

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 844**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/26** (2006.01)

**C07C 57/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10730180 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2454296**

54 Título: **Copolímeros, su uso como espesante y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

**15.07.2009 EP 09165576**

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

**01.03.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AL-HELLANI, RABIE;  
BRUCHMANN, BERND;  
SCHÖNFELDER, DANIEL;  
CRISTADORO, ANNA;  
LEYRER, REINHOLD J y  
ARISANDY, CHRISTOFER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 561 844 T3**

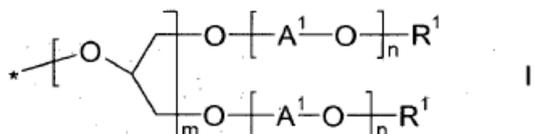
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Copolímeros, su uso como espesante y procedimiento para su preparación

La presente invención se refiere a copolímeros que contienen incorporado por polimerización como comonomero

- 5 (A) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado,  
 (B) al menos un (co)polímero, que presenta por molécula al menos una unidad estructural de fórmula general I:



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 10  $\text{R}^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  y aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ ,  
 $\text{A}^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ , arileno  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  y aralquileno  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ ,  
 $n$  son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,  
 $m$  son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6,

(C) al menos un comonomero adicional.

- 15 Además la presente invención se refiere al uso de copolímeros de acuerdo con la invención como espesante, por ejemplo en agentes de lavado o de limpieza.

Además la presente invención se refiere a compuestos (B), que son especialmente adecuados como comonomeros para la producción de copolímeros de acuerdo con la invención. Además la presente invención se refiere a compuestos que son especialmente adecuados para la síntesis de (co)polímeros de acuerdo con la invención.

- 20 Para ajustar la viscosidad en formulaciones acuosas, por ejemplo agentes de lavado y de limpieza, en pastas de impresión o en agentes para el cuidado corporal y preparaciones cosméticas, se usan con frecuencia espesantes (agentes espesantes). En el caso de los espesantes puede tratarse de espesantes naturales o sintéticos. Los espesantes sintéticos conocidos son en muchos casos copolímeros de ácido acrílico con acrilamida neutralizados con amoniaco, que contienen incorporado por polimerización pequeñas cantidades de un comonomero dos veces etilénicamente insaturado tal como por ejemplo metilénbisacrilamida.

- 25 Las propiedades de los espesantes conocidos pueden en sí mejorarse.

- 30 En muchos casos es indeseado el aceite blanco, que es necesario para la síntesis de los espesantes, se encuentra por lo tanto al menos en altas cantidades en los espesantes sintéticos en cuestión y que quedan en aplicaciones en materiales fibrosos tal como por ejemplo material textil y en este puede llevar a peores propiedades y a un peor tacto. En particular cuando se desea utilizar pastas de impresión a base de colorantes dispersos (colorantes de dispersión) o colorantes reactivos, se desea eliminar el espesante mediante lavado sencillo, lo que no se logra en muchos casos al usarse espesantes que contienen aceite blanco.

Se intenta también eliminar el aceite blanco después de la síntesis del espesante, por ejemplo mediante secado del espesante, en particular mediante secado por pulverización. Se obtienen entonces los denominados espesantes de polvo, que no siempre pueden mezclarse adecuadamente en otras formulaciones.

- 35 Se ha intentado vencer las desventajas del aceite blanco mediante el uso de espesantes asociativos. Los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua y tienen constituyentes hidrófobos de tipo tensioactivo, que pueden interactuar en un medio hidrófilo, en particular acuoso tanto con ellos mismos como con otras sustancias hidrófobas, en particular asociarse y formar una red. Mediante la red asociativa resultante se espesa o gelifica el medio.

- 40 Sin embargo, los espesantes asociativos conocidos pueden mejorarse todavía. En particular la estabilidad en sal no es aún suficiente en muchos casos. Además, en el caso de agentes de lavado líquidos se desea en muchos casos una transparencia mejorada, que permita un mejor éxito de ventas.

- 45 El documento WO 99/65958 describe espesantes solubles en álcali, que comprenden el producto de reacción de un ácido carboxílico insaturado, de un monómero monoetilénicamente insaturado y de un macromonomero alcoxlado, hidrófobo. El monómero monoetilénicamente insaturado comprende un grupo metilo; preferentemente se trata de un acrilato de metilo. Estos polímeros serán solubles en agua ya a un valor de pH en el intervalo de 4,5 a 6,0 y son adecuados por lo tanto para productos cosméticos.

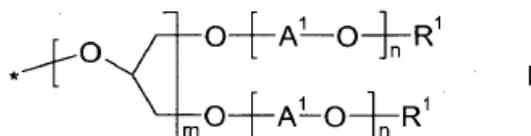
Es decir, existía el objetivo de proporcionar agentes de lavado que presentaran un comportamiento de lavado mejorado con un alto contenido en sal y una transparencia mejorada. Existía además el objetivo de proporcionar aditivos para agentes de lavado, con cuya ayuda pudieran ajustarse las propiedades deseadas. Existía además el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de los aditivos en cuestión. De manera correspondiente, se encontraron los copolímeros definidos al principio, denominados de forma abreviada también copolímeros de acuerdo con la invención. Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen incorporados por polimerización como comonómeros

- (A) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado,
- (B) al menos un (co)polímero, que se describe en detalle más adelante y que se denomina de forma abreviada también compuesto (B) o compuesto de acuerdo con la invención (B),
- (C) al menos un comonómero adicional.

Como ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado (A) son adecuados por ejemplo ácidos mono- o dicarboxílicos mono- y poli-etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido sórbico, y en particular ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados y sus anhídridos de bajo peso molecular. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados adecuados y sus anhídridos de bajo peso molecular son ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico y mezclas de varios de los compuestos mencionados anteriormente. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados adecuados son ácido etacrílico, ácido crotonico (E) y (Z) y preferentemente ácido acrílico. Se prefiere especialmente ácido metacrílico.

