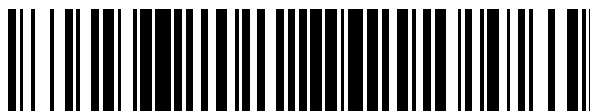


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 536**

51 Int. Cl.:

**C07C 43/23** (2006.01)

**C08G 65/22** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2011 E 11720463 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2571923**

54 Título: **Derivados de tris(2-hidroxifenil)metano, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

**20.05.2010 EP 10163371**

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

**27.03.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**REINOSO GARCIA, MARTA;  
OETTER, GÜNTER;  
KURKAL-SIEBERT, VANDANA;  
HEINZ, BJÖRN;  
BITTNER, CHRISTIAN;  
HANSCH, MARKUS y  
RAETHER, ROMAN BENEDIKT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 532 536 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

Derivados de tris(2-hidroxifenil)metano, su preparación y su uso

La presente invención se refiere a derivados novedosos de tris(2-hidroxifenil)metanos que presentan, como grupos funcionales, grupos polialcoxi o grupos polialcoxi modificados con grupos hidrófilos terminales. Además, se refiere a la preparación de tales compuestos así como a su uso, en particular como tensioactivos y espesantes.

En principio son conocidos los tris(2-hidroxifenil)metanos así como distintos derivados de los mismos.

G. Casiraghi, G. Casnati y M. Cornia, Tetrahedron Letters, N° 9, 679 - 682 (1973) describen la síntesis de tris(2-hidroxifenil)metanos mono- o dialquilados mediante reacción de fenoles correspondientes con ortoformatos de trietilo.

M. B. Dinger y M. J. Scott describen en Chem. Commun., 1999, 2525/2526, Inorg. Chem. 2000, 39, 1238 - 1254 así como Inorg. Chem. 2001, 40, 1029 - 1036 la síntesis de distintos tris-(3,5-dialquil-2-hidroxifenil)-metanos, describiéndose como restos alquilo restos metilo, *t*-butilo y *t*-pentilo. Los compuestos trishidroxilo se usan como complejantes para cinc e iones de metal alcalino.

Además, M. B. Dinger y M. J. Scott, Eur J. Org. Chem. 2000, 2467 - 2478 describen la reacción posterior del grupo OH de tris-(3,5-dialquil-2-hidroxifenil)-metanos. Las funciones OH se pueden derivatizar mediante reacción con ésteres de ácido halocarboxílico e hidrólisis y/u otras reacciones. Dinger y Scott describen, por ejemplo, tris(3,5-di-*t*-butil-2-carboximetoxifenil)metano, tris(3,5-di-*terc*-butil-2-[(dimetilamido)metoxi]fenil)metano, tris{3,5-di-*terc*-butil-2-[*N*-(metilglicil)carbonilmetoxi]fenil}metano y tris(3,5-di-*terc*-butil-2-[(benzilaminocarbonil)metoxi]fenil)-metano. Los derivados se pueden emplear respectivamente como complejantes, por ejemplo, para iones Zn(II).

K. Matloka, A. Gelis, M. Regalbuto, G. Vandegift y M. J. Scott, Dalton Trans., 2005, 3719 - 3721 o Separation Science and Technology, 41, 2006, 2129 - 2146 así como M. W. Peters, E. J. Werner y M. J. Scott, Inorg. Chem., 2002, 41, 1701 -1716 desvelan tris-(3,5-dialquil-2-hidroxifenil)-metanos funcionalizados y, de hecho, diglicolamidas de tipo trípode y su uso para la complejación y separación de lantánidos. Como paso intermedio de la síntesis se usan tris-(3,5-dialquil-2-hidroxifenil)-metanos en los que el grupo OH está eterificado con grupos  $\omega$ -amino o cianoalquilo.

R. Mitra, M. W. Peters y M. Scott, Dalton Trans., 2007, 3924 - 3935 describen además derivados de tris-(2-hidroxifenil)-metano que presentan grupos 2-piridilmetilpiperazina terminales. Estas moléculas pueden unirse a iones de cinc y se usan como catalizadores para la síntesis de diéster de fosfato. Como paso intermedio de la síntesis multietápica se desvela tris-[2-(2-hidroxiletoksi)-3-metil-5-*t*-butilfenil]-metano.

El documento EP 597 806 A1 desvela éteres de glicidilo que contienen grupos ciclohexilo para su uso como diluyentes reactivos, flexibilizantes o mejoradores de la adhesión. Como producto intermedio de la síntesis se describen distintos tris(2-hidroxifenil)metanos, entre los mismos también aquellos en los que la función OH está eterificada con un grupo 2-hidroxietilo (sustituido).

El documento US 2009/0155714 A1 desvela composiciones para la preparación de resinas fotosensibles. Como componente para esto se usan distintos derivados de tris(2-hidroxifenil)metano en los que la función OH está eterificada respectivamente con distintos ácidos carboxílicos.

V. Shvets y col., Journal of Applied Chemistry of USSR, Consultants Bureau, Nueva York, NY, EEUU, tomo 58, N° 6, 1. enero 1985, 1220 - 1224 desvela derivados de poliéter para la preparación de emulsiones y dispersiones.

Es sabido que los tensioactivos por encima de la concentración de formación de micelas crítica (cmc) se agregan hasta dar micelas. La forma de estos agregados solubles en agua depende de la estructura de los tensioactivos así como de parámetros externos, tales como temperatura o concentración de electrolitos. Normalmente se pueden formar micelas esféricas o con forma de varilla por encima de la concentración de formación de micelas.

En caso de determinadas circunstancias estructurales y/o parámetros externos se pueden formar también micelas o asociados filiformes largos o vermiformes. Como consecuencia de esto, incluso con una concentración de tensioactivos relativamente baja se produce una formación de bucles y solapamiento de estos agregados largos, por lo que aumenta claramente la viscosidad de la solución de tensioactivo. A este respecto es una condición una determinada estabilidad mínima en el tiempo de las micelas. Está red formada temporalmente de micelas de tensioactivo reacciona, desde el punto de vista reológico, de forma tanto viscosa como elástica, por lo que se habla en general de soluciones de tensioactivos viscoelásticas. Las micelas liberan tensioactivos individuales, incluyen tensioactivos en el conjunto de micelas, se descomponen y se vuelven a formar. Las micelas de tensioactivos que configuran redes viscoelásticas son temporalmente muy estables antes de descomponerse en fragmentos individuales y volverse a formar de nuevo, de tal manera que la red micelar puede plantear oposición a una cizalla de la solución de tensioactivo y, por tanto, reacciona de forma tanto viscosa como elástica. Están descritas otras particularidades con respecto a tensioactivos viscoelásticos que forman micelas vermiformes, tales como *p*-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio o salicilato de cetil-piridinio, por ejemplo, en H. Hoffmann y col., Adv.

Colloid Interface Sci. 1982, 17, 275-298 o M. R. Rojas y col., Journal of Colloid and Interface Science 342 (2010) 103-109).

A causa de las propiedades representadas, los tensioactivos viscoelásticos son muy particularmente adecuados como espesantes y se pueden emplear en distintos campos de la técnica.

- 5 El documento US 2005/0155762 desvela betainas con cadenas de alquilo de 14 a 24 átomos de C, por ejemplo, oleilamidopropilbetaína o erucilamidopropilbetaína como tensioactivos viscoelásticos de efecto espesante.

El documento US 7.461.694 B2 desvela tensioactivos zwitteriónicos con cadenas de alquilo de 16 a 24 átomos de C como tensioactivos viscoelásticos.

- 10 El documento WO 2008/100436 A1 desvela una mezcla de tensioactivos viscoelástica de tensioactivos catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos y un polímero. Los tensioactivos presentan longitudes de cadena de 12 a 25 átomos de C.

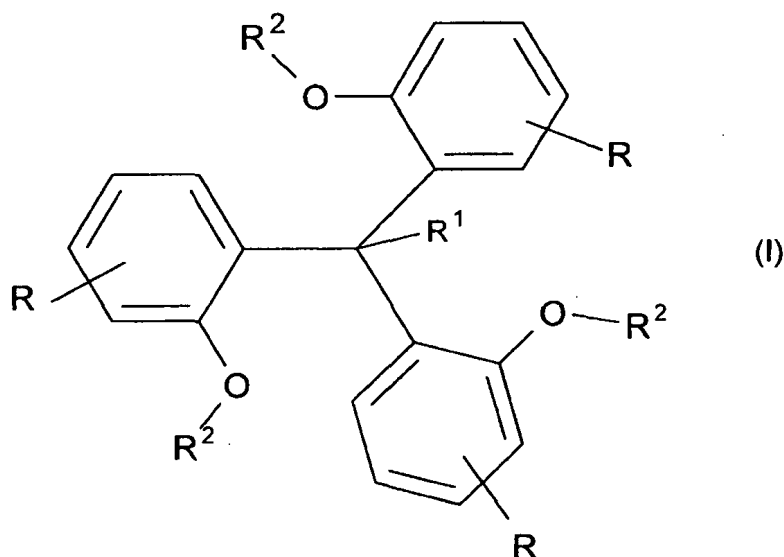
En las divulgaciones citadas, para la formación de soluciones de tensioactivos viscoelásticos se emplean respectivamente tensioactivos con cadenas de alquilo largas. Una desventaja de los tensioactivos viscoelásticos con cadenas de alquilo largas es que en caso de contacto con líquidos no polares solubilizan los mismos, por lo que las micelas vermiformes se transforman en agregados esféricos y se pierde la viscoelasticidad. Además, estos  
15 tensioactivos viscoelásticos con el contacto con otros tensioactivos por norma general forman micelas mixtas, por lo que se puede perder también la viscoelasticidad. Las estructuras con cadenas de alquilo cortas o estructuras que difieren del principio constructivo lineal habitual de los tensioactivos, por norma general forman micelas esféricas o únicamente agregados anisométricos cortos y, por tanto, ninguna solución de tensioactivo viscoelástico.

Los tensioactivos viscoelásticos más conocidos son los tensioactivos catiónicos tales como *p*-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio o salicilato de cetil-piridinio. Los tensioactivos catiónicos con restos alquilo largos son muy perjudiciales en cuanto a la toxicología ambiental (véase, por ejemplo, Versteeg y col. Chemosphere 24 (1992) 641)). Ya que a causa de su carga positiva se adsorben particularmente bien en superficies, además pierden efecto en algunas aplicaciones. Por tanto, existe una necesidad de tensioactivos con un perfil más adecuado en cuanto a la toxicología ambiental y una menor tendencia a adsorción.

- 25 El objetivo de la invención era encontrar compuestos novedosos que tenían que ser adecuados en particular para la formación de soluciones de tensioactivos viscoelásticos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que mediante una derivatización adecuada de tris(2-hidroxifenil)metano se pueden obtener compuestos novedosos con un perfil novedoso de propiedades. En particular se pueden obtener tensioactivos que son adecuados para la preparación de soluciones de tensioactivos viscoelásticos.

