilolpropano con 5,2 exceso molar de óxido de propileno (OP).

TMP x 15,7 OP: producto de reacción de trimetilolpropano con 15,7 exceso molar de óxido de propileno.

Gly x 5,7 OP: producto de reacción de glicerina con 5,7 exceso molar de OP.

PE x 5,0 OE: producto de reacción de pentaeritritol con 5,0 exceso molar de óxido de etileno

10 DBTL: dilaurato de dibutilestano

IPDI: isoforondiisocianato

AIBN: azo-bis-(isobutironitrilo)

PEGMEMA 475: metacrilato de monometiléter de polietilenglicol (M = 475 g/mol)

15 Los polímeros hiperramificados se analizaron por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó dimetilacetamida, como patrón para la determinación del peso molecular se usó poli(metacrilato de metilo) (PMMA). La determinación del índice de OH se realizó según la norma DIN 53240, parte 2. Las masas molares de los polímeros lineales-dendríticos se determinaron computacionalmente a partir del peso molecular promediado en número del núcleo hiperramificado subyacente, su índice de OH y el grado de funcionalización seleccionado (proporción estequiométrica de grupos NCO de los polímeros lineales funcionales / grupos OH disponibles de la molécula de núcleo) (suposición de una reacción de adición cuantitativa de los grupos reactivos con el engarce al engarce).

Ejemplo de síntesis 1: Policarbonato hiperramificado con grupos ácido carboxílico terminales (A.1)

25 Se dispusieron 3010 g del alcohol trifuncional TMP x 5,2 OP, 1075 g de carbonato de dietilo así como 0,5 g de catalizador KOH. La mezcla de reacción se calentó hasta ebullición y se agitó hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción mediante el enfriamiento por evaporación del etanol liberado disminuyó hasta una temperatura constante (aproximadamente 126 °C). Entonces se separó por destilación el etanol y la temperatura de la mezcla de reacción se elevó lentamente hasta 190 °C. El etanol se recogió en un matraz redondo refrigerado, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así con respecto a la conversión total teóricamente posible. Tras alcanzar una conversión del 85 % se llevó la reacción mediante adición de ácido fosfórico al 85 % a un valor de pH de 7. A continuación se eliminaron a 130 °C y una presión de 10 kPa durante 30 min los componentes volátiles que quedaban y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

35 Del producto así obtenido se mezclaron 258 g con 78 g de anhídrido del ácido succínico y se calentaron hasta 130 °C. Tras 140 min se enfrió y el anhídrido del ácido succínico sublimado en el refrigerante de reflujo se recondujo de nuevo a la reacción mediante adición de 46 g de acetona. Con la separación por destilación de la acetona se calentó la mezcla de reacción durante 1 h de nuevo hasta 130 °C y se mantuvo durante otros 30 min a esta temperatura. Entonces se enfrió hasta temperatura ambiente.

40 El polímero A.1 (Mn = 3100 g/mol; Mw = 61700 g/mol; índice de OH: 37 mg de KOH/g de polímero; índice de acidez: 135 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso, que tras la neutralización del 75 % de los grupos ácido carboxílico terminales con trietanolamina era muy soluble en agua. El polímero A.1 se usó en esta forma parcialmente neutralizada para los otros ensayos.

Ejemplo de síntesis 2: Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos hidroxilo terminales (A.2)

45 Se dispusieron 2298 g de TMP x 15,7 OP, 284 g de carbonato de dietilo así como 2 g de catalizador DBTL y se calentaron hasta ebullición. La mezcla de reacción que ebullicía se agitó (aproximadamente durante 14 h) hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción mediante el enfriamiento por evaporación del etanol liberado disminuyó hasta una temperatura constante de aproximadamente 143 °C. Entonces se sustituyó el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se separó por destilación el etanol que se produjo en la reacción, elevándose la temperatura de la mezcla de reacción hasta 230 °C. El etanol se recogió en un matraz redondo refrigerado, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así con respecto a la conversión total teóricamente posible. Tras alcanzar una conversión del 89 % se condujo a una temperatura de 160 °C durante 1 h nitrógeno seco por la mezcla de reacción, para eliminar cantidades residuales aún presentes de monómeros. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