En una variante de la presente invención se utilizan mezclas de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturado y un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturado o su anhídrido, por ejemplo de ácido (met)acrílico y anhídrido de ácido maleico.

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen incorporados por polimerización además al menos un compuesto (B). Los compuestos (B) presentan por molécula al menos una, por ejemplo de media de 1 a 10 (media numérica), preferentemente hasta 5 y de manera especialmente preferente hasta 2 unidades estructurales de fórmula general I,



en la que las variables se definen tal como sigue:

R<sup>1</sup> son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno y preferentemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antraceno, 2-antraceno, 9-antraceno, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente bencilo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, sustituidos o no sustituidos, preferentemente ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, pudiendo estar sustituidos uno o varios átomos de C no adyacentes por oxígeno o N-H o N-CH<sub>3</sub>, a modo de ejemplo se mencionan 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo o 1,3-oxazolinilo, preferentemente se mencionan 2,2-dimetil-1,3-dioxolanilo y 2,2-dimetil-1,3-dioxanilo, y en particular alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-octadecilo, iso-octadecilo, n-eicosilo, iso-eicosilo.

A<sup>1</sup> son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo orto-fenileno, meta-fenileno, para-fenileno, 1,6-naftileno, 1,7-naftileno, 2,6-naftileno, 2,7-naftileno o 1,8-naftileno, aralquilenos C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> tal como por ejemplo -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- o -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, y en particular de alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, sustituidos o preferentemente no sustituidos, por ejemplo -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, preferentemente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, de manera muy especialmente preferente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200, preferentemente de 1 a 150, de manera especialmente preferente de 5 a 50,

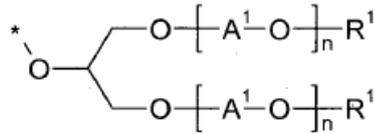
m se selecciona de 1 a 6, preferentemente a 4, de manera especialmente preferente a 2.

A este respecto en el caso de la variable n puede tratarse de un valor medio.

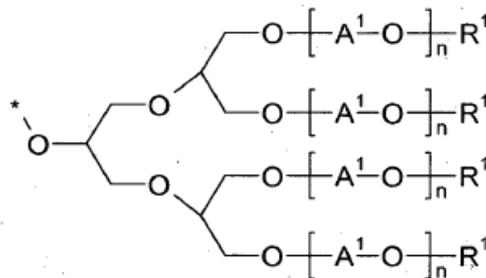
5 En el caso del compuesto (B) puede tratarse de un homopolímero que puede denominarse entonces también polímero (B). Preferentemente se trata sin embargo de copolímeros, denominados de forma abreviada copolímeros (B), seleccionados de copolímeros de bloque, copolímeros de injerto, copolímeros alternantes o preferentemente de copolímeros estadísticos. El compuesto (B) puede producirse por ejemplo mediante (co)polimerización iónica, por ejemplo aniónica, o preferentemente por radicales de uno o varios (co)monómeros, de los que al menos uno presenta una unidad estructural de fórmula general I.

Las unidades estructurales de fórmula I pueden tener por ejemplo el siguiente aspecto:

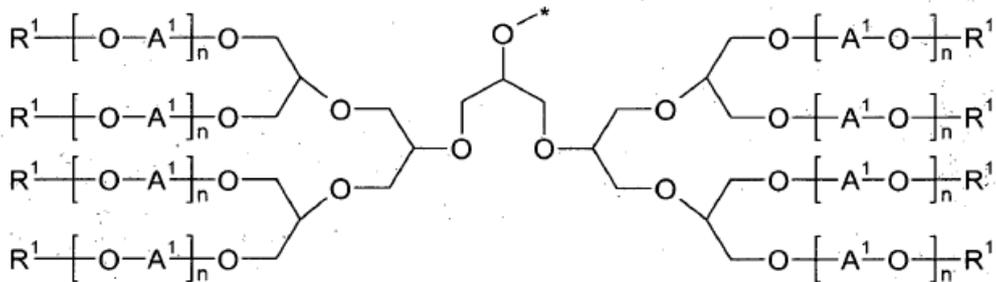
m = 1:



m = 2:

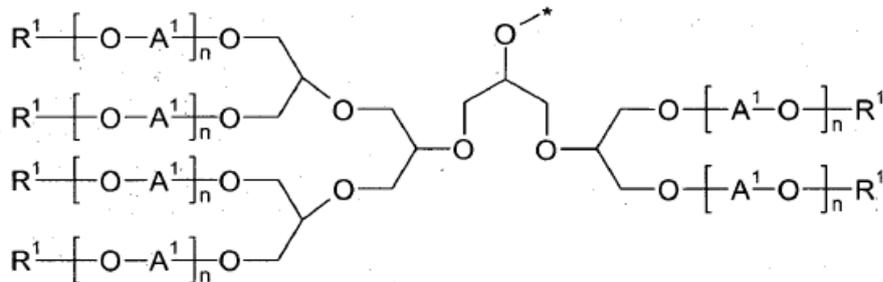


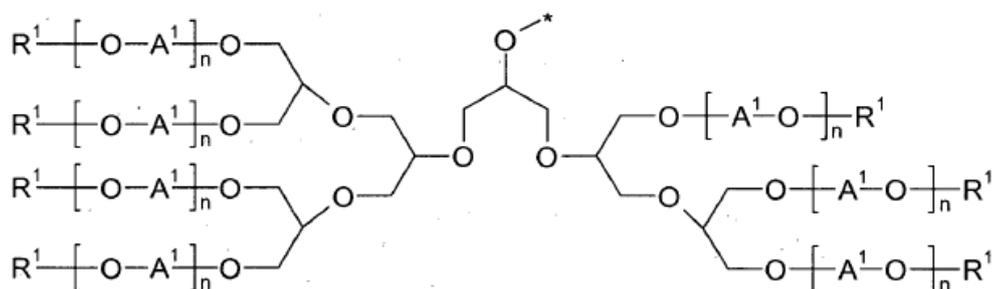
m = 3



10

En una forma de realización de la presente invención los compuestos (B) están impurificados con productos de una reacción incompleta. Debido a una reacción incompleta pueden formarse entonces por ejemplo las siguientes unidades estructurales:





- 5 Para el caso de que como copolímero se desee utilizar copolímeros estadísticos, pueden utilizarse aquellos copolímeros que además de unidades estructurales de fórmula general I presentan también al menos una unidad estructural que puede atribuirse al comonómero, siendo adecuado cualquier comonómero polimerizable por radicales, por ejemplo compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno, ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular ácido (met)acrílico, amidas o ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular ésteres alquílicos  $C_1-C_{10}$  del ácido (met)acrílico y (met)acrilonitrilo, además anhídrido de ácido maleico, comonómeros que contienen halógeno tal como por ejemplo cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno y  $\alpha$ -olefinas, por ejemplo 1-deceno, 1-hexeno, isobuteno o 1-dodeceno.
- 10 Para el caso de que como copolímero se desee utilizar copolímeros estadísticos, pueden utilizarse aquellos copolímeros que además de unidades estructurales de fórmula general I presentan al menos una unidad estructural de fórmula general II,



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 15  $R^2, R^3$  son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo  $C_1-C_6$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo; preferentemente n-alquilo  $C_1-C_4$  tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, de manera especialmente preferente metilo y en particular hidrógeno,
- 20  $R^4$  alquilo  $C_1-C_6$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo; preferentemente n-alquilo  $C_1-C_4$  tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, de manera especialmente preferente metilo y en particular  $COOM$  o hidrógeno,
- 25 M se selecciona de amonio, sustituido tal como por ejemplo metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etanolamonio, o preferentemente no sustituido, y en particular hidrógeno y cationes metálicos, por ejemplo cationes de metal alcalino tal como  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  o  $Cs^+$ , preferentemente  $Na^+$  o  $K^+$ . M puede representar un medio de equivalente de un catión de metal alcalinotérreo, por ejemplo representa un medio de equivalente de  $Ca^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ .

En una forma de realización de la presente invención  $R^3$  es metilo, y  $R^2$  y  $R^4$  son en cada caso hidrógeno.

- 30 En una forma de realización de la presente invención  $R^2, R^3$  y  $R^4$  son en cada caso hidrógeno.

En una forma de realización de la presente invención  $R^2$  y  $R^3$  son en cada caso hidrógeno, y  $R^4$  es  $COOM$ .

En una forma de realización de la presente invención el compuesto (B) presenta un peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 200 a 100.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente a 5.000 g/mol, determinado por ejemplo por cromatografía de permeación en gel (GPC).

- 35 En una forma de realización de la presente invención el compuesto (B) presenta un valor K según Fikentscher en el intervalo de 8 a 40, medido a 23 °C en mezclas de THF/agua, preferentemente en THF al 2 % en peso en agua.

En una forma de realización de la presente invención el compuesto (B) presenta una polidispersidad  $M_w/M_n$  en el intervalo de 1 a 4, preferentemente de 1,1 a 2 y de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,1 a 1,5.

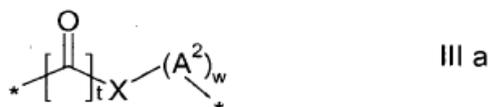
En una forma de realización de la presente invención el compuesto (B) presenta un índice de hidroxilo en el intervalo de 1 a 270, preferentemente de 5 a 10, de manera especialmente preferente de 10 a 70 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53240.

5 En una forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención presenta un peso molecular  $M_w$  en el intervalo de 1.000 a 10.000.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 1.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 50.000 a 500.000 g/mol, determinado por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

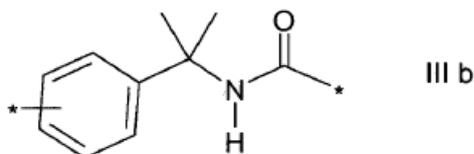
En una forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención presenta una polidispersidad  $M_w/M_n$  en el intervalo de 1 a 10.

10 En una forma de realización de la presente invención la relación molar de unidades estructurales de fórmula I con respecto a unidades estructurales de fórmula II en el copolímero de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 0,01 a 10, preferentemente de 0,05 a 2 y de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,5.

En una forma de realización de la presente invención, al menos una unidad estructural de fórmula general I está unida a través de un grupo de fórmula III a



o III b



a la estructura principal de copolímero de acuerdo con la invención, en la que las variables se seleccionan tal como sigue:

20 X se selecciona de un enlace sencillo, N-H y preferentemente oxígeno,

t se selecciona de cero y uno,

w se selecciona de cero y uno,

25  $A^2$  se selecciona de alquileo  $C_1-C_{50}$ , sustituido o preferentemente no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos  $CH_2$  no adyacentes por oxígeno. Ejemplos de grupos  $A^2$  adecuados son alquileo  $C_2-C_{10}$ , preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , de manera especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-$ , además  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  $-[CH_2-CH_2-O-]_y-$ ,  $-[CH(CH_3)-CH_2-O-]_y-$ ,  $-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_y-$ , siendo y un número entero en el intervalo de 2 a 20, preferentemente de 2 a 15 y en particular de 3 a 10.

30 Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen incorporado por polimerización además al menos un comonomero adicional (C). Comonomeros adecuados son compuestos etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse por radicales con los comonomeros (A) y (B). A modo de ejemplo pueden mencionarse: ésteres alquílicos  $C_1-C_{10}$  de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular de ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo tal como en particular estireno y  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -olefinas tal como en particular  $\alpha$ -olefinas  $C_{12}-C_{20}$ , además cloruro de vinilo, acrilonitrilo y N-vinilpirrolidona. Ejemplos preferidos de ésteres alquílicos  $C_1-C_{10}$  de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo.