- 30 Por consiguiente, se hallaron derivados de tris(2-hidroxifenil)metano, presentando los derivados de tris(2-hidroxifenil)metano la Fórmula general (I)

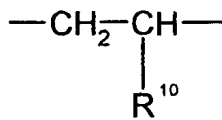


y teniendo los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y R el siguiente significado:

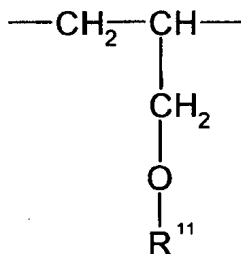
R: independientemente entre sí, de 0 a 4 restos hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{30}$  por anillo fenilo,

- 35  $R^1$ : un resto seleccionado del grupo de H, OH, F, Cl, Br, I así como grupos hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{30}$ ,

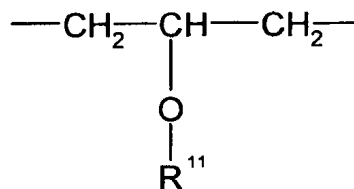
R<sup>2</sup>: independientemente entre sí restos de Fórmula general  $-(R^5-O)_n-R^6-X$  (III), refiriéndose n a un número de 1 a 50 y seleccionándose los restos R<sup>5</sup> independientemente entre sí del grupo de restos R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>



R<sup>7</sup>



R<sup>8</sup>



R<sup>9</sup>

5 teniendo R<sup>6</sup>, X, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> independientemente entre sí el siguiente significado

R<sup>6</sup>: un enlace sencillo o un grupo alqueno con 1 a 10 átomos de carbono que puede presentar opcionalmente grupos funcionales como sustituyentes,

X: H o un grupo hidrófilo, siendo el grupo hidrófilo un grupo ácido o un resto que comprende al menos un grupo OH,

10 R<sup>10</sup>: H o un resto hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>,

R<sup>11</sup>: un grupo  $-(R^5-O)_m-R^6-X$ , refiriéndose m a un número de 0 a 50,

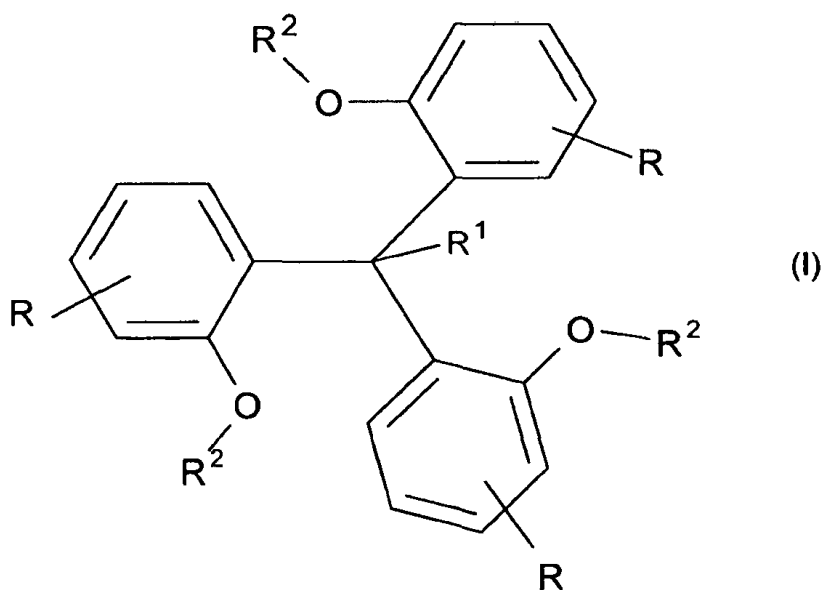
y ascendiendo el número total z de todos los grupos R<sup>5</sup> en un resto R<sup>2</sup> a de 1 a 50, a condición de que en el caso de z se trate de un número de 2 a 50, en caso de que al menos un X se refiera a H.

15 Además se halló la preparación de tales compuestos así como su uso, en particular como tensioactivos y espesantes.

En relación con la invención se ha de exponer en particular lo siguiente:

Compuestos de acuerdo con la invención

En el caso de los compuestos de acuerdo con la invención se trata de derivados de tris(2-hidroxifenil)metano de Fórmula general (I).



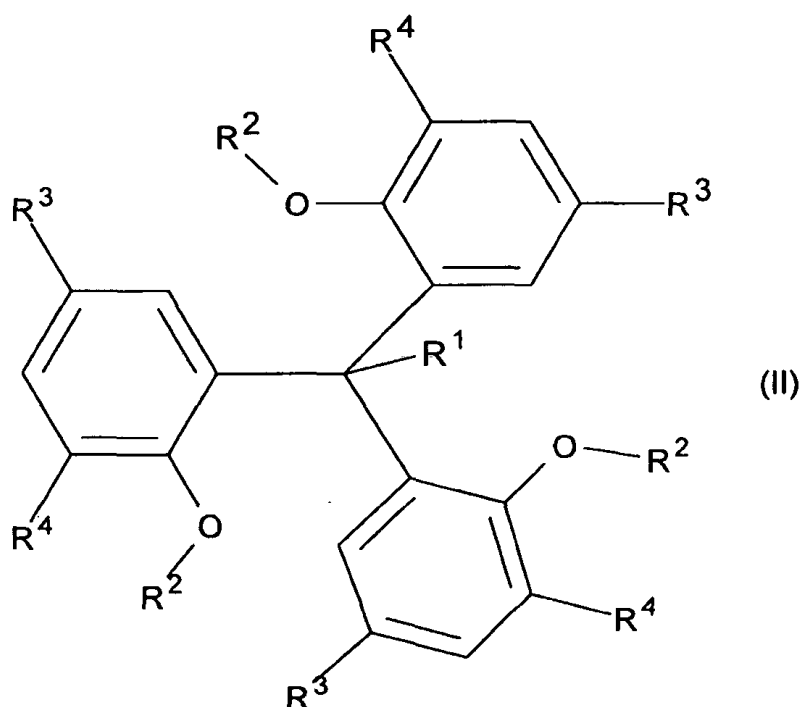
20

En el caso del resto R<sup>1</sup> se trata de un resto seleccionado del grupo de H, OH, F, Cl, Br, I o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> de cadena lineal, ramificados o cíclicos, alifáticos y/o aromáticos. Preferentemente se trata de H, Cl, un grupo

alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado o un grupo bencilo. De forma particularmente preferente en el caso de R<sup>1</sup> se trata de H.

5 Los tres anillos de fenilo pueden estar sustituidos respectivamente en posición 3, 4, 5 y 6, independientemente entre sí, con restos hidrocarburo R con 1 a 30 átomos de carbono, pudiendo estar dispuestos de forma discrecional los grupos. Preferentemente se trata de 1 o 2 grupos R por anillo de fenilo. En el caso de los grupos R se puede tratar de restos hidrocarburo de cadena lineal, ramificados o cíclicos, alifáticos y/o aromáticos. Preferentemente se trata preferentemente de grupos hidrocarburo de cadena lineal, ramificados o cíclicos alifáticos con 1 a 20, de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos R adecuados comprenden grupos metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *i*-propilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, hexilo, 2-etilhexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, adamantilo o bencilo.

10 Preferentemente, los compuestos de acuerdo con la invención presentan la Fórmula general (II).



15 En la Fórmula (II), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> respectivamente de forma independiente entre sí se refieren a H o a restos hidrocarburo con 1 a 30 átomos de C, preferentemente 1 a 20 átomos de C, de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de C. Los restos hidrocarburo pueden ser de cadena lineal, ramificados, cíclicos, alifáticos y/o aromáticos. Preferentemente se trata de grupos hidrocarburo de cadena lineal, ramificados o cíclicos alifáticos con 1 a 20, de forma particularmente preferente de 1 a 12 átomos de carbono y, de forma muy particularmente preferente, de restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificados alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono.

20 Los ejemplos de grupos hidrocarburo adecuados comprenden grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, hexilo, 2-etilhexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo o adamantilo.

25 Preferentemente, en el caso de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se trata de H o de grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, de forma particularmente preferente de grupos *t*-butilo.

30 En una forma de realización preferente de la invención, al menos uno de los restos R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> no es H, de forma particularmente preferente en esta forma de realización el resto R<sup>3</sup> no es H. De forma muy particularmente preferente, ambos restos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> respectivamente no son H. Las combinaciones preferentes, particularmente preferentes y muy particularmente preferentes de restos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están mencionadas en las siguientes Tablas 1, 2 y 3:

Tabla 1: lista de combinación preferente

R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<i>t</i> -butilo	H
<i>t</i> -butilo	metilo
<i>t</i> -butilo	etilo
<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo
Me	Me
Me	tBu
1,1-dimetilpropilo	H
1,1-dimetilpropilo	metilo
1,1-dimetilpropilo	etilo
1,1-dimetilpropilo	<i>t</i> -butilo
1,1-dimetilpropilo	1,1-dimetilpropilo
1,1,3,3-tetrametilbutilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo
<i>t</i> -butilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo

Tabla 2: lista de combinaciones particularmente preferentes

R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<i>t</i> -butilo	metilo
<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo
1,1-dimetilpropilo	metilo
1,1-dimetilpropilo	1,1-dimetilpropilo
1,1,3,3-tetrametilbutilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo
<i>t</i> -butilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo

5

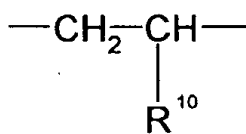
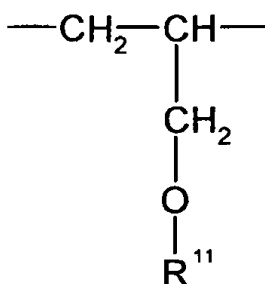
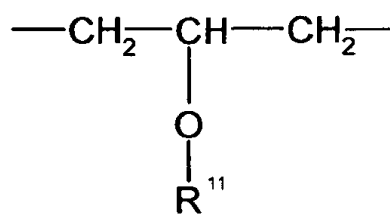
Tabla 3: lista de combinaciones muy particularmente preferentes

R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo
1,1-dimetilpropilo	1,1-dimetilpropilo
1,1,3,3-tetrametilbutilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo
<i>t</i> -butilo	1,1,3,3-tetrametilbutilo

De forma muy particularmente preferente se trata tanto en el caso de R<sup>3</sup> como de R<sup>4</sup> del restos *t*-butilo.

En el caso de los restos R<sup>2</sup> en las Fórmulas (I) y (II) que se han mencionado anteriormente se trata, independientemente entre sí, de restos de la Fórmula general  $-(R^5-O)_n-R^6-X$  (III).

10 En el caso de los restos R<sup>5</sup> en la Fórmula (III) se trata, independientemente entre sí, de grupos seleccionados del grupo de restos R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>

R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>

- 5 En este caso, en los grupos R<sup>7</sup>, los restos R<sup>10</sup> se refieren independientemente entre sí a H o un resto hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente a un resto hidrocarburo alifático con 1 a 6 átomos de carbono. En lugar de la orientación -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>10</sup>)- representada en la Fórmula (III), el grupo alquileo puede estar incluido también en orientación inversa -CH(R<sup>10</sup>)-CH<sub>2</sub>- en la cadena de polioxialquileo. La Fórmula (III) ha de abarcar ambas orientaciones, pudiendo estar contenidas evidentemente también ambas orientaciones en una cadena. Los ejemplos de restos R<sup>10</sup> comprenden H así como restos metilo, etilo, *n*-propilo o fenilo. En particular, en el caso de R<sup>10</sup> se trata de H, restos metilo, etilo o *n*-propilo, preferentemente de H, restos metilo o etilo, de forma particularmente preferente de H o metilo.
- 10 En los grupos R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>, los grupos R<sup>11</sup> se refieren a grupos de Fórmula general -(R<sup>5</sup>-O)<sub>m</sub>-R<sup>6</sup>-X, refiriéndose m a un número de 0 a 50. Por lo tanto, se puede tratar (para el caso m = 0) de un grupo -R<sup>6</sup>-X que está enlazado directamente con el átomo de O o (en el caso de m > 0) de un grupo en el que -R<sup>6</sup>-X está enlazado a través de un grupo polialcoxi con el átomo de O. A causa del hecho de que en el último caso el propio R<sup>11</sup> puede contener también grupos R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>, los grupos R<sup>2</sup> pueden estar ramificados también varias veces.
- 15 Los restos R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> pueden disponerse discrecionalmente en los restos R<sup>2</sup>, por ejemplo, de forma estadística, por bloques, en forma alterna o con un gradiente.
- 20 En función del tipo de resto R<sup>2</sup> puede estar contenido solo un grupo X o incluso varios grupos X en un resto R<sup>2</sup>. En el caso de los grupos hidrófilos se puede tratar, en particular, de grupos ácidos, preferentemente de un grupo seleccionado del grupo de grupos carboxilo -COOM, grupos ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>M, grupos sulfato -OSO<sub>3</sub>M, grupos ácido fosfónico -PO<sub>2</sub>M<sub>2</sub> o grupos ácido fosfórico -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, refiriéndose M a H<sup>+</sup> o un contraión con valencia k<sup>1/k</sup>Y<sup>k+</sup>. Por tanto, los grupos ácidos pueden estar presentes como ácido libre y/o como una sal del mismo. Siempre que en el caso de M no se trate de H<sup>+</sup>, se trata preferentemente de un contraión monovalente tal como, por ejemplo, iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, amonio con restos orgánicos o iones de metal alcalino. Los grupos ácidos preferentes son aquellos seleccionados del grupo de grupos carboxilo -COOM, grupos ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>M o grupos sulfato -OSO<sub>3</sub>M, de forma particularmente preferente grupos sulfato -OSO<sub>3</sub>M.
- 25 Los grupos hidrófilos preferentes comprenden además restos que comprenden al menos un, preferentemente al menos 2 grupos OH, en particular restos mono- u oligosacárido, preferentemente restos monosacárido. Se puede tratar, en principio, de todos los tipos de sacáridos. Preferentemente se pueden emplear restos derivados de pentosas y hexosas, en particular de hexosas. Los ejemplos de monosacáridos adecuados comprenden glucosa, manosa, galactosa, fructosa o ribosa. Preferentemente se pueden emplear restos derivados de glucosa. Se puede tratar también de derivados de los sacáridos, por ejemplo, de productos que se producen por reducción u oxidación de los sacáridos. En particular, en el caso de tales derivados se puede tratar de ácidos de azúcares tales como, por ejemplo, ácido glucónico.
- 30 Los ejemplos de otros grupos hidrófilos comprenden, por ejemplo, grupos óxido de amina.
- 35 En el caso de R<sup>6</sup> se trata de un enlace sencillo o un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono que puede presentar opcionalmente grupos funcionales como sustituyentes, en particular un grupo OH. Los ejemplos de tales grupos comprenden grupos -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>.
- 40 El número total de todos los grupos R<sup>5</sup> en un resto R<sup>2</sup>, es decir, de los grupos R<sup>5</sup> en el grupo principal como de los grupos R<sup>5</sup> en ramificaciones eventualmente existentes se ha de denominar en lo sucesivo con z. En el caso de que se trate de un grupo R<sup>2</sup> lineal, z se corresponde con el número n.