El polímero A.2 (Mn = 2400 g/mol; Mw = 4600 g/mol; índice de OH: 87 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso, que no era soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 3: Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos hidroxilo terminales con A.3

55 Se hicieron reaccionar 1149 g del alcohol trifuncional TMP x 15,7 OP, 144 g de carbonato de dietilo así como 1 g de

catalizador DBTL tal como en el ejemplo de síntesis 2. El polímero A.3 ($M_n = 4200$ g/mol; $M_w = 14500$ g/mol; índice de OH: 85 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que no era soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 4: Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos hidroxilo terminales (A.4)

- 5 Se dispusieron 2000 g del alcohol trifuncional Gly x 5,7 OP, 562 g de carbonato de dietilo así como 0,4 g de catalizador KOH y se calentaron hasta ebullición hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción mediante el enfriamiento por evaporación del etanol liberado disminuyó hasta una temperatura constante de aproximadamente 113 °C. Entonces se sustituyó el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se separó por destilación el etanol que se produjo en la reacción, elevándose la temperatura de la mezcla de reacción hasta 200 °C. Se recogió etanol en un matraz redondo refrigerado, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así con respecto a la conversión total teóricamente posible. Tras alcanzar una conversión del 80 % se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se ajustó mediante adición de 0,45 g de ácido fosfórico al 85 % a un valor de pH de 7. A continuación se calentó la mezcla de reacción de nuevo hasta 200 °C y a esta temperatura se hizo pasar nitrógeno seco durante un espacio de tiempo de 3,5 h para eliminar cantidades residuales de monómeros aún presentes. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

El polímero A.4 ($M_n = 1700$ g/mol; $M_w = 3300$ g/mol; índice de OH: 206 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que no era soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 5: Núcleo de policarbonato hiperramificado A.2 funcionalizado con cadenas de PEG (grado de funcionalización del 100 %, A.5)

- 20 Etapa 1 (A.5a): se dispusieron 123,5 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y a vacío a 80 °C se liberaron de restos de agua. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo nitrógeno y se disolvió el polímero en 123,5 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 50,0 g de isoforondiisocianato y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Mediante adición de 19 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de 3,5 h a 50 °C hasta obtener un contenido en NCO del 2,87 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.5a se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 2.
- 25 Etapa 2 (A.5): se dispusieron 30,1 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.2 y bajo nitrógeno se mezclaron con 71,0 g de la mezcla de reacción A.5a. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 7 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.5 ($M_n = 5070$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 6: Núcleo de policarbonato hiperramificado A.3 funcionalizado con cadenas de PEG (grado de funcionalización del 100 %, A.6)

- 35 Etapa 1 (A.6a): se dispusieron 247,5 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y a vacío a 80 °C se liberaron de restos de agua. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo nitrógeno y el polímero se disolvió en 247,5 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 100,0 g de IPDI y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Mediante adición de 37 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de aproximadamente 3 h a 50 °C hasta obtener un contenido en NCO del 2,88 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.6a se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 2.
- 40 Etapa 2 (A.6): se dispusieron 25,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.3 y bajo nitrógeno se disolvieron en 25,0 g de acetato de butilo. La mezcla de reacción se mezcló con 60,25 g de la mezcla de reacción A.6a, se calentó hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 80 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.6 ($M_n = 8810$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 7: Núcleo de policarbonato hiperramificado A.3 funcionalizado con un copolímero de PMMA-co-PS-co-PEGMEMA a modo de peine (grado de funcionalización del 100 %, A.7)

- 50 Etapa 1 (A.7a): se dispusieron bajo nitrógeno 250,0 g de tetrahidrofurano (THF) y a continuación se calentaron a reflujo. En el intervalo de 2 h se alimentó una mezcla 1 de 180,2 g de metacrilato de metilo (MMA), 70,3 g de estireno y 214,0 g de PEGMEMA 475 así como al mismo tiempo en el intervalo de 4 h se alimentó una mezcla 2 de 8,6 g de AIBN y 27,0 g de mercaptoetanol, disueltos en 250,0 g de THF, con ayuda de dos bombas dosificadoras lentamente a la mezcla de reacción. Tras finalizar la adición de la mezcla 2 se calentó la mezcla de reacción durante otras 16 h bajo reflujo. El control siguiente de los monómeros residuales por medio de CG dio como resultado una proporción de MMA de < 1 %, de modo que se enfrió la mezcla de reacción y se usó el producto A.7a ($M_n = 1030$ g/mol) de manera directa posteriormente en la etapa 2.