40 En una forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención contiene incorporados por polimerización al menos dos comonomeros adicionales distintos (C). En otra forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención contiene incorporado por polimerización precisamente un comonomero adicional (C).

En una forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención contiene incorporado por polimerización:

del 0,1 al 99 % en peso, preferentemente del 5 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 50 % en peso de ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado (A),

del 0,001 al 99 % en peso, preferentemente del 0,01 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso de compuesto (B), en conjunto del 0,1 al 99 % en peso, preferentemente del 5 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 60 % en peso de otro u otros comonomeros (C).

A este respecto, los datos en % en peso se refieren en cada caso a todo el copolímero de acuerdo con la invención.

- 5 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de copolímeros de acuerdo con la invención como espesante, en particular como espesante asociativo. A este respecto los copolímeros de acuerdo con la invención se benefician de su propiedad de que presentan un comportamiento de solubilidad fuertemente dependiente del valor de pH en medio acuoso. Un aspecto adicional de la presente invención es por consiguiente el uso de los copolímeros de acuerdo con la invención como aditivo en agentes de lavado y de limpieza así como en preparaciones cosméticas.
- 10 Es objetivo además un procedimiento para la purificación de sustratos textiles con el uso de los copolímeros de acuerdo con la invención.

- 15 Un objeto adicional de la presente invención son agentes de lavado y de limpieza así como preparaciones cosméticas, que contienen al menos un copolímero de acuerdo con la invención. A este respecto por agentes de lavado se entienden principalmente agentes de lavado para material textil, mientras que los agentes de lavado se refieren a superficies duras tal como por ejemplo porcelana, cerámica, vidrio, piedra, madera u hormigón. Por preparaciones cosméticas se entienden no solo pomadas, lociones, exfoliantes y otras preparaciones que son adecuadas directamente como preparaciones cosméticas, sino también aquellas preparaciones que se usan como base para productos cosméticos de consumo.

- 20 Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden utilizarse a este respecto en forma de sus ácidos libres o en forma parcial o completamente neutralizada, por ejemplo neutralizada parcial o completamente con cationes amonio, de metal alcalinotérreo o preferentemente cationes de metal alcalino. Preferentemente los copolímeros de acuerdo con la invención se utilizan en forma no neutralizada, es decir como ácido libre, y neutralizada sólo inmediatamente antes o durante el proceso de lavado o de limpieza.

- 25 Los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención o las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden encontrarse en forma líquida o sólida.

Los agentes de lavado sólidos de acuerdo con la invención contienen preferentemente los siguientes componentes:

- (a) del 0,05 al 20 % en peso de al menos un copolímero de acuerdo con la invención,  
 (b) del 0,5 al 40 % en peso de al menos un tensioactivo no iónico, aniónico y/o catiónico,  
 (c) del 0,5 al 50 % en peso de un adyuvante orgánico,  
 (d) del 0 al 10 % en peso de un coadyuvante orgánico y  
 (e) del 0 al 60 % en peso de otras sustancias contenidas habituales, tal como agentes de fijación, enzimas, perfume, formadores de complejos, inhibidores de la corrosión, agentes blanqueantes, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisamiento adicionales, poliésteres de liberación de suciedad, aditivos protectores de fibras y del color, siliconas, colorantes, bactericidas, mejoradores de la disolución y/o adyuvantes de disolución,
- 30  
 35

dando como resultado la suma de los componentes (a) a (e) preferentemente el 100 % en peso.

Las formulaciones de agente de lavado sólidos de acuerdo con la invención pueden encontrarse en forma de polvo, de granulado, de extruido o de comprimido.

- 40 Las formulaciones de agente de lavado líquidas de acuerdo con la invención tienen preferentemente la siguiente composición:

- (a) del 0,05 al 20 % en peso de al menos un copolímero de acuerdo con la invención,  
 (b) del 0,5 al 40 % en peso de al menos un tensioactivo no iónico, aniónico y/o catiónico,  
 (c) del 0 al 20 % en peso de un adyuvante orgánico,  
 (d) del 0 al 10 % en peso de un coadyuvante orgánico,  
 (e) del 0 al 60 % en peso de otras sustancias contenidas habituales, tal como sosa, enzimas, perfume, formadores de complejos, inhibidores de la corrosión, agentes blanqueantes, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores del agrisamiento adicionales, poliésteres de liberación de suciedad, aditivos protectores de fibras y del color, siliconas, colorantes, bactericidas, disolventes orgánicos, solubilizantes, hidrótrofos, espesantes y/o alcanolaminas y  
 (f) del 0 al 99,45 % en peso de agua.
- 45  
 50

Como tensioactivos no iónicos (b) son adecuados a este respecto sobre todo:

- Alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alcoxilados, tal como alcoxilatos de alcohol graso, alcoxilatos de oxoalcohol y alcoxilatos de alcohol de Guerbet: la alcoxilación puede tener lugar con óxidos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Pueden encontrarse copolímeros de bloque o copolímeros estadísticos. Por mol de alcohol contienen habitualmente de 1 a 50 moles, preferentemente de 1 a 20 mol, de al
- 55

menos un óxido de alquileo. El óxido de alquileo especialmente preferido es óxido de etileno. Los alcoholes tienen preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono.

- Alcoxilatos de alquilfenol, en particular etoxilatos de alquilfenol, que contienen cadenas de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> y de 5 a 30 moles de óxido de alquileo/mol.
- 5 - Alquilpoliglucósidos, que contienen cadenas de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> y por regla general de 1 a 20, preferentemente de 1,1 a 5 unidades de glucósido.
- N-alquilglucamidas, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso así como copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.