De acuerdo con la invención, en el caso de  $z$  se trata de un número de 2 a 50 en el caso de que al menos un  $X$  se refiera a  $H$  y se trata de un número de 1 a 50 en el caso de que ningún  $X$  se refiera a  $H$ . Los números  $z$ ,  $n$  y  $m$  se refieren, a este respecto, de forma conocida al valor medio de los grupos alcoxi presentes en la molécula, no teniendo que ser el valor medio evidentemente un número natural, sino pudiendo ser también un número racional positivo. Por norma general,  $z$ , independientemente de la naturaleza del sustituyente  $X$ , se refiere a un número de 2 a 50, en particular de 4 a 40, preferentemente de 5 a 30, de forma particularmente preferente de 8 a 20 y de forma muy particularmente preferente de 10 a 15.

El experto, entre los posibles grupos (III) así como los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , realiza una selección correspondiente en función del fin de uso deseado de los compuestos.

En una primera forma de realización preferente de la invención se trata, en el caso de al menos uno de los restos  $R^5$ , de un resto  $R^7$ . En una forma de realización particularmente preferente de la invención se trata en el caso de todos los restos  $R^5$  de restos  $R^7$ . Siempre que los restos  $R^7$  comprendan distintos restos  $R^{10}$ , los mismos se pueden disponer de forma discrecional, por ejemplo, de forma estadística, por bloques, alterna o con un gradiente. Preferentemente se trata al menos en el caso de una parte de los  $z$  restos  $R^{10}$  de  $H$ , en particular en al menos el 20 %, preferentemente al menos el 50 %, de forma particularmente preferente al menos el 80 % y de forma muy particularmente preferente se trata del caso de todos los restos  $R^{10}$  de  $H$ .

En una segunda forma de realización preferente de la invención, en el caso de los restos  $R^2$  se trata de grupos  $-(R^7-O)_n-R^6-X$  (IIIa). Los restos  $R^8$  y restos  $R^9$  no están presentes en esta forma de realización. De forma particularmente preferente se trata de grupos  $-(R^7-O)_n-H$  (IIIb), es decir,  $X = H$  y  $R^6$  es un enlace sencillo. En (IIIa) y (IIIb),  $n$  se refiere a un número de 5 a 30, de forma particularmente de 8 a 20 y de forma muy particularmente preferente de 10 a 15. En el caso de los restos  $R^{10}$  en los restos  $R^7$ , es decir, los restos  $-CH_2-CH(R^{10})-$  se trata, independientemente entre sí, de un resto seleccionado del grupo de  $H$ , metilo o etilo, tratándose en el caso de al menos el 50 % de los restos ( $R^{10}$ ) de  $H$ , preferentemente en al menos el 80 % de los restos y, de forma muy particularmente preferente, en el caso de todos los restos  $R^{10}$  de  $H$ . Siempre que estén presentes varios restos  $R^{10}$  distintos, los mismos pueden estar dispuestos de forma estadística, alterna o por bloques. En el caso de la disposición por bloques se prefiere que los grupos óxido de etileno (es decir  $R^{10} = H$ ) formen el bloque terminal.

En una tercera forma de realización preferente de la invención, en el caso de los restos  $R^2$  se trata de grupos  $-(CH_2-CH(R^{12})-O)_a-(CH_2-CH_2-O)_b-H$  (IIIc), estando dispuestos ambos bloques en este orden. Por tanto, se trata a su vez de una forma de realización en la que están presentes solamente grupos  $R^7$ ,  $X$  es  $H$  y  $R^6$  es un enlace sencillo. En el caso de los restos  $R^{12}$  en la Fórmula (IIIc) se trata de restos hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente restos hidrocarburo alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo y/o etilo. En el caso de  $a$  se trata de números de 1 a 49, preferentemente de 1 a 10 y en el caso de  $b$ , de números de 1 a 49, preferentemente de 1 a 20 a condición de que  $a + b = n =$  de 2 a 50. Se prefiere  $b \geq a$ .

En una cuarta forma de realización preferente de la invención, en el caso de los restos  $R^2$  se trata de grupos  $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-R^6-X$  (IIIId), no refiriéndose en al menos uno de los grupos  $R^2$  el resto  $X$  a  $H$ . En el caso de los restos  $R^{10}$  en la Fórmula (IIIId) se trata, independientemente entre sí, de un resto seleccionado del grupo de  $H$ , metilo o etilo, tratándose en el caso de al menos el 20 % de los restos  $R^{10}$  de  $H$ , preferentemente en al menos el 50 % de los restos, de forma particularmente preferente en al menos el 80 % de los restos, y de forma particularmente preferente en el caso de todos los restos  $R^{10}$  se trata de  $H$ . Siempre que estén presentes varios restos  $R^{13}$  distintos, los mismos pueden estar dispuestos de forma estadística, alterna o por bloques. En el caso de la disposición por bloques se prefiere que los grupos óxido de etileno (es decir,  $R^{13} = H$ ) formen el bloque terminal. Preferentemente se trata en el caso de  $X$  en la Fórmula (IIIc) de grupos carboxilo  $-COOM$ , grupos ácido sulfónico  $-SO_3M$ , grupos sulfato  $-OSO_3M$ . Por ejemplo, se puede tratar de grupos  $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-H$  en combinación con grupos  $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-SO_3H$ . En el caso de  $n$  se trata en esta forma de realización, preferentemente, de números de  $n = 1$  a 30.

En una quinta forma de realización preferente de la invención, los restos  $R^2$  de la Fórmula general  $-(R^5-O)_n-R^6-X$  (III) comprenden restos  $R^8$  y/o  $R^9$ . Se puede tratar tanto de restos que comprenden exclusivamente grupos  $R^8$  y/o  $R^9$  como de aquellos que además de  $R^8$  y/o  $R^9$  comprenden adicionalmente grupos  $R^7$ . Preferentemente, en el caso de  $R^7$  se trata de grupos  $R^7$  con  $R^{10} = H$ , es decir, grupos derivados de óxido de etileno.

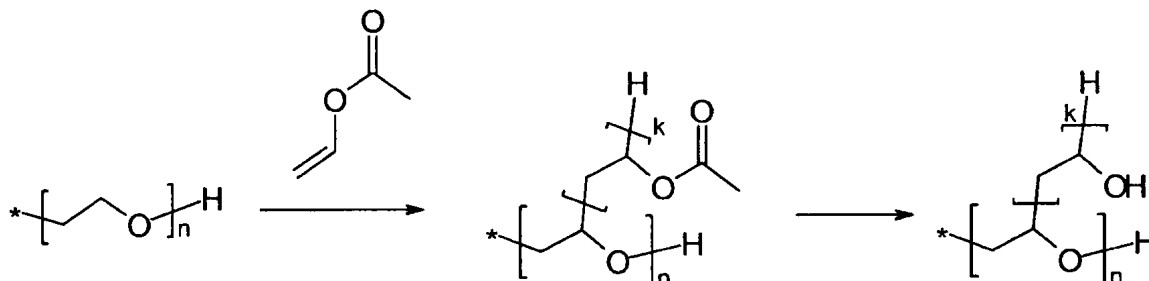
En una sexta forma de realización preferente de la invención se trata en el caso de  $R^2$  de restos de la Fórmula general  $-(CH_2CH(CH_2OH)-O)_c(CH_2CH(R^{14})-O)_d-R^6-X$  (IIIe), siendo la suma  $c+d = z$ . En la Fórmula (IIIe) se trata de monómeros  $R^7$  y  $R^6$ , refiriéndose  $R^{14}$  a  $H$ . En el caso de los restos  $R^{14}$  en la Fórmula (IIIe) se trata, independientemente entre sí, de un resto seleccionado del grupo de  $H$ , metilo o etilo, tratándose en el caso de al menos el 20 % de restos  $R^{10}$  de  $H$ , preferentemente en al menos el 50 % de los restos, de forma particularmente preferente en al menos el 80 % de los restos, y de forma particularmente preferente se trata en el caso de todos los restos  $R^{14}$  de  $H$ . En el caso de  $R^6$  se trata en esta forma de realización, preferentemente, de un enlace sencillo y en el caso de  $X$ , preferentemente de  $H$ .

En otra forma de realización de la invención se trata de derivados de tris(2-hidroxifenil)metanos que se pueden obtener al polimerizar por radicales éster de vinilo de ácido carboxílico en presencia de compuestos de las Fórmulas generales (I) o (II). La polimerización de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos en presencia de grupos polialcoxi en



principio es conocida por el experto. En esta reacción se injertan grupos éster de vinilo, oligo(éster de vinilo) y/o poli(éster de vinilo) sobre grupos polialcoxi, es decir, se generan grupos polialcoxi que presentan grupos laterales adicionales. A continuación, los grupos poli(éster de vinilo) se hidrolizan al menos parcialmente hasta dar grupos OH. A continuación se pueden funcionalizar opcionalmente los grupos OH con grupos  $-R^6-X$ . El esquema de reacción está ilustrado a modo de ejemplo a continuación.