Etapa 2 (A.7b): se dispusieron 300,0 g de la mezcla de reacción A.7a y a vacío se liberaron del disolvente THF. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo nitrógeno y se disolvió el residuo en 152,0 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 20,94 g de isoforondiisocianato y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Mediante adición de 30 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de aproximadamente 7 h a 50 °C hasta obtener un contenido en NCO del 1,09 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.7b se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 3.

Etapa 3 (A.7): se dispusieron 20,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.3 y bajo nitrógeno se disolvieron en 20,0 g de acetato de butilo. Entonces se mezcló la mezcla de reacción con 127,0 g de la mezcla de reacción A.7b, se calentó hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 84 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.7 ($M_n = 12200$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 8: Núcleo de policarbonato hiperramificado funcionalizado con un copolímero de PVP-co-P(acrilato de laurilo)-co-PEGMEMA a modo de peine (grado de funcionalización del 30 %, A.8)

Etapa 1 (A.8a): se dispusieron bajo nitrógeno 100,0 g de THF y a continuación se calentaron a reflujo. En el intervalo de 3 h se alimentó una mezcla 1 de 155,9 g de acrilato de laurilo, 144,2 g de N-vinilpirrolidona y 163,3 g de PEGMEMA 475, disueltos en 200,0 g de THF, así como al mismo tiempo en el intervalo de 4 h se alimentó una mezcla 2 de 8,8 g de AIBN y 27,8 g de mercaptoetanol, disueltos en 200,0 g de THF, con ayuda de dos bombas dosificadoras lentamente a la mezcla de reacción. Tras finalizar la adición de la mezcla 2 se calentó la mezcla de reacción durante otras 18 h con reflujo. El control siguiente de los monómeros residuales por medio de CG dio como resultado una proporción de acrilato de laurilo de < 1 %, de modo que se enfrió la mezcla de reacción y se usó el producto A.8a ($M_n = 1000$ g/mol) de manera directa posteriormente en la etapa 2.

Etapa 2 (A.8b): se dispusieron 278,4 g de la mezcla de reacción A.8a y a vacío se liberaron del disolvente THF. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo nitrógeno y se disolvió el residuo en 140,0 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 20,0 g de isoforondiisocianato y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Mediante adición de 21 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de 6 h a 60 °C así como en total 16 h a temperatura ambiente hasta obtener un contenido en NCO del 1,16 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.8b se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 3.

Etapa 3 (A.8): se dispusieron 6,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.3 y bajo nitrógeno se disolvieron en 6,0 g de acetato de butilo. Entonces se mezcló la mezcla de reacción con 11,4 g de la mezcla de reacción A.8b, se calentó hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 12 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.8 ($M_n = 6540$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 9: Núcleo de policarbonato hiperramificado funcionalizado con un copolímero de PVP-co-P(acrilato de laurilo)-co-PEGMEMA a modo de peine (grado de funcionalización del 50 %, A.9)

Etapa 1 (A.9a): se dispusieron bajo nitrógeno 100,0 g de THF y a continuación se calentaron a reflujo. En el intervalo de 3 h se alimentó una mezcla 1 de 155,9 g de acrilato de laurilo, 144,2 g de N-vinilpirrolidona y 163,3 g de PEGMEMA 475, disueltos en 200,0 g de THF, así como al mismo tiempo en el intervalo de 4 h se alimentó una mezcla 2 de 8,8 g de AIBN y 27,8 g de mercaptoetanol, disueltos en 200,0 g de THF, con ayuda de dos bombas dosificadoras lentamente a la mezcla de reacción. Tras finalizar la adición de la mezcla 2 se calentó la mezcla de reacción durante otras 18 h a reflujo. El control siguiente de los monómeros residuales por medio de CG dio como resultado una proporción de acrilato de laurilo de < 1 %, de modo que se enfrió la mezcla de reacción y se usó el producto A.9a ($M_n = 1000$ g/mol) de manera directa posteriormente en la etapa 2.