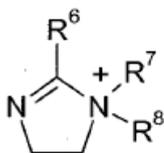
Tensioactivos aniónicos adecuados son por ejemplo:

- 10 - Sulfatos de alcoholes (grasos) con 8 a 22, preferentemente 10 a 18 átomos de carbono, en particular sulfatos de alcohol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>, sulfatos de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, sulfatos de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, laurilsulfato, cetilsulfato, miristilsulfato, palmitilsulfato, estearilsulfato y sulfato de alcohol graso de sebo.
- Alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alcoxilados sulfatados (alquiletersulfatos): compuestos de este tipo se producen por ejemplo porque se alcoxila en primer lugar un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente un alcohol C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo un alcohol graso y a continuación se sulfato el producto de alcoxilación. Para la alcoxilación se usa preferentemente óxido de etileno.
- 15 - Alquilbencenosulfonatos lineales C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> (LAS), preferentemente alquiltoluenosulfonatos y alquilbencenosulfonatos lineales C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>.
- Alcanosulfonatos, en particular alcanosulfonatos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, preferentemente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>.
- 20 - Jabones, tal como las sales de Na y K de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>.

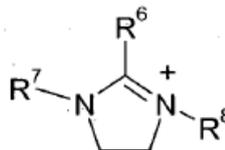
El tensioactivo aniónico se añade al agente de lavado preferentemente en forma de sales. Cationes adecuados son a este respecto por ejemplo iones de metal alcalino, tal como sodio, potasio y litio, y sales de amonio, tal como sales de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)-amonio y tri(hidroxietil)amonio.

Como tensioactivos catiónicos especialmente adecuados se mencionan:

- 25 - alquilaminas C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>;
- sales de N,N-dimetil-N-(hidroxi-alquil C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>)amonio;
- compuestos de mono- y di-(alquil C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>)dimetilamonio cuaternizados con agentes de alquilación;
- esterquats, en particular mono-, di- y trialcanolaminas esterificadas cuaternarias, que están esterificadas con ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>;
- 30 - imidazolinquats, en particular sales de 1-alquilimidazolinio de fórmulas VI o VII



VI



VII

en las que las variables tienen el siguiente significado:

- R<sup>6</sup> son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> o alquenido C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>;
- R<sup>7</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 35 R<sup>8</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto R<sup>6</sup>-(CO)-Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (Y oxígeno o -NH-; p: 2 o 3), en el que para el caso de que R<sup>8</sup> sea igual a R<sup>6</sup>-(CO)-Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, al menos un resto R<sup>6</sup> representa alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>.

Como adyuvantes inorgánicos son adecuados en particular:

- 40 - alumosilicatos cristalinos y amorfos con propiedades de intercambio iónico tal como sobre todo, zeolitas: distintos tipos de zeolitas son adecuadas, en particular las zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma de Na o en formas en las que Na está parcialmente cambiado por otros cationes tal como Li, K, Ca, Mg o amonio,
- silicatos cristalinos, tal como en particular disilicatos y silicatos estratificados, por ejemplo δ- y β-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los silicatos pueden utilizarse en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o sales de amonio, se prefieren los silicatos de Na, Li y Mg,
- 45 - silicatos amorfos, tal como metasilicato de sodio y disilicato amorfo,
- carbonatos e hidrogenocarbonatos: estos pueden utilizarse en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o sales de amonio. Se prefieren carbonatos e hidrogenocarbonatos de Na, Li y Mg, en particular carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio,

- polifosfatos, tal como trifosfato de pentasodio.

Como coadyuvantes orgánicos son adecuados sobre todo:

- 5 - Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, tal como ácido cítrico, ácido cítrico modificado de forma hidrófoba, por ejemplo ácido agarícico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido imidosuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, ácidos alquil- y alqueniilsuccínicos y ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido  $\beta$ -alanin-diacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido serindiacético, ácido isoserindiacético, ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético, ácido etilendiaminosuccínico y ácido metil- y etilglicindiacético.
- 10 - Oligómeros y ácidos carboxílicos poliméricos, tal como homopolímeros de ácido acrílico y ácido asparagínico, ácido oligomaleico, copolímeros de ácido maleico con ácido acrílico, ácido metacrílico u olefinas $C_2-C_{22}$ , por ejemplo isobuteno o  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, con vinil-alquil  $C_1-C_8$  éteres, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster de ácido (met)acrílico de alcoholes  $C_1-C_8$  y/o estireno, copolímeros de ácido acrílico con ácido metacrílico u olefinas  $C_2-C_{22}$ , por ejemplo isobuteno u  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, en particular con  $\alpha$ -olefinas
- 15  $C_{10}-C_{22}$ , vinil-alquil  $C_1-C_8$  éteres, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes  $C_1-C_8$  y estireno. Se prefieren los homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico. Los oligómeros y ácidos carboxílicos poliméricos se utilizan en forma de ácido o como sal de sodio.

20 Agentes blanqueantes adecuados son por ejemplo productos de adición de peróxido de hidrógeno en sales inorgánicas, tal como perborato de sodio monohidratado, perborato de sodio tetrahidratado y carbonato de sodio perhidratado, y ácidos percarboxílicos, tal como ácido ftalimidopercaproico.

Como activadores del blanqueo son adecuados por ejemplo N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina (TAED), p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio y acetonitrilmetil-sulfato de N-metilmorfolinio.

25 Preferentemente las enzimas utilizadas en los agentes de lavado son proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, oxidadas y peroxidadas.

Inhibidores de la transferencia de color adecuados son por ejemplo homopolímeros, copolímeros y polímeros de injerto de 1-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol o 4-vinilpiridina-N-óxido. También homopolímeros y copolímeros que han reaccionado con ácido cloroacético de la 4-vinilpiridinas son adecuados como inhibidores de la transferencia de color.