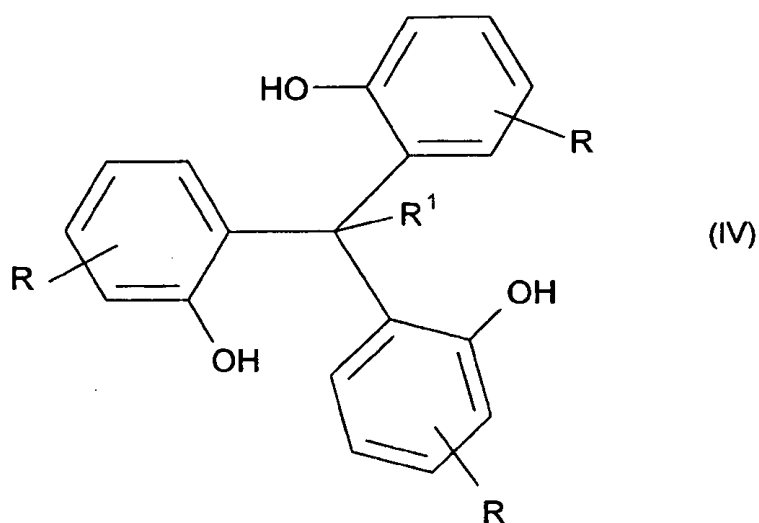
5

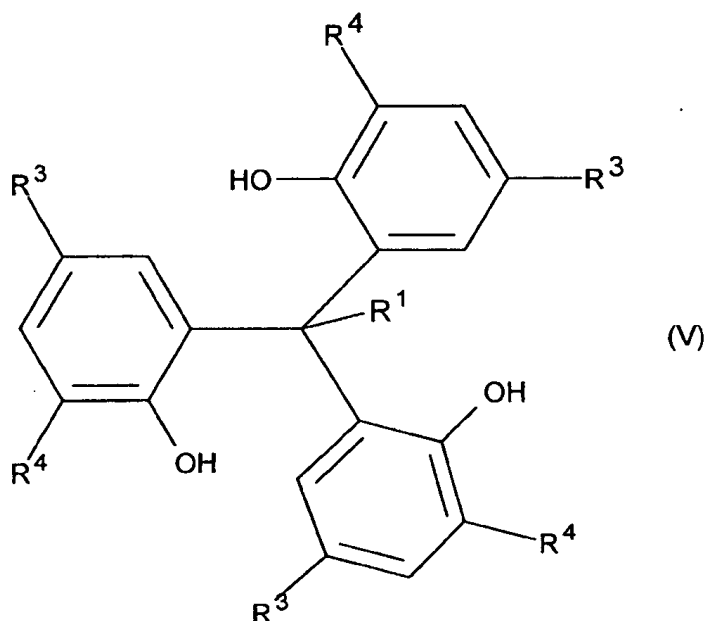


Los ésteres de vinilo de ácido carboxílico adecuados comprenden, en particular, formiato de vinilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo. Para la modificación son particularmente adecuados compuestos que presentan grupos (IIIb) o (IIIc).

10 Preparación de los compuestos de acuerdo con la invención

Para la preparación de los compuestos de acuerdo con la invención se pueden sintetizar en primer lugar compuestos de tris(2-hidroxifenil)metano de las Fórmulas generales (IV) o (V) con el patrón deseado de sustitución en relación con  $R^1$  y  $R$  o  $R^3$  y  $R^4$ .





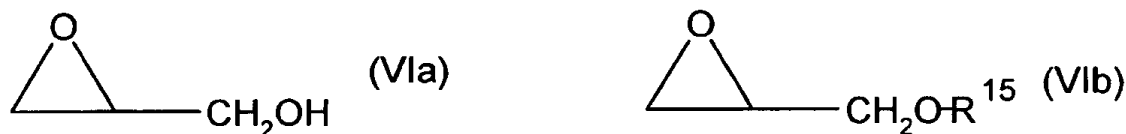
Los procedimientos para la preparación de los compuestos están descritos exhaustivamente en la bibliografía citada al principio, por ejemplo, Casiraghi, G. Casnati y M. Cornia, *Tetrahedron Letters*, N° 9, 679 - 682 (1973), M. B. Dinger y M. J. Scott, *Chem. Commun.*, 1999, 2525/2526, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1238 - 1254 así como *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1029 - 1036, M. B. Dinger y M. J. Scott, *Eur J. Org. Chem.* 2000, 2467 - 2478, K. Matloka, A. Gelis, M. Regalbuto, G. Vandegift y M. J. Scott, *Dalton Trans.*, 2005, 3719 - 3721, M. W. Peters, E. J. Werner y M. J. Scott, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1701 - 1716 y R. Mitra, M. W. Peters y M. Scott, *Dalton Trans.*, 2007, 3924 - 3935.

Los compuestos de tris(2-hidroxifenil)metano de las Fórmulas generales (IV) o (V) se pueden alcoxilar en una segunda etapa de forma en principio conocida.

- 10 La realización de alcoxilaciones en principio es conocida por el experto. También es conocido por el experto que mediante las condiciones de reacción, en particular la selección del catalizador, se puede influir en la distribución del peso molecular de los alcoxilados.

Para la alcoxilación se emplean óxidos de alquileo de C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno. Se prefieren respectivamente los óxidos de 1,2-alquileo. El uso de estos óxidos de alquileo conduce a grupos que comprenden restos R<sup>7</sup>.

15 Para obtener restos R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se emplea glicidol (VIa) o glicidol protegido con un grupo protector R<sup>15</sup> adecuado (VIb).



20 como óxido de alquileo. En el caso de R<sup>15</sup> se puede tratar en principio de todos los tipos de grupos con los que se pueda proteger la función OH durante la alcoxilación. Se pueden escindir después de la alcoxilación o incluso después de la inclusión de los grupos -R<sup>6</sup>-X en principio de forma conocida. En el caso de R<sup>15</sup> se puede tratar, por ejemplo, de un grupo *t*-butilo o un grupo bencilo.

Ya que después de la reacción del glicidol no protegido están presentes dos grupos OH en la cadena que pueden continuar reaccionando, se producen las ramificaciones ya citadas en el resto R<sup>2</sup>. Con ayuda del glicidol protegido se pueden incluir de forma dirigida grupos R<sup>8</sup> con la fórmula -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>OH)- en el resto R<sup>2</sup>.

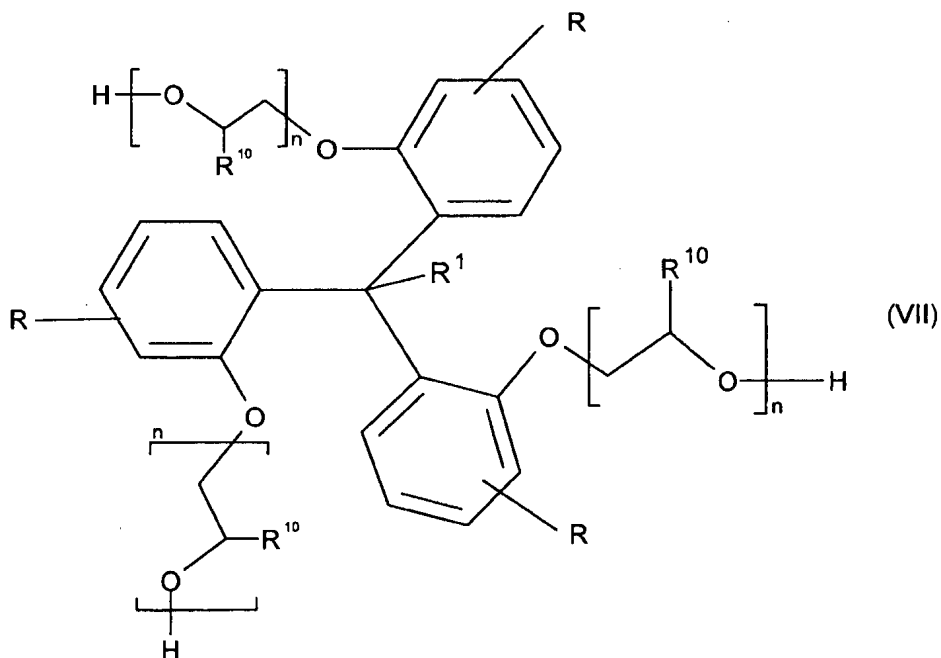
25 En el caso de la alcoxilación se puede tratar de una alcoxilación catalizada por bases. Para esto se pueden mezclar los compuestos de tris(2-hidroxifenil)metano en un reactor a presión con hidróxidos de metal alcalino, preferentemente hidróxido de potasio o con alcoholatos de metal alcalino tales como, por ejemplo, metilato de sodio. Mediante presión reducida (por ejemplo < 10 kPa (100 mbar)) y/o aumento de la temperatura (de 30 a 150 °C) se puede retirar el agua todavía presente en la mezcla. Entonces, el alcohol está presente como el correspondiente alcoholato. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) y se añade el o los óxidos de alquileo a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión de como máximo 1 MPa (10 bar) paso a paso. Al final de la reacción se puede neutralizar el catalizador mediante adición de ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido fosfórico) y se puede retirar mediante filtración en caso necesario. Opcionalmente se puede llevar a cabo la alcoxilación

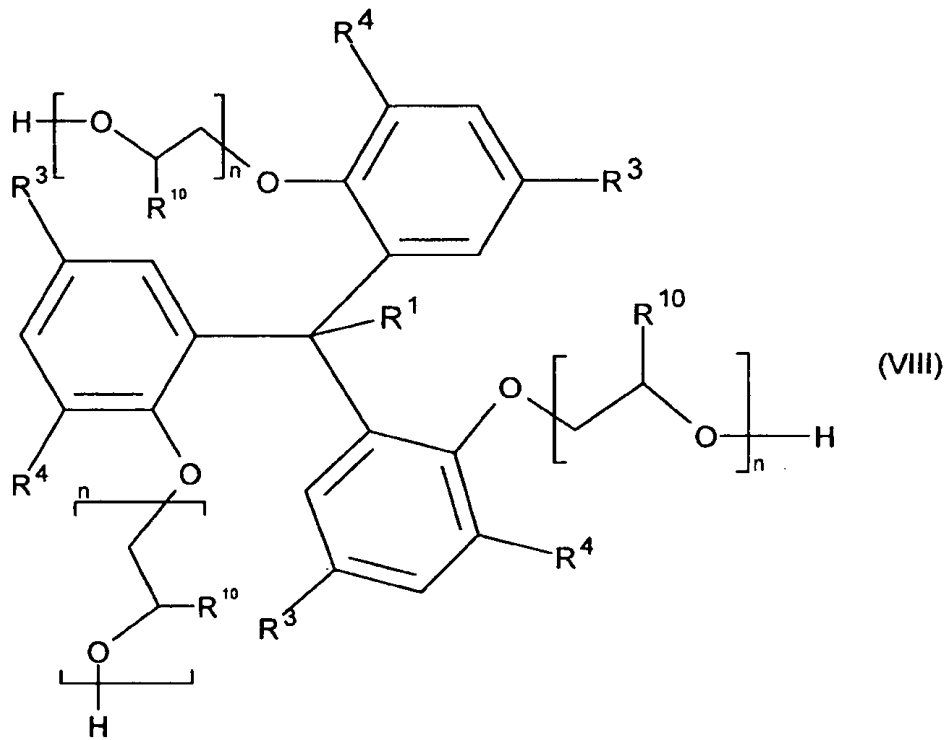
también en presencia de un disolvente. Éste puede ser, por ejemplo, tolueno, xileno, dimetilformamida o carbonato de etileno.

5 Pero la alcoxilación de los alcoholes se puede efectuar también mediante otros procedimientos, por ejemplo, mediante alcoxilación catalizada por ácido. Además se pueden emplear, por ejemplo, arcillas de hidróxido doble tal como se describe en el documento DE 43 25 237 A1 o se pueden usar catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados están desvelados, por ejemplo, en el documento DE 102 43 361 A1, en particular las secciones [0029] a [0041] así como la bibliografía citada allí. Por ejemplo, se pueden emplear catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción se puede mezclar el alcohol R-OH con el catalizador, se puede deshidratar tal como se ha descrito anteriormente la mezcla y se puede hacer reaccionar tal como se ha descrito con los óxidos de alquileo. Habitualmente no se emplean más de 1000 ppm de catalizador en relación con la mezcla y el catalizador puede permanecer en el producto a causa de esta cantidad reducida. Por norma general, la cantidad de catalizador puede ser menor de 1000 ppm, por ejemplo 250 ppm y menor.