Etapa 2 (A.9b): se dispusieron 278,4 g de la mezcla de reacción A.9a y a vacío se liberaron del disolvente THF. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo nitrógeno y se disolvió el residuo en 140,0 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 20,0 g de isoforondiisocianato y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Mediante adición de 21 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de 6 h a 60 °C así como en total 16 h a temperatura ambiente hasta obtener un contenido en NCO del 1,16 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.9b se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 3.

Etapa 3 (A.9): se dispusieron 6,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.3 y se disolvieron bajo nitrógeno en 6,0 g de acetato de butilo. Entonces se mezcló la mezcla de reacción con 19,2 g de la mezcla de reacción A.9b, se calentó hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 13 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.9 ($M_n = 8110$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 10: Núcleo de policarbonato hiperramificado A.3 funcionalizado con copolímero de bloque de PEG-b-policaprolactona (grado de funcionalización del 100 %, A.10)

Etapa 1 (A.10a): se dispusieron 150,0 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y a vacío a 90 °C se liberaron de restos de agua. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se puso la mezcla de reacción bajo

nitrógeno y se mezcló el polímero con 205,0 g de ϵ -caprolactona. La mezcla se calentó hasta 90 °C y se inició la polimerización con apertura de anillo de la caprolactona mediante adición de 355 mg de tris(2-etilhexanoato) de butilestaño. La mezcla de reacción se calentó durante otras 18 h a 90 °C y tras finalizar la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. El copolímero de bloque terminado en OH así obtenido A.10a ($M_n = 1180$ g/mol) se uso sin procesamiento posterior directamente en la etapa 2.

Etapa 2 (A.10b): se dispusieron 200,0 g del copolímero de bloque A.10a, se pusieron bajo nitrógeno y se mezclaron con 34,1 g de isofocondiisocianato. La mezcla se calentó hasta 50 °C. Mediante adición de 30 mg neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de acetato de butilo, se inició la reacción y se condujo en el transcurso de 4 h a 50 °C hasta obtener un contenido en NCO del 2,23 %. A continuación se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.10b se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 3.

Etapa 3 (A.10): se dispusieron 7,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.3 y se disolvieron bajo nitrógeno en 10,0 g de acetato de butilo. Entonces se mezcló la mezcla de reacción con 20,0 g de la mezcla de reacción A.10b, se calentó hasta 80 °C y se inició la reacción mediante adición de 27 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.10 ($M_n = 13190$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 11: Núcleo de policarbonato hiperramificado A.4 funcionalizado con copolímero de bloque de PEG-b-PUR (grado de funcionalización del 100 %, A.11)

Etapa 1 (A.11a): se disolvieron 23,4 g de neopentilglicol y 20,3 g de 1,3-butanodiol en 100,0 g de THF. La mezcla de reacción se puso bajo nitrógeno y se mezcló con 100,8 g de hexametildiisocianato (HDI), disueltos en 44,5 g de THF. Mediante la adición de 140 mg de neodecanoato de cinc, disueltos en 1 ml de THF, se inició la reacción exotérmica, lo que se manifestó en un aumento de la temperatura hasta aproximadamente 50 °C. A continuación se mantuvo una temperatura interna de 50 °C y se condujo la mezcla de reacción en el transcurso de 7,5 h a 50 °C hasta obtener un contenido en NCO del 4,40 %. A continuación se añadió una disolución de 300,0 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 2000$ g/mol) en 300,0 g de THF a la mezcla de reacción y ésta se calentó durante otras 4 h hasta 50 °C. Tras alcanzar un contenido en NCO del 0,79 % se finalizó la reacción mediante enfriamiento hasta -20 °C. El producto de reacción A.11a ($M_n = 2960$ g/mol) se usó sin procesamiento posterior directamente en la etapa 2.