30 Otras sustancias contenidas de agente de lavado en sí habituales son conocidas. Descripciones detalladas pueden encontrarse por ejemplo en los documentos WO 99/06524 y WO 99/04313 y en "Liquid Detergents", Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel decker, Nueva York, 1997, página 272-304.

35 Se descubrió además que pueden usarse copolímeros de acuerdo con la invención y dispersiones acuosas o soluciones de copolímero de acuerdo con la invención como espesante en limpiadores para superficies duras. Es por tanto objetivo de la presente invención el uso de copolímeros de acuerdo con la invención y de dispersiones o soluciones acuosas de copolímero de acuerdo con la invención como aditivo para limpiador para superficies duras. Un objeto adicional de la presente invención son limpiadores para superficies duras, que contiene copolímero de acuerdo con la invención. Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la limpieza de superficies duras con el uso de copolímero de acuerdo con la invención o de dispersiones o soluciones acuosas de

40 copolímero de acuerdo con la invención.

Por limpiadores para superficies duras se entenderán por ejemplo limpiadores para la limpieza de metal, plástico, vidrio y cerámica, limpiadores de suelos, limpiadores de sanitarios, limpiadores multiusos en el sector doméstico y en ampliaciones industriales, limpiadores técnicos (para el uso en instalaciones de autolavado o limpiadores de alta presión), limpiadores en frío, limpiadores de vajilla, abrillantadores, limpiadores desinfectantes, limpiadores para la

45 industria alimentaria y de bebidas, en particular como limpiadores de botellas, como limpiadores CIP (*Cleaning-in-Place*) en industrias lácteas, cervecerías y otros establecimientos de fabricantes de alimentos. Limpiadores, que contienen copolímero de acuerdo con la invención, son adecuados especialmente para la limpieza de superficies duras tal como vidrio, plástico y metal. Los limpiadores pueden estar ajustados de manera alcalina, ácida o neutra. Contienen habitualmente uno o varios tensioactivos en cantidades de aproximadamente el 0,2 al 50 % en peso. A este respecto puede tratarse de tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos así como de mezclas de

50 tensioactivos, que son compatibles entre sí, por ejemplo mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos o de tensioactivos catiónicos y no iónicos. Los limpiadores alcalinos pueden contener sosa, potasa, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, sesquicarbonato de sodio, sesquicarbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, bases de amina tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, amoníaco o silicato

55 en cantidades de hasta el 60 % en peso, en algunos casos incluso hasta el 80 % en peso. Limpiadores de acuerdo con la invención para superficies duras pueden contener además citratos, gluconatos o tartratos en cantidades de hasta el 80 % en peso. Los limpiadores de acuerdo con la invención para superficies duras pueden encontrarse en forma sólida o en forma líquida.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero de acuerdo con la invención está contenida en los limpiadores de acuerdo con la invención para superficies duras en cantidades del 0,1 al 20, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso contienen.

5 Un objeto adicional de la presente invención son preparaciones cosméticas, que contienen al menos un copolímero de acuerdo con la invención. Las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden utilizarse por ejemplo para el cuidado de la piel, el cabello, de la córnea, de las uñas de las manos o de los pies o para el cuidado de la boca.

Las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden encontrarse como soluciones acuosas o acuosas-alcohólicas, como emulsiones O/W o W/O.

10 En una forma de realización de la presente invención, las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención se encuentran en forma de champús, cremas, espumas, pulverizaciones (pulverización de bomba o aerosol), geles, pulverizaciones de gel, lociones o mousse y pueden formularse de manera correspondiente con sustancias auxiliares adicionales habituales.

15 En el caso de las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención puede tratarse de agentes cosméticos para la piel, cosméticos para el cabello, farmacéuticos, higiénicos o farmacéuticos. Debido a sus propiedades filmógenas, los copolímeros descritos anteriormente son adecuados en particular como aditivos para cosméticos para el cabello y la piel.

20 Preferentemente, las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención se encuentran en forma de una pulverización, un gel, una espuma, una pomada, crema, una emulsión, una suspensión, una loción, una leche o una pasta. En el caso deseado, pueden utilizarse también liposomas o microsferas.

Además del copolímero de acuerdo con la invención las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden contener al menos un portador. Ejemplos de portadores adecuados son:

- i) agua,
- 25 ii) disolventes orgánicos miscibles con agua, preferentemente alcoholes  $C_2-C_4$ , en particular etanol,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres distintos de iii) de ácidos monocarboxílicos  $C_6-C_{30}$  con alcoholes mono-, di- o trihidroxilados,
- v) hidrocarburos acíclicos y cíclicos saturados,
- vi) ácidos grasos,
- vii) alcoholes grasos,
- 30 viii) gas propelente,

y mezclas de los mismos.

35 Ejemplos de portadores son en particular aceites y grasas, seleccionadas de hidratos de carbono de baja polaridad, tal como aceites minerales; hidratos de carbono saturados lineales, preferentemente con más de 8 átomos de C tal como tetradecano, hexadecano, octadecano etc., hidratos de carbono cíclicos tal como decahidronaftaleno, hidratos de carbono ramificados; aceites animales y vegetales, ceras, ésteres de cera, vaselina, ésteres, preferentemente ésteres de ácidos grasos, tal como por ejemplo los ésteres de monoalcoholes  $C_1-C_{40}$  con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{22}$ , tal como isoestearato de isopropilo, miristato de n-propilo, miristato de iso-propilo, palmitato de n-propilo, palmitato de iso-propilo, palmitato de hexacosanilo, palmitato de octacosanilo, palmitato de triacontanilo, palmitato de dotriacontanilo, palmitato de tetratriacontanilo, estearato de hexacosanilo, estearato de octacosanilo, estearato de triacontanilo, estearato de dotriacontanilo, estearato de tetratriacontanilo, salicilatos, tal como salicilatos  $C_1-C_{10}$ , por ejemplo salicilato de octilo, ésteres de benzoato tal como benzoatos de alquilo  $C_{10}-C_{15}$ , benzoato de bencilo, otros ésteres cosméticos, tal como triglicéridos de ácido graso, monolaurato de propilenglicol, monolaurato de polietilenglicol, lactatos de alquilo  $C_{10}-C_{15}$  y mezclas de los mismos.