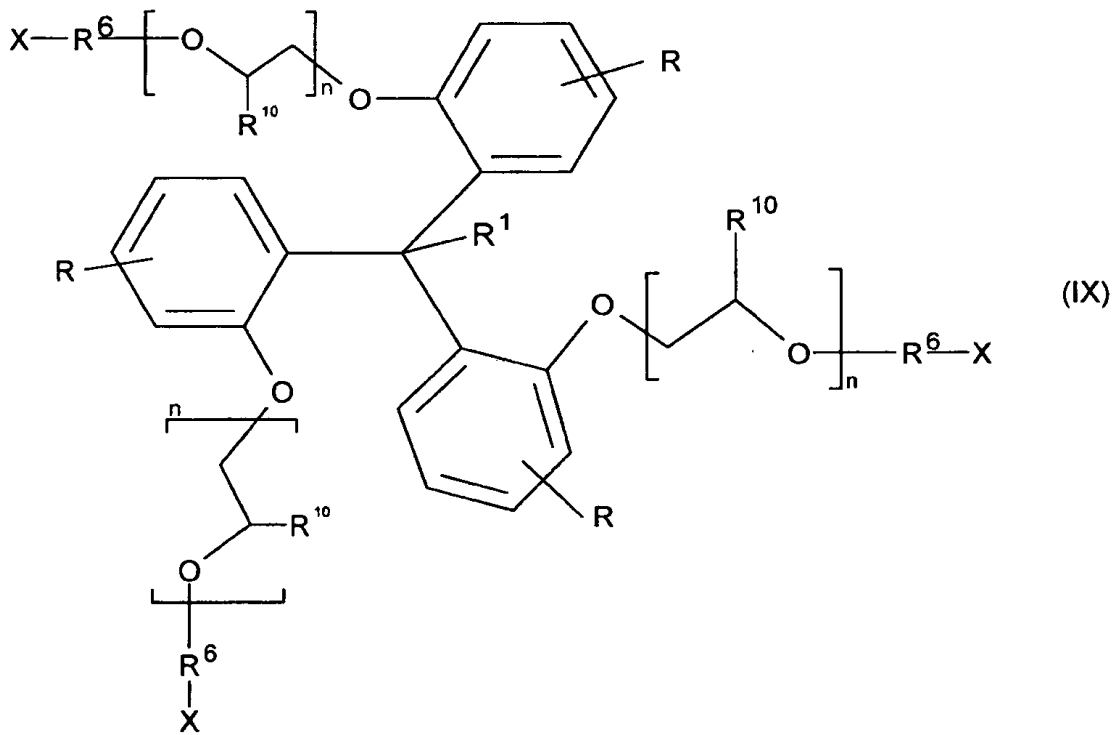
La alcoxilación se puede efectuar como alternativa también mediante reacción de los compuestos (IV) y (V) con carbonatos cíclicos tales como, por ejemplo, carbonato de etileno.

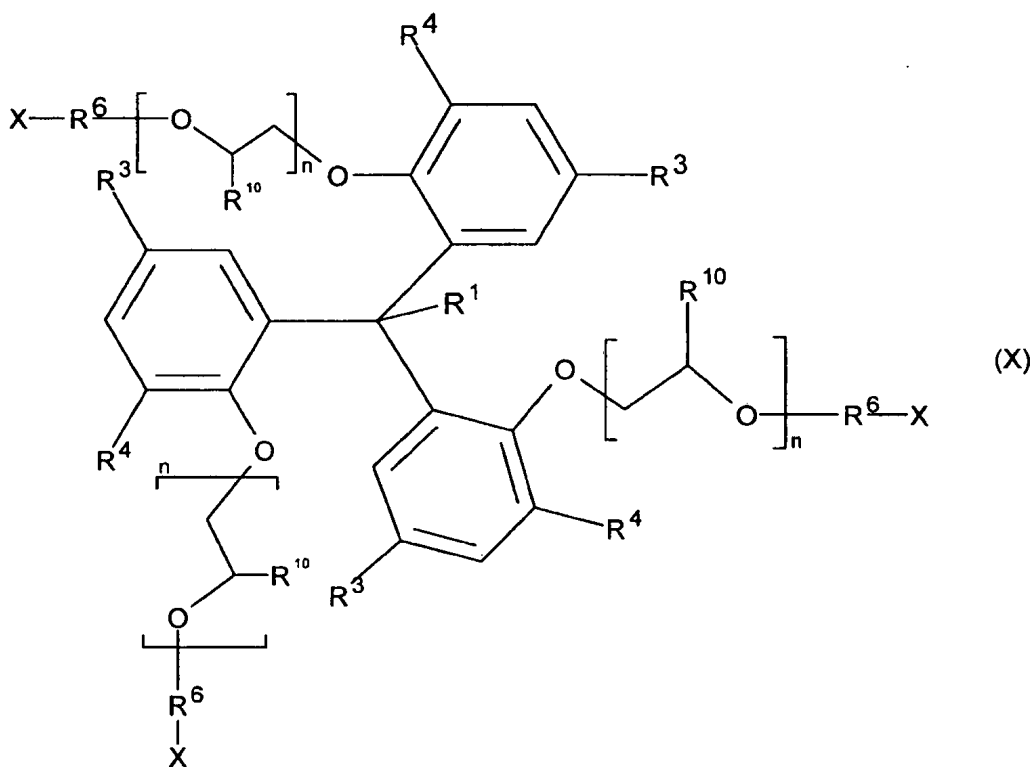
15 Mediante la alcoxilación se obtienen ya compuestos de acuerdo con la invención, en concreto aquellos con X = H. Estos presentan grupos OH terminales. Esto está mostrado en las siguientes figuras (VII) u (VIII) a modo de ejemplo mediante compuestos de acuerdo con la invención que presentan cadenas de polialcoxi de grupos R<sup>7</sup>.





5 Para la inclusión de grupos X que no son H, los derivados de tris(2-hidroxifenil)metano que presentan grupos OH terminales alcoxilados de Fórmula (VII) u (VIII) se continúan funcionalizando de forma adecuada con grupos  $-R^6-X$ . Por ello se obtienen compuestos de Fórmula general (IX) o (X).





Los derivados que comprenden grupos sulfato  $-\text{OSO}_3\text{M}$  se pueden obtener mediante reacción de los grupos OH terminales con  $\text{SO}_3$ , ácido sulfúrico, ácido clorosulfúrico o ácido aminosulfónico (Nº de CAS 5329-14-6) y posterior neutralización, por ejemplo, con hidróxido sódico. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un reactor de película descendente. Mediante esta reacción se sustituyen solamente los grupos OH terminales por un grupo sulfato.  $\text{R}^6$  en esta reacción se refiere a un enlace doble.

Los derivados que comprenden grupos sulfonato  $-\text{SO}_3\text{M}$  se pueden obtener mediante sustitución del grupo OH por Cl mediante el uso de fosgeno o cloruro de tionilo. La reacción se puede efectuar en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, clorobenceno. A este respecto se puede retirar el HCl liberado así como  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_2$  liberado ventajosamente mediante re-extracción con nitrógeno del sistema, de tal manera que se impide una escisión de éter. El compuesto de alquilalcoxilcloro se hace reaccionar después de esto con una solución acuosa de sulfito sódico, sustituyéndose el cloruro por sulfito y obteniéndose el sulfonato. La sustitución se puede efectuar en presencia de un mediador de fases (por ejemplo, alcoholes  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ ) a una temperatura de  $100 - 180^\circ\text{C}$  y presión. Los sulfonatos se pueden obtener como alternativa mediante adición de ácido vinilsulfónico al compuesto (V). Para esto están descritas particularidades, por ejemplo, en el documento EP 311 961 A1. Además se pueden obtener sulfonatos al hacer reaccionar los compuestos (V) con 1,3-propanosultona o 1,4-butanosultona. En este caso se obtienen sulfonatos con un grupo terminal  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$  (es decir  $\text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$  (es decir  $\text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ). Los compuestos con un grupo terminal  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$  (es decir  $\text{R}^6 = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ) se pueden obtener mediante reacción del compuesto (V) con epíclorhidrina y sustitución nucleófila posterior del grupo cloruro por sulfito sódico.

Los derivados que comprenden grupos carboxilato  $-\text{COOM}$  se pueden obtener mediante oxidación del compuesto (V). Para esto son adecuados todos los oxidantes, eventualmente junto con catalizadores adecuados, que puedan oxidar el grupo OH terminal del compuesto (V) hasta dar el grupo  $\text{COOH}$  sin oxidar en gran medida otras partes de la molécula. La oxidación se puede efectuar, por ejemplo, con ayuda de aire u oxígeno mediante el uso de un catalizador de metal noble (por ejemplo, un catalizador a base de paladio). En esta variante de síntesis se obtiene un grupo terminal  $-\text{CH}_2-\text{COOM}$  (es decir  $\text{R}^6 = -\text{CH}_2-$ ). Se pueden preparar los carboxilatos además también al añadirse a los grupos OH mediante una adición de Michael ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico. En el caso de que usen los ésteres, los mismos se saponifican después de la adición. En esta variante de síntesis se obtienen, en función de si se han usado ácido acrílico o ácido (met)acrílico o sus ésteres, grupos terminales  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOM}$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOM}$ .

Los grupos fosfatos se pueden incluir mediante reacción con pentóxido de fósforo, los grupos fosfonato mediante reacción con ácido vinilfosfónico.

Se pueden preparar compuestos con grupos mono- u oligosacárido al convertirse el correspondiente sacárido, por ejemplo, glucosa con ayuda de un catalizador ácido tal como, por ejemplo, ácido *para*-toluenosulfónico y *n*-butanol en el correspondiente butilacetato. El agua de reacción producida se puede retirar mediante aplicación de vacío de la

mezcla de reacción. A continuación se añade el compuesto (V) y se hace avanzar la transacetalización mediante eliminación por destilación del butanol del equilibrio. El catalizador ácido se puede neutralizar al final de la reacción mediante adición de base, por ejemplo, NaOH o KOH.

5 En función del tipo de grupos  $R^2$ , los compuestos obtenidos solamente presentan un grupo terminal  $-R^6-X$  o incluso varios grupos terminales y/o laterales  $-R^6-X$ .

En el caso de la inclusión del grupo terminal  $-R^6-X$ , evidentemente no se tienen que transformar todos los grupos OH de los compuestos de acuerdo con la invención terminados con H. Es posible hacer reaccionar solamente una parte de los grupos, por ejemplo solamente como promedio cada tercer grupo. De este modo se pueden adaptar las propiedades de los compuestos de acuerdo con la invención al fin deseado de uso.

10 En el caso del uso de glicidol son concebibles distintas variantes de síntesis. Si se usa glicidol no protegido, entonces los grupos  $R^2$  pueden estar ramificados y presentar grupos OH terminales o laterales. Estos grupos pueden hacerse reaccionar completa o incluso solo parcialmente hasta dar grupos  $-R^6-X$ . En caso de una reacción solo parcial, la reacción se realiza estadísticamente.

15 Si se usa glicidol (VIb) protegido, entonces se produce en primer lugar una cadena de polialcoxi no ramificada con un grupo OH terminal y grupos OH protegidos laterales. Ahora se puede escindir en primer por un lado los grupos protectores y efectuarse entonces la inclusión de los grupos  $-R^6-X$ . En este caso se produce un grupo  $R^2$  lineal que presenta grupos terminales y/o laterales  $-R^6-X$ . Si en una síntesis alternativa no se escinden en primer lugar los grupos protectores, sino que se efectúa en primer lugar la inclusión de los grupos  $-R^6-X$ , entonces solamente reaccionan los grupos OH terminales. La escisión de los grupos protectores se puede realizar después. En este caso se produce un grupo  $R^2$  que presenta un grupo terminal  $-R^6-X$  y, además, grupos metilol laterales  $-CH_2OH$ .

20

Uso de los compuestos de acuerdo con la invención

25 Los nuevos compuestos son adecuados para su uso como tensioactivos. Son particularmente adecuados para la preparación de soluciones de tensioactivos viscoelásticos y, por tanto, se pueden usar como componente de formulaciones espesantes. Como tensioactivos son adecuados en particular compuestos de Fórmula general (II), en los que los restos  $R^3$  y  $R^4$  no se refieren a H, y en los que los restos  $R^2$  presentan las Fórmulas generales (IIIb), (IIIc) o (IIId). Reducen la tensión superficial de agua a valores típicos para tensioactivos por debajo de 35 mN/m y forman micelas ya a concentraciones por debajo de 0,1 g/l. Las micelas formadas son muy estables, por consiguiente, los tensioactivos poco dinámicos.

30 Los nuevos compuestos son adecuados, a causa de sus propiedades de actividad interfacial, pero también a causa de su efecto espesante, además por ejemplo para el empleo en agentes de lavado y limpieza, tintes y pinturas, en formulaciones cosméticas y farmacéuticas, coadyuvantes de papel, material textil y cuero, formulaciones para la alimentación de seres humanos y animales, el sector de la construcción, formulaciones fitoprotectoras así como en general para la preparación de emulsiones y dispersiones. Frente a los líquidos no polares, estos tensioactivos reducen la tensión interfacial aceite/agua dependiendo del tipo del aceite usado y los restos  $R^3$  a  $R^4$  a valores por debajo de 5 mN/m.