Etapa 2 (A.11): se dispusieron 3,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo A.4 y bajo nitrógeno se mezclaron con 75,5 g del producto de reacción A.11a, a raíz de lo cual resultó una disolución transparente. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 50 °C y se inició la reacción mediante adición de 2 mg de DBTL, disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0 %) se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente THF a vacío. Finalmente se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.11 ($M_n = 20350$ g/mol) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 12: Preparación de un policarbonato con núcleo polar y grupos OH terminales, (A.12)

Se dispusieron 2000 g del alcohol tetrafuncional PE x 5,0 OE, 665 g de carbonato de dietilo así como 0,4 g de catalizador KOH y se calentaron hasta ebullición (aproximadamente durante 5 h) hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción disminuyó mediante el enfriamiento por evaporación del etanol liberado hasta una temperatura constante de aproximadamente 105 °C. Entonces se substituyó el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se separó por destilación el etanol que se produjo en la reacción, elevándose la temperatura de la mezcla de reacción hasta 190 °C. Se recogió etanol en un matraz redondo refrigerados, se pesó y se determinó porcentualmente la conversión así con respecto a la conversión total teóricamente posible. Tras alcanzar una conversión del 90 % se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se ajustó mediante adición de 0,4 g de ácido fosfórico al 85 % a un valor de pH < 7. A continuación se calentó la mezcla de reacción de nuevo hasta 200 °C y a esta temperatura se hizo pasar nitrógeno seco durante un espacio de tiempo de 5 h para eliminar cantidades residuales de monómeros aún presentes. Después se enfrió la mezcla básica de reacción hasta temperatura ambiente. El polímero A.12 ($M_n = 3200$ g/mol; $M_w = 22100$ g/mol; índice de OH: 335 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscoso que era soluble en agua.

Ejemplo de síntesis 13: Núcleo de policarbonato hiperramificado funcionalizado con cadenas de PEG (A.13)

Se hicieron reaccionar 2000 g de TMP x 15,7 OP, 247 g de carbonato de dietilo así como 1,7 g de catalizador DBTL como en el ejemplo de síntesis 2 para obtener un núcleo de policarbonato hiperramificado ($M_n = 3000$ g/mol, $M_w = 6200$ g/mol, índice de OH = 87 mg de KOH/g). El núcleo de policarbonato así obtenido se etoxiló con óxido de etileno mediante reacción en la proporción en peso de núcleo con respecto a óxido de etileno de 1 con respecto a 1.

Para ello se dispuso el núcleo en un autoclave a presión y se mezcló con una disolución acuosa al 50 % de KOH. Después de que se hubiera inertizado la mezcla de reacción con nitrógeno se liberó la mezcla de reacción a vacío a 120 °C de restos de agua. A continuación se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. Tras finalizar la dosificación de óxido de etileno y alcanzar una presión del reactor constante se separaron por destilación el óxido de etileno que no había reaccionado y otros componentes volátiles a vacío y se extrajo el polímero etoxilado del reactor de polimerización y se procesó tal como habitualmente. Se obtuvo el copolímero lineal-dendrítico A.13 (índice de OH 47 mg de KOH/g de polímero) en forma de un líquido coloreado de amarillo, altamente viscosos que era completamente soluble en agua.

Experimentos de solubilización:

- 10 Las longitudes de onda de las mediciones espectroscópicas de UV (en caso de que puedan aplicarse) están agrupadas en la tabla 1.

Tabla 1:

Compuesto que va a disolverse	Longitud de onda de la medición de UV [nm]
Piroxicam	356
Carbamazepina	286
Estradiol	282
Clotrimazol	Análisis de HPLC
Pireno	334
Piraclostrobina	277
Fipronilo	280

- 15 Instrucciones de trabajo generales 1 para experimentos de solubilización con piroxicam, carbamazepina, estradiol y clotrimazol

En un vaso de precipitados de 50 ml se pesaron aproximadamente 2 g de polímero. A continuación se añadió a la mezcla de reacción pesando respectivamente 0,2 g de principio activo para obtener una disolución sobresaturada. Entonces se añadió el tampón fosfato pH 7,0 necesario para que se encontrase una proporción en masa de polímero : tampón fosfato de 1 : 9. La mezcla se agitó entonces durante 72 h a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. Tras un tiempo de reposo de una hora se separó el principio activo no solubilizado mediante filtración. La disolución transparente u opaca, así obtenida se sometió a ensayo a continuación para determinar su contenido en principio activo por medio de espectroscopia UV o HPLC.