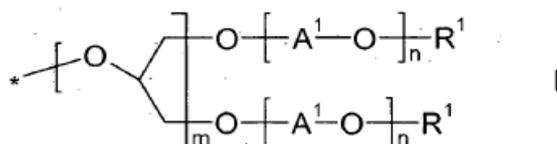
45 Aceites de silicona adecuados portador son por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio en número de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol. Los siloxanos cíclicos preferidos presentan anillos de 4 a 8 miembros. Los siloxanos cíclicos adecuados pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo el nombre ciclometicona.

50 Componentes de aceite o de grada preferidos como portador se seleccionan de entre parafina y aceites de parafina, vaselina, grasas y aceites naturales, tal como aceite de ricino, aceite de soja, aceite de cacahuate, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendras, aceite de semilla de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, esperma de ballena, acetol de esperma, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba, alcoholes grasos tal como alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol cetílico, ácidos grasos, tal como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linólico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos distintos de los mismos; ceras, tal como cera de abejas, cera de carnauba, cera de candelilla, esperma de ballena así como mezclas de los componentes de

aceite o de grasa mencionados anteriormente.

Además de copolímero de acuerdo con la invención y portador, las preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden contener: al menos un constituyente distinto del portador y el copolímero de acuerdo con la invención, que se selecciona de entre sustancias para el cuidado y principios activos de acción cosmética tal como ácidos AHA, ácidos de frutas, ceramidas, fitantriol, colágeno, vitaminas y provitaminas, por ejemplo vitamina A, E y C, retinol, bisabolol, paritenol, emulsionantes y co-emulsionantes, tensioactivos, agentes conservantes, aceites perfumados, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros de injerto, compuestos de silicona, polímeros que contienen silicona solubles en agua o dispersable, agentes fotoprotectores naturales y sintéticos, agentes blanqueantes, gelificantes, agentes para el cuidado, agentes de color, colorantes, pigmentos, micropigmentos tal como óxido de titanio u óxido de zinc, agentes de turbidez, agentes de tinción, agentes de bronceado, agentes que proporcionan consistencia, humectantes, reengrasantes, colágeno, hidrolizados de proteína, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes, promotores de la disolución, repelentes, agentes de sobreengrasamiento, ceras de brillo perlado, agentes que proporcionan consistencia, solubilizadores, formadores de complejos, reguladores del valor de pH, reflectores, proteínas e hidrolizados de proteína (por ejemplo proteínas de trigo, almendras o guisante) y plastificantes.

Un objeto adicional de la presente invención son compuestos (B). Los compuestos de acuerdo con la invención (B) presentan por molécula al menos una unidad estructural de fórmula general I,



A este respecto las variables se definen tal como anteriormente:

R¹ son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno o preferentemente arilo C₆-C₃₀, preferentemente arilo C₆-C₁₄, en particular fenilo; aralquilo C₇-C₃₀, preferentemente bencilo; cicloalquilo C₃-C₁₀, en particular ciclopentilo o ciclohexilo, y en particular alquilo C₁-C₃₀, preferentemente alquilo C₁-C₂₀.

A¹ son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de arileno C₆-C₁₀, preferentemente fenileno, aralquileno C₇-C₁₀ tal como por ejemplo -CH(C₆H₅)- o -CH₂-CH(C₆H₅)-, y en particular de alquileno C₂-C₁₀, sustituido o preferentemente no sustituido, preferentemente -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, de manera muy especialmente preferente -CH₂-CH₂-,

n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200, preferentemente de 1 a 150, de manera especialmente preferente de 5 a 50,

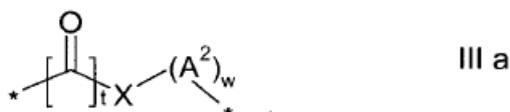
m se selecciona de 1 a 6, preferentemente a 4, de manera especialmente preferente a 2.

En una forma de realización de la presente invención el compuesto de acuerdo con la invención (B) presenta un peso molecular M<sub>w</sub> en el intervalo de 200 a 100.000 g/mol, preferentemente a 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente a 5.000 g/mol, determinado por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Un patrón adecuado es por ejemplo poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

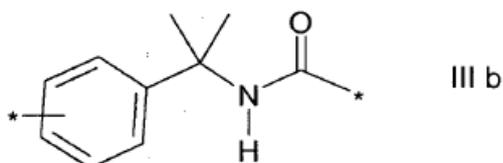
En una forma de realización de la presente invención, el compuesto (B) presenta un valor K según Fikentscher en el intervalo de 8 a 40, medido a 23 °C en mezclas de THF/agua, preferentemente en solución al 2 % en peso en THF.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de acuerdo con la invención (B) presenta una polidispersidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el intervalo de 1 a 4, preferentemente de 1,1 a 2 y de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,1 a 1,5.