35 Es particularmente adecuado como tensioactivo, por ejemplo, tris-(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxifenil)-metano transformado con óxido de etileno, en particular con 9 a 14 unidades de OE por grupo polialcoxi.

Los siguientes han de ilustrar con más detalle la invención:

I) Síntesis de los compuestos de acuerdo con la invención

#### 40 **Ejemplo de síntesis 1:**

Síntesis de tris-(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxifenil)-metano

Se preparó tris-(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxifenil)-metano (N° CAS 143560-44-5) mediante el procedimiento descrito por M. B. Dinger, M. J. Scott, Eur. J. Org. Chem. 2000, 2467. El tris-(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxifenil)-metano se abrevia en lo sucesivo también con TRIS.

#### 45 **Ejemplo de síntesis 2:**

Síntesis de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> mediante etoxilación de TRIS con 33 unidades de OE

50 En un autoclave de 2 l se mezcló TRIS (100 g) suspendido en tolueno (150 ml) con *terc*-butilato de potasio (3,0 g). Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>, se ajustó una presión previa de aproximadamente 130 kPa (1,3 bar) N<sub>2</sub> y se aumentó la temperatura a 119-121 °C. Se añadió mediante dosificación óxido de etileno (231 g) de tal manera que la temperatura permanece entre 119 °C-130 °C. A continuación se continuó agitando durante 16 h a 90 °C, se lava con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de silicatos de Mg disponibles en el mercado que, a continuación, se eliminan por filtración. Se obtienen 263 g de producto intermedio que presenta un número OH de 105,9 mg/g. En la segunda etapa se mezclan 239 g del producto intermedio

5 obtenido de este modo en un autoclave de 2 l con *terc*-butilato de potasio (1,5 g). Se lava tres veces con N<sub>2</sub>, se ajusta una presión previa de aproximadamente 130 kPa (1,3 bar) N<sub>2</sub> y se aumenta la temperatura a 119-121 °C. Se dosifica óxido de etileno (231 g) de tal manera que la temperatura permanece entre 119 °C-130 °C. A continuación se continúa agitando durante 16 h a 100 °C, se lava con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de silicatos de Mg disponibles en el mercado que, a continuación se eliminan por filtración. De este modo se obtienen 307 g del compuesto del título. Número OH: 87,5 mg/g. El TAI-RMN de <sup>1</sup>H (bib.: J. Loccafier, M. van Bos, E. Schacht, Polymer Bulletin, 1991, 27, 201) de la sustancia muestra un grado de etoxilación medio de 11 unidades de óxido de etileno por grupo OH fenólico.

### Ejemplo de Síntesis 3:

10 Síntesis de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub>[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na] mediante sulfatación

15 El producto sintetizado del Ejemplo 2 TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> se disuelve en diclorometano (45 g) y se enfría a 5-10 °C. Después se añade gota a gota ácido clorosulfónico (2,12 g) de tal manera que la temperatura no supera los 10 °C. Se deja en agitación durante 1 h a 10 °C, después durante una noche a temperatura ambiente antes de que se añada gota a gota la anterior mezcla de reacción a una solución acuosa de NaOH (50 %, 1,98 g) a como máximo 10 °C. Se retira el diclorometano en el rotavapor con ligero vacío a 35-45 °C. El producto se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H y se determina el contenido de agua de la solución (aproximadamente 60 %).

### Ejemplo de Síntesis 4:

Síntesis de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Y]<sub>3</sub> (Y = Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) mediante etoxilación de TRIS con 33 unidades de OE y sulfatación completa posterior

20 El producto del Ejemplo de Síntesis 2 (30 g), ácido aminosulfónico (CAS 5329-14-6; 5,0 g) y cantidades catalíticas de urea (17 g) se calientan durante 7 h a 85 °C. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se añaden 35 g de agua y se ajusta el valor de pH de la solución obtenida de este modo con hidróxido sódico al 50 % a pH = 9. El producto se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H y se determina el contenido de agua de la solución (aproximadamente 47 %).

25 **Ejemplo de Síntesis 5:**

Síntesis de TRIS[(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>3</sub>(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>13</sub>H]<sub>3</sub> mediante propoxilación de TRIS con 9 unidades de OP y etoxilación posterior con 39 unidades de OE.

30 En un autoclave se suspende TRIS (27,7 g) en tolueno (49 g) y se mezcla con *terc*-butilato de potasio (0,92 g). Se lava tres veces con N<sub>2</sub>, se ajusta una presión previa de aproximadamente 130 kPa (1,3 bar) N<sub>2</sub> y se aumenta la temperatura a 135 °C. Se añade mediante dosificación óxido de propileno (15,3 g) de tal manera que la temperatura permanece a 135 °C. A continuación se continúa agitando durante 16 h a 135 °C, se lava con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de silicatos de Mg disponibles en el mercado que, a continuación, se eliminan mediante filtración. Se obtienen 85 g de producto intermedio. En una segunda etapa se disuelven 34 g del producto intermedio obtenido de este modo en un autoclave en tolueno (70 ml) y se mezcla con *terc*-butilato de potasio (1,0 g). Se lava tres veces con N<sub>2</sub>, se ajusta una presión previa de aproximadamente 130 kPa (1,3 bar) N<sub>2</sub> y se aumenta la temperatura a 130 °C. Se añade mediante dosificación óxido de etileno (60 g) de tal manera que la temperatura permanece en 130 °C. A continuación se continúa agitando durante 16 h a 80 °C, se lava con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de silicatos de Mg disponibles en el mercado que, a continuación, se eliminan mediante filtración. De este modo se obtienen 73 g del compuesto del título. Número OH: 67,6 mg/g. El producto se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H.

### Ejemplo de síntesis 6

Alcoxilación de TRIS con 24 unidades de glicidol y 9 unidades de óxido de etileno

45 En un autoclave se suspende TRIS (50 g) en tolueno (100 g) y se mezcla con *terc*-butilato de potasio (1,7 g), así como éter de corona [18]corona-6 (4 g). Se lava tres veces con N<sub>2</sub>, se ajusta una presión previa de aproximadamente 130 kPa (1,3 bar) N<sub>2</sub> y se aumenta la temperatura a 120 °C. Se añade mediante dosificación una mezcla de glicidol (142 g) y óxido de etileno (31,5 g) a lo largo de un periodo de tiempo de 8 h de tal manera que la temperatura permanece en 120 °C. A continuación se continúa agitando durante 16 h a 80 °C, se lava con N<sub>2</sub>, se enfría a 70 °C y se vacía el reactor. El producto bruto básico se neutraliza con ayuda de silicatos de Mg disponibles en el mercado que, a continuación, se eliminan mediante filtración. Se obtienen 200 g del producto del título. El producto se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H.

50

II) Exámenes físico-químicos

IIa) Procedimientos aplicados:

Reología:

5 En experimentos de cizalla oscilatorios se pueden determinar las propiedades reológicas de un líquido. El módulo de memoria  $G'$  caracteriza las propiedades elásticas de un material,  $G''$  las propiedades viscosas.

Actividad interfacial:

Se determinó mediante el procedimiento de anillo de Du Nouy (DIN EN 14210) con un tensiómetro la tensión superficial del tensioactivo en solución acuosa. A partir de la evolución de la tensión superficial como función de la concentración de tensioactivo se determinó la concentración de formación de micelas crítica (cmc).

10 Según el procedimiento de la gota colgante se determinó la tensión interfacial de una solución acuosa de tensioactivo en relación con hexadecano como fase oleosa.

El procedimiento de la máxima presión de burbuja proporcionó informaciones con respecto a la dinámica de la molécula y con respecto a la estabilidad de las micelas.

Exámenes reológicos

15 Serie de examen 1:

Examen de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub>

20 Se determinaron las propiedades reológicas de una solución acuosa al 0,25 % de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> (de acuerdo con el Ejemplo de síntesis 2) a 25 °C. Los resultados están resumidos en las Figuras 1 y 2. Las mismas caracterizan las propiedades viscoelásticas de la muestra (módulo de memoria y pérdida), por un lado, como función de la deformación y, por otro lado, como función de la frecuencia de una deformación oscilatoria.

25 Además se determinó la influencia de la concentración de electrolitos y la temperatura sobre la viscosidad de una solución acuosa de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> con una velocidad de cizalla constante de 100 s<sup>-1</sup>. Para esto se examinó respectivamente una solución al 1 % de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> en agua sin adición de sal, en solución de NaCl 93 g/l y en solución de NaCl 185 g/l a distintas temperaturas. Los resultados están resumidos en la Figura 3 y muestran que la viscosidad de la molécula examinada es robusta frente a agua que contiene sal y temperatura.

Actividad interfacial de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub>

La tensión superficial asciende 32 mN/m (1 g/l, 25 °C).

La concentración de formación de micelas crítica en agua completamente desalinizada es 0,03 g/l (T = 25 °C)

30 La tensión superficial entre agua completamente desalinizada y hexadecano es 4,7 mN/m (c = 1 g/l; t = 10 min, T = 25 °C)

Exámenes con respecto a la dinámica:

35 La medición de la tensión superficial dinámica muestra que TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> en comparación con tensioactivos comerciales tales como etoxilatos de alcohol con longitudes de cadena de alquilo entre 10 y 15 átomos de C y grados de etoxilación de 5 a 15 OE apenas es dinámico. Esto quiere decir más exactamente que la actividad interfacial notable aparece no hasta después de 2 segundos, a partir de lo cual se puede deducir que las micelas son muy estables. Esto, a su vez, es una característica de tensioactivos viscoelásticos.

Serie de examen 2:

Examen de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub>[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na]

40 Los resultados los exámenes reológicos en TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub>[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na] están resumidos en las Figuras 4 y 5. Las mismas caracterizan las propiedades viscoelásticas de la muestra (módulo de memoria y pérdida), por un lado, como función de la deformación y, por otro lado, como función de la frecuencia de una deformación oscilatoria.

Actividad interfacial de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub>[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na]

45 La tensión superficial en agua completamente desalinizada asciende a 32,3 mN/m (1 g/l, 25 °C). La tensión interfacial entre agua completamente desalinizada y hexadecano es 6,9 mN/m (c = 1 g/l; t = 10 min, T = 25 °C). A partir de la dinámica reducida se pueden deducir micelas estables.



Serie de examen 3:

Examen de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>14</sub>H]<sub>3</sub>

5 Los resultados los exámenes reológicos en TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>14</sub>H]<sub>3</sub> (sintetizado de forma análoga al Ejemplo de síntesis 2, pero con 42 en lugar de 33 unidades de OE) los muestra la Figura 6. Se muestra que las propiedades viscosas de la muestra se intensifican parcialmente por el efecto de sal y temperatura.

Actividad interfacial de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>14</sub>H]<sub>3</sub>

La tensión superficial en agua completamente desalinizada asciende a 34,8 mN/m (1 g/l, 25 °C).

La tensión interfacial entre agua completamente desalinizada y hexadecano es 6,4 mN/m (t = 10 min, T = 25 °C). A partir de la dinámica reducida (medición de la tensión superficial dinámica) se pueden deducir micelas estables.

10 Serie de examen 4:

Examen del patrón de sustitución en el compuesto aromático

Se examinaron la tensión superficial y la tensión interfacial frente a hexadecano de soluciones acuosas al 0,1 % en peso de compuestos de acuerdo con la invención con distintos patrones de sustitución en los anillos de fenilo y, de hecho, de los siguientes compuestos:

- 15 A: TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub>  
 B: TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>14</sub>H]<sub>3</sub>  
 C: TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub>[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na]

Los distintos sustituyentes R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> así como los resultados están resumidos en la Tabla 4. R<sup>1</sup> siempre es H.