Tabla 2:

Solubilidad [mg/l] en presencia de	Piroxicam	Carbamazepina	Estradiol	Clotrimazol
Sin polímero ^{a)}	420	140	<100	<100
Polímero A.1	1600	1500	400	3600
Polímero A.5	4400	1600	700	700
Polímero A.6	3100	1250	1080	2430
Polímero A.7	2410	1390	1190	1830
Polímero A.8	2430	1440	1950	2160
Polímero A.9	2670	1230	2360	1620
a) no de acuerdo con la invención				

- 25 Instrucciones de trabajo generales 1 para experimentos de solubilización con pireno, piraclostrobina y fipronilo

En un vaso de precipitados de 50 ml se pesaron aproximadamente 100 mg de polímero y se disolvieron en 9,900 g de agua destilada. A continuación se añadió a la mezcla básica de reacción pesando respectivamente 100 mg de principio activo para obtener una disolución sobresaturada. La mezcla se agitó entonces durante 24 h a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. Tras un tiempo de reposo de una hora se separó el principio activo no solubilizado mediante centrifugación. La disolución transparente u opaca, así obtenida se sometió a ensayo a continuación para determinar su contenido en principio activo por medio de espectroscopia UV.

Tabla 3:

Solubilidad [mg/l] en presencia de	Pireno	Piraclostrobina	Fipronilo
Sin polímero ^{a)}	0,1	22,5	3
Polímero A.1	132	626	79
Polímero A.5	143	765	312
Polímero A.6	172	n.d.	240
Polímero A.7	263	1148	462
Polímero A.8	317	n.d.	828
Polímero A.9	283	n.d.	667
Polímero A.10	280	n.d.	654
Polímero A.11	25	225	n.d.
Polímero A.12 ^{a)}	<1	<30	n.d.
n.d.: no determinado; a) no de acuerdo con la invención			

Comparación de las propiedades de solubilización de núcleo, envuelta, combinación núcleo/envuelta y copolímero de bloque lineal-dendrítico de acuerdo con la invención. La solubilidad se determinó tal como se ha descrito en las instrucciones de trabajo 2.

Tabla 4a:

Solubilidad [mg/l] en presencia de	Pireno	Fipronilo	Solubilidad en agua del polímero
Sin polímero ^{a)}	0,1	3	-
Polímero A.5	143	312	sí
Polímero A.2 (sólo núcleo) ^{a)}	-	-	no
monometiléter de PEG (sólo envuelta) ^{a)}	3	6	sí
Polímero A.2 + monometiléter de PEG (mezcla del núcleo + envuelta) ^{a)}	-	-	no (proporción no disuelta)
a) no de acuerdo con la invención			

La tabla 4a muestra que el policarbonato funcionalizado de acuerdo con la invención A.5 (A.2 funcionalizado con monometiléter de PEG) presenta capacidades de solubilización más altas que los componentes individuales, es decir el polímero de núcleo (A.2), el polímero de envuelta (monometiléter de PEG) o la mezcla (es decir ningún enlace covalente) de polímero de núcleo y polímero de envuelta.

Tabla 4b:

Solubilidad [mg/l] en presencia de	Pireno	Fipronilo	Solubilidad en agua del polímero
Sin polímero ^{a)}	0,1	3	-
Polímero A.8	317	828	sí
Polímero A.3 (sólo núcleo) ^{a)}	-	-	no
Polímero A.8a (sólo envuelta) ^{a)}	171	366	sí
polímero A.3 + polímero A.8a (mezcla de núcleo + envuelta) ^{a)}	-	-	no (proporción no disuelta)
a) no de acuerdo con la invención			