Tabla 4:

Tipo	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Tensión superficial [mN/m]		Tensión interfacial hexadecano/agua [mN/m]
			Anillo Du Nouy	Dinámica (1 s)	
A	H	H	57	62	19,6
A	Metilo	Metilo	48	62	12,8
A	<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo	33	60	5,4
B	<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo	35	58	6,4
C	<i>t</i> -butilo	<i>t</i> -butilo	32	68	6,9

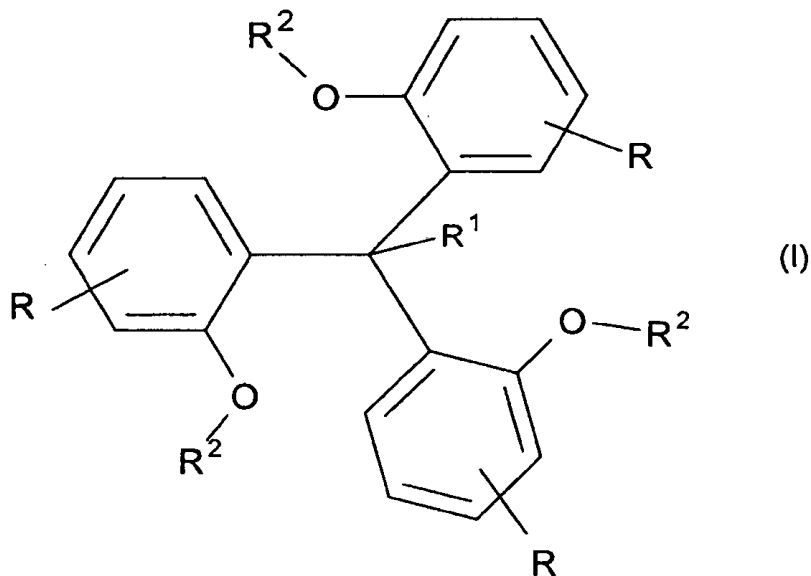
20 Los resultados muestran que el patrón de sustitución en los anillos de fenilo tiene gran influencia sobre las propiedades del tensioactivo y sobre la viscoelasticidad de los compuestos de acuerdo con la invención.

25 La molécula no sustituida en el compuesto aromático tiene solamente actividad interfacial extremadamente reducida. El compuesto sustituido con grupos metilo tiene una reducida actividad interfacial, mientras que el producto sustituido con grupos *t*-butilo presenta una elevada actividad interfacial.

Por tanto, la actividad interfacial se puede ajustar en los compuestos de acuerdo con la invención de forma sencilla.

REIVINDICACIONES

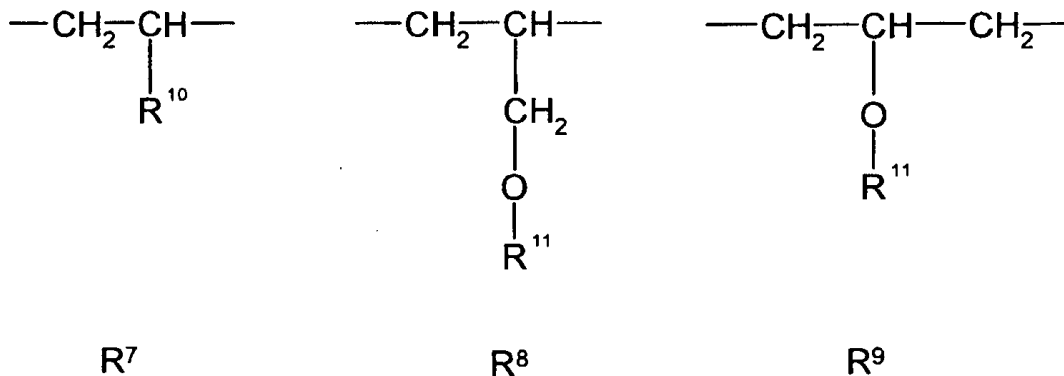
1. Derivados de tris(2-hidroxifenil)metano, **caracterizados porque** los derivados de tris(2-hidroxifenil)metano presentan la Fórmula general (I)



5 teniendo los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y R el siguiente significado:

R: independientemente entre sí, de 0 a 4 restos hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{30}$  por anillo fenilo,  
 $R^1$ : un resto seleccionado del grupo de H, OH, F, Cl, Br, I así como grupos hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{30}$ ,  
 $R^2$ : independientemente entre sí restos de Fórmula general  $-(R^5-O)_n-R^6-X$  (III), representando n un número de 1 a 50 y seleccionándose los restos  $R^5$  independientemente entre sí del grupo de restos  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$

10

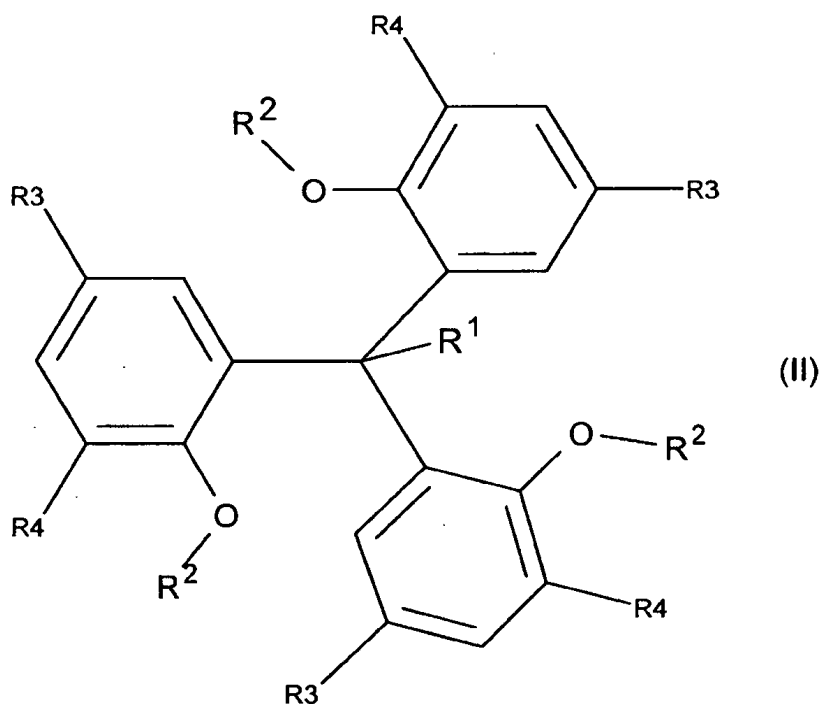


teniendo  $R^6$ , X,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  independientemente entre sí el siguiente significado:

15  $R^6$ : un enlace sencillo o un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de carbono que puede presentar opcionalmente grupos funcionales como sustituyentes,  
 X: H o un grupo hidrófilo, siendo el grupo hidrófilo un grupo ácido o un resto que comprende al menos un grupo OH,  
 $R^{10}$ : H o un resto hidrocarburo  $C_1$  a  $C_6$ ,  
 $R^{11}$ : un grupo  $-(R^5-O)_m-R^6-X$ , representando m un número de 0 a 50,

20 y ascendiendo el número total z de todos los grupos  $R^5$  en un resto  $R^2$  a de 1 a 50, a condición de que z se trate de un número de 2 a 50 en caso de que al menos un X represente H.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los compuestos presentan la Fórmula general (II)



teniendo  $R^1$  y  $R^2$  el significado que se ha representado anteriormente y representando  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí H o un resto hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{30}$ .

- 5 3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados porque** en el caso de  $R^3$  y  $R^4$  se trata independientemente entre sí de restos hidrocarburo  $C_1$  a  $C_6$  de cadena lineal o ramificados alifáticos.
4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados porque** en el caso de  $R^3$  y  $R^4$  se trata respectivamente de restos *t*-butilo.
5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** z representa un número de 5 a 30.
- 10 6. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** en el caso de X se trata de un grupo ácido seleccionado del grupo de grupos carboxilo  $-\text{COOM}$ , grupos ácido sulfónico  $-\text{SO}_3\text{M}$ , grupos sulfato  $-\text{OSO}_3\text{M}$ , grupos ácido fosfónico  $-\text{PO}_2\text{M}_2$  o grupos ácido fosfórico  $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ , en donde M representa  $\text{H}^+$  o un contraión  ${}^{1/k}\text{Y}^{\text{k}+}$  de valencia k.
- 15 7. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** en el caso de X se trata de un resto que comprende al menos un grupo OH, seleccionado del grupo compuesto de restos mono- y oligosacárido.
8. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** en el caso de al menos uno de los restos  $R^5$  se trata de un resto  $R^7$ , representando los restos  $R^{10}$  en  $R^7$  independientemente entre sí H, metilo o etilo.
- 20 9. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizados porque** en el caso de al menos el 50 % de los restos  $R^{10}$  se trata de H.
10. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** en el caso de los restos  $R^2$  se trata independientemente entre sí de restos de Fórmula general  $-(\text{R}^7\text{-O})_n\text{-R}^6\text{-X}$  (IIIa), seleccionándose los restos  $R^{10}$  en  $R^7$  independientemente entre sí del grupo de H, metilo o etilo, a condición de que en el caso de al menos el 50 % de los restos  $R^{10}$  se trate de H y representando n un número de 5 a 30.
- 25 11. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el caso de los restos  $R^2$  se trata independientemente entre sí de restos de Fórmula general  $-(\text{R}^7\text{-O})_n\text{-H}$  (IIIb), seleccionándose los restos  $R^{10}$  en  $R^7$  independientemente entre sí del grupo de H, metilo o etilo, a condición de que en al menos el 50 % de los restos  $R^{10}$  se trata de H y representando n un número de 5 a 30.
- 30 12. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** en el caso de los restos  $R^2$  se trata independientemente entre sí de restos de Fórmula general  $-(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{12})\text{-O})_a\text{-}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_b\text{-H}$  (IIIc), estando dispuestos los bloques de óxido de alquileo en este orden, tratándose en el caso de  $R^{12}$  de

restos hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono y representando a y b respectivamente números de 1 a 49, a condición de que la suma de a y b ascienda a de 2 a 50.

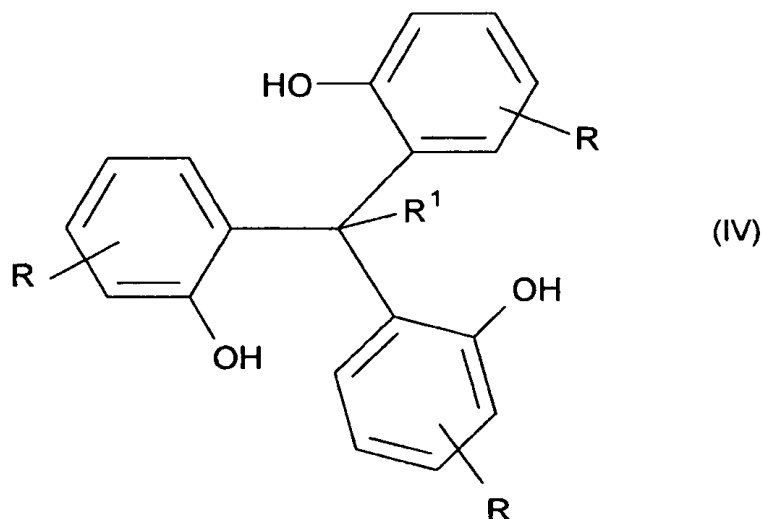
5 13. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** en el caso de los restos  $R^2$  se trata independientemente entre sí de restos  $-(CH_2-CH(R^{13})-O-)_n-R^6-X$  (IIIId), en donde en al menos uno de los restos  $R^2$  X no representa H y seleccionándose  $R^{13}$  del grupo de H, metilo y etilo, a condición de que en el caso de al menos el 20 % de los restos  $R^5$  se trate de H.

14. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso del grupo X se trata de grupos carboxilo  $-COOM$ , grupos ácido sulfónico  $-SO_3M$  o grupos sulfato  $-OSO_3M$ , estando definido M igual que anteriormente.

10 15. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el resto de Fórmula general (III) comprende restos  $R^8$  y/o  $R^9$ .

16. Derivados de tris(2-hidroxifenil)metano, que pueden obtenerse al polimerizar por radicales éster de vinilo de ácido carboxílico en presencia de compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 y al hidrolizar los grupos éster de vinilo polimerizados a continuación al menos parcialmente hasta dar grupos OH.