La tabla 4b muestra que el policarbonato funcionalizado de acuerdo con la invención A.8 (A.3 funcionalizado con A.8a) presenta capacidades de solubilización más altas que los componentes individuales, es decir el polímero de núcleo (A.3), el polímero de envuelta (polímero A.8a) o la mezcla (es decir ningún enlace covalente) de polímero de núcleo y polímero de envuelta.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene un anfífilo y un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l, **caracterizada porque** el anfífilo contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine y/o al menos una unidad C₁-C₂₄ funcional que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo, en la que el polímero lineal es
 - a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
 - b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado o
 - c) un policondensado o producto de poliadición que contiene polietilenglicol o
 - d) un polietilenglicol,
 en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato y en la que el engarce es un poliisocianato con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5 y está seleccionado de di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, pudiendo obtenerse la unidad C₁-C₂₄ funcional mediante reacción del policarbonato hiperramificado con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; o la unidad C₁-C₂₄ funcional son ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos, hidroxisulfatos, ácidos aminosulfónicos, aminosulfatos, hidroxiaminas, poliaminas o polioles que están enlazados covalentemente por medio del engarce con el policarbonato y en la que el policarbonato contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presentan al menos tres grupos OH y óxido de alquileo C₃-C₂₄.
2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polietilenglicol es un polietilenglicol o monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar Mn de al menos 200 g/mol.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** el monómero polar, etilénicamente insaturado es vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, un monómero que contiene ácido sulfónico, un monómero con funcionalidad amino o un éster de ácido (met)acrílico de un derivado de polietilenglicol.
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el polímero en forma de peine contiene mono(met)acrilato de polietilenglicol o alcoxilato de alcohol alílico en forma polimerizada.
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la unidad C₁-C₂₄ funcional se enlaza covalentemente por medio del engarce y está seleccionada de ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos, hidroxisulfatos, ácidos aminosulfónicos o aminosulfatos, hidroxiaminas (tales como dietanolamina), poliaminas (por ejemplo dietilentetramina) o polioles (por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol).
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el anfífilo contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el principio activo contiene un principio activo agroquímico o farmacéutico.
8. Anfífilo que contiene un policarbonato hiperramificado que está enlazado con al menos un polímero lineal o en forma de peine, **caracterizado porque** el polímero lineal es
 - a) un homopolímero o copolímero estadístico que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,
 - b) un polímero de bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado,
 - c) un policondensado o producto de poliadición que contiene polietilenglicol o
 - d) un polietilenglicol,
 en el que el polietilenglicol d) está enlazado a través de un engarce con el policarbonato, siendo el engarce un poliisocianato con una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato de al menos 1,5 y está seleccionado de di y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos así como isocianuratos, alofanatos, uretdionas y biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y en el que el policarbonato contiene un alcohol (B1) que es un polioléter trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que presentan al menos tres grupos OH y óxido de alquileo C₃-C₂₄.
9. Anfífilos según la reivindicación 8, **caracterizados porque** el policarbonato puede obtenerse mediante
 - a) preparación de un producto de condensación (K) mediante reacción de un carbonato orgánico (A) o de un derivado de fosgeno con el alcohol (B1) que presenta al menos tres grupos hidroxilo y
 - b) reacción intermolecular de K para obtener el policarbonato hiperramificado,
 en los que la proporción de cantidad de los grupos OH con respecto a los grupos carbonato o fosgeno se selecciona

de modo que K presenta en promedio o bien i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo.

10. Anfífilo según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado porque** el polímero en forma de peine contiene mono(met)acrilato de polietilenglicol en forma polimerizada.

5 11. Anfífilo según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el polietilenglicol es un polietilenglicol o monoalquiléter de polietilenglicol con una masa molar M_n de al menos 200 g/mol.

12. Procedimiento para la preparación del anfífilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que se hacen reaccionar el policarbonato, el polímero lineal o en forma de peine y un engarce.

10 13. Uso del anfífilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 en composiciones que contienen un principio activo que es soluble en agua a 20 °C hasta como máximo 10 g/l para la solubilización del principio activo en medio acuoso.

15 14. Uso del anfífilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 para combatir hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o infestación de insectos o ácaros no deseada y/o para regular el crecimiento de plantas, dejando actuar el anfífilo sobre las respectivas plagas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la respectiva plaga, el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

15. Material de reproducción vegetal que contiene el anfífilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11.