15 17. Procedimiento para la preparación de los compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** se facilita un compuesto de partida de Fórmula general (IV)



20 se alcoxila con reactivos seleccionados del grupo de óxidos de alquileo  $C_2$  a  $C_6$ , glicidol y carbonatos  $C_3$  a  $C_9$  cíclicos y después de esto se sustituyen opcionalmente los átomos de H terminales al menos parcialmente con restos  $-R^6-X$ .

18. Uso de compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 como tensioactivos y espesantes.

25 19. Uso de compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la producción de agentes de lavado y limpieza, tintes y pinturas, formulaciones cosméticas y farmacéuticas, coadyuvantes de papel, material textil y cuero, formulaciones para la alimentación de seres humanos y animales, el sector de la construcción, formulaciones fitoprotectoras así como en general para la preparación de emulsiones y dispersiones.

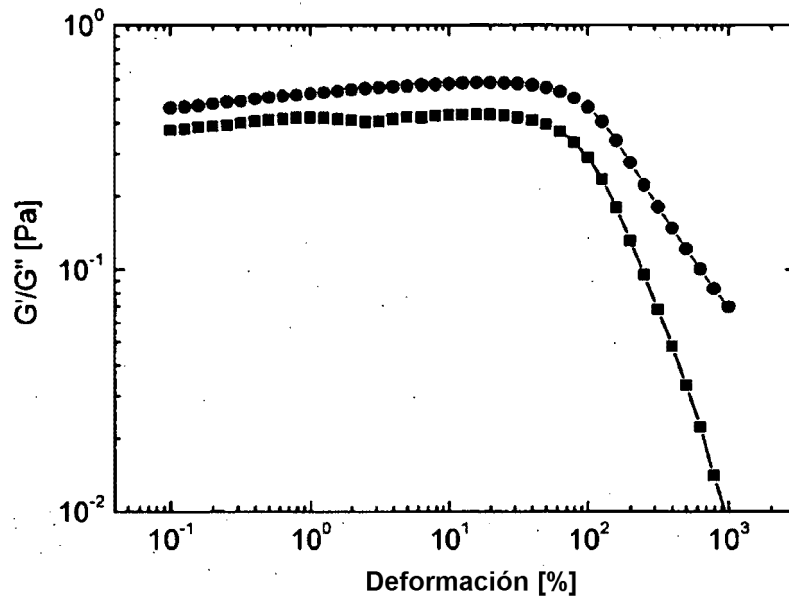


Figura 1: Módulo de memoria  $G'$  (-■-) y módulo de pérdida  $G''$  (-●-) de una solución al 0,25 % en agua salina 185 g/l de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> como función de la deformación con una frecuencia angular de 10 rad s<sup>-1</sup>.

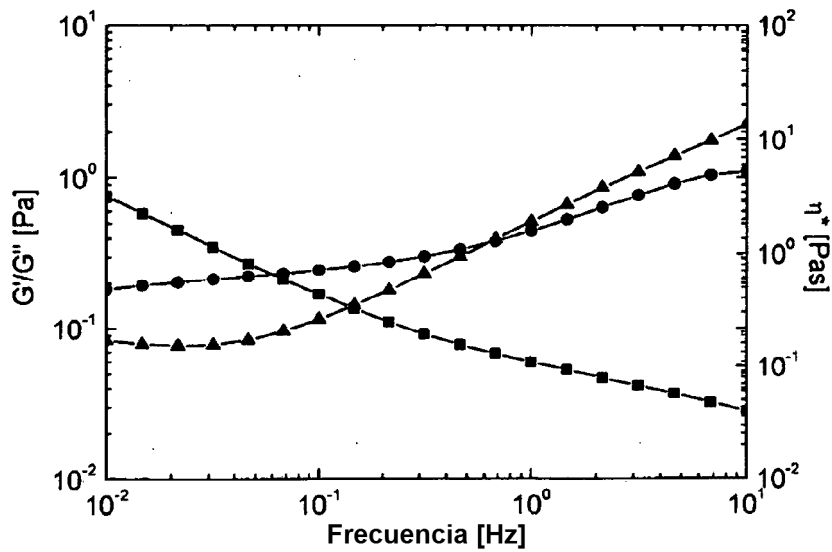


Figura 2: Módulo de memoria  $G'$  (-●-), módulo de pérdida  $G''$  (-▲-) y viscosidad compleja  $\eta^*$  (-■-) de una solución al 0,25 % en agua salina 185 g/l de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> como función de la frecuencia con deformación constante del 10 %.

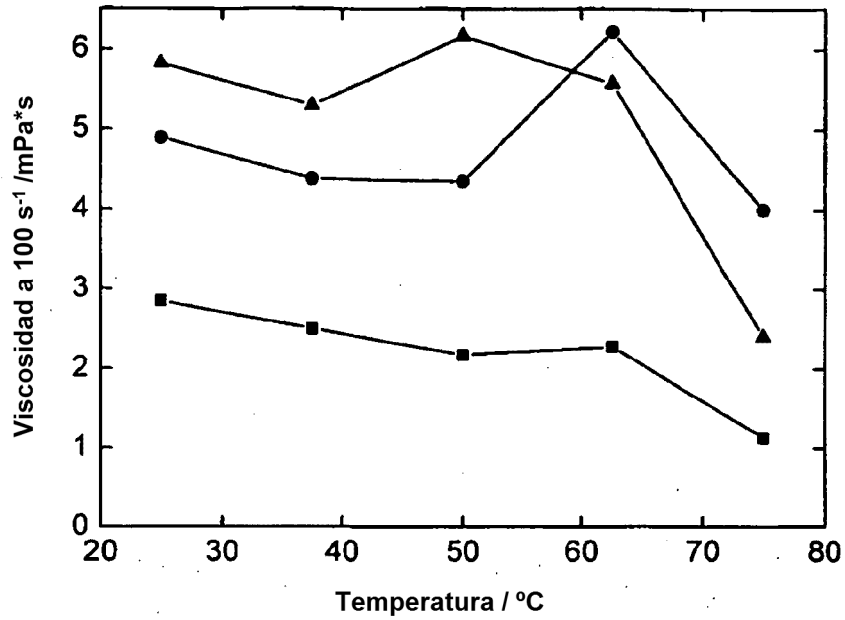


Figura 3: Viscosidades como función de la temperatura de una solución al 1 % de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>3</sub> en agua desalinizada (■), agua con 93 g/l (●) así como 185 g/l (▲) de sales disueltas (velocidad de cizalla = 100 s<sup>-1</sup>).

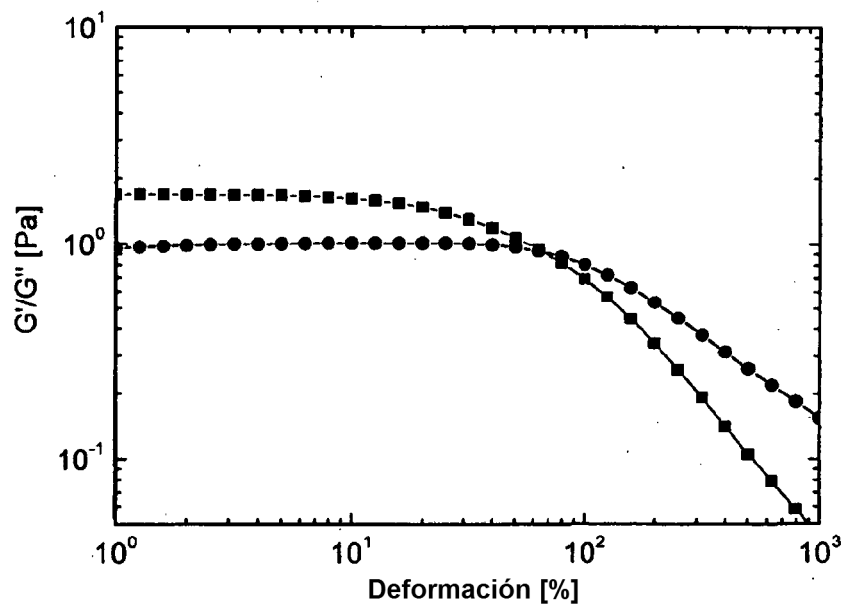


Figura 4: Módulo de memoria G' (■) y módulo de pérdida G'' (●) de una solución al 1 % en agua de NaCl 100 g/l de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub> [(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na] como función de la deformación con una frecuencia angular de 10 rad s<sup>-1</sup>.

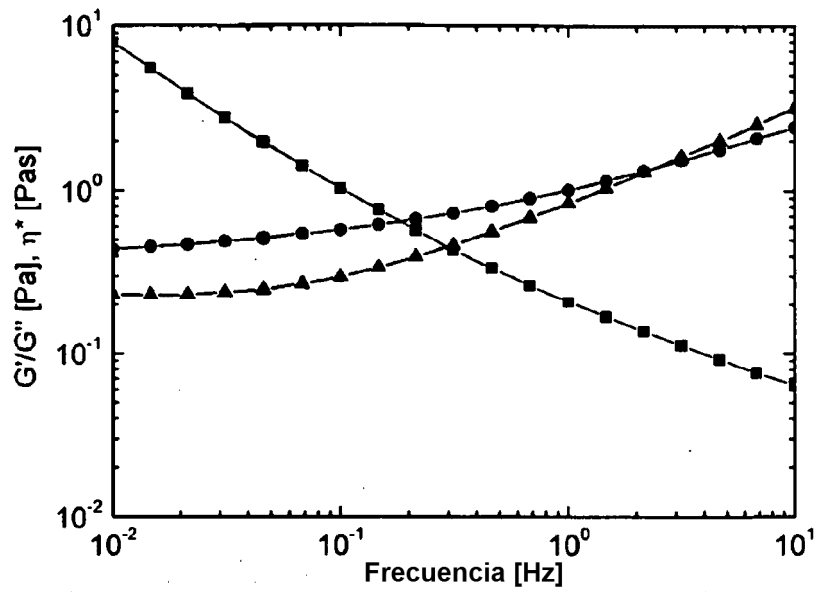


Figura 5: Módulo de memoria  $G'$  (●), módulo de pérdida  $G''$  (▲) y viscosidad compleja  $\eta^*$  (■) de una solución al 1 % en agua de NaCl 100 g/l de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>H]<sub>2</sub> [(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>11</sub>-SO<sub>3</sub>Na] como función de la frecuencia con deformación constante del 5 %.

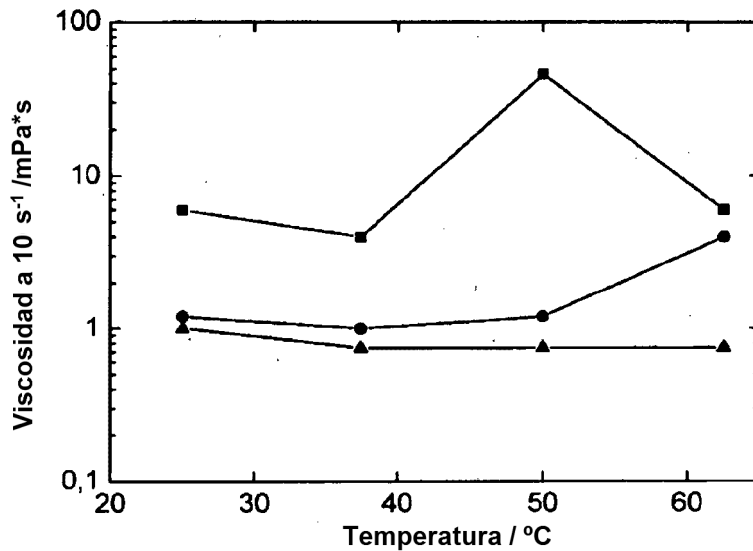


Figura 6: Viscosidades como función de la temperatura de una solución al 1 % de TRIS[(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>14</sub>H]<sub>3</sub> en agua desalinizada (▲), agua con 93 g/l (●) así como 185 g/l (■) de sales disueltas (velocidad de cizalla =  $10 \text{ s}^{-1}$ ).