En una forma de realización de la presente invención al menos una unidad estructural de fórmula general I está unida a través de un grupo de fórmula III a

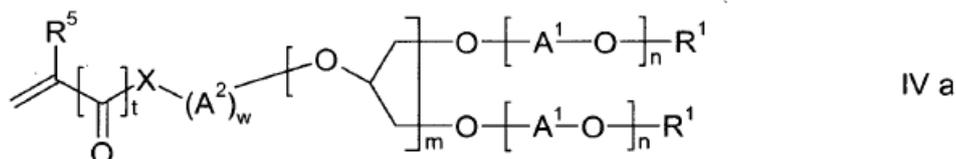


o III b

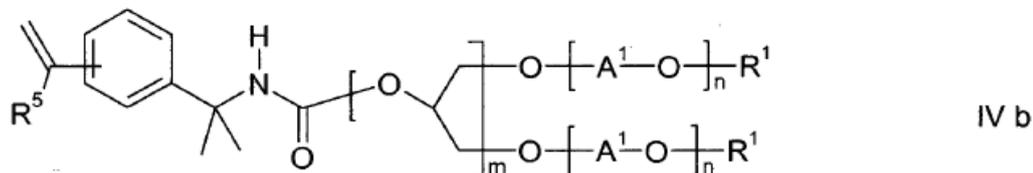


a la estructura principal de copolímero de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de acuerdo con la invención (B) contiene incorporado por polimerización al menos un comonómero de fórmula general IV a o IV b,



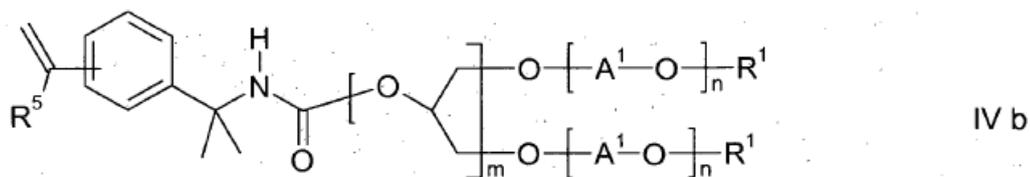
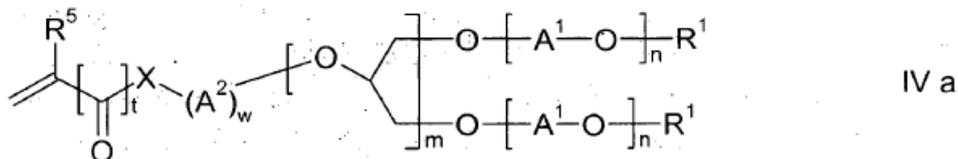
5



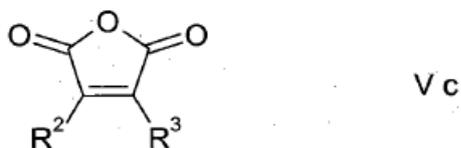
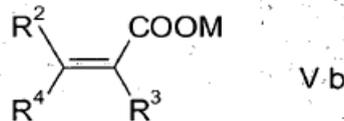
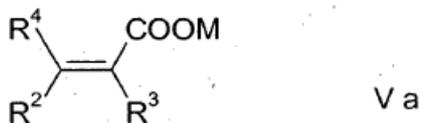
en las que R<sup>5</sup> se selecciona de metilo e hidrógeno y las variables restantes se definen tal como anteriormente.

Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de compuestos de acuerdo con la invención (B), que se caracteriza porque se polimeriza preferentemente por radicales al menos un (co)monómero de fórmula general IV a o IV b

10



preferentemente en presencia de al menos un comonómero de fórmula general V a a V c

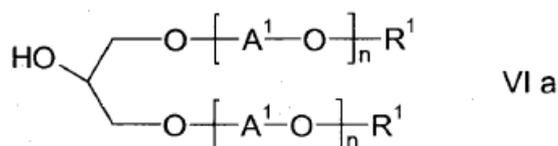


15 en las que las variables se definen tal como sigue:

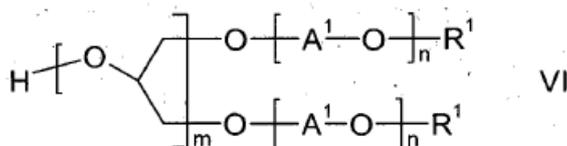
- $R^2, R^3$  son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo  $C_1-C_6$ , preferentemente n-alquilo  $C_1-C_4$ , de manera especialmente preferente metilo y en particular hidrógeno,
- $R^4$  alquilo  $C_1-C_6$ , preferentemente n-alquilo  $C_1-C_4$ , de manera especialmente preferente metilo, preferentemente COOM y en particular hidrógeno,
- 5 M se selecciona de amonio, sustituido o preferentemente no sustituido, hidrógeno y cationes metálicos, en particular cationes de metal alcalino o un medio de equivalente de cationes de metal alcalinotérreo,
- $R^5$  se selecciona de hidrógeno y metilo,
- t se selecciona de cero y uno.
- w se selecciona de cero y uno,
- 10  $A^2$  se selecciona de alquileno  $C_1-C_{50}$ , sustituido o preferentemente no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos  $CH_2$  no adyacentes por oxígeno. Ejemplos de grupos  $A^2$  adecuados son alquileno  $C_2-C_{10}$ , preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , de manera especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-$ , además  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  $-[CH_2-CH_2-O]_y-$ ,  $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_y-$ ,  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y$ , siendo y un número entero en el intervalo de 2 a 20, preferentemente de 2 a 15 y en particular de 3 a 10.
- 15

Por ejemplo los compuestos de acuerdo con la invención (B) pueden producirse tal como sigue.

Se produce en primer lugar un compuesto de fórmula general VI a,



- 20 en la que las variables se describen tal como anteriormente y en la que  $m = 1$ . Para ello se hace reaccionar al menos un compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$  con glicerol o preferentemente un derivado reactivo de glicerol, en particular con epiclorhidrina. Para ello se selecciona preferentemente una relación molar de compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$  con respecto a derivado reactivo de glicerol, en particular epiclorhidrina, tal como 2 : 1. Si se desea producir compuestos (B), que presentan unidades estructurales de fórmula general I, pero en los que  $m > 1$ , entonces se utiliza a continuación glicerol adicional o derivado reactivo adicional de glicerol. Se obtienen aquellos
- 25 compuestos de fórmula general VI,



- 30 en los que  $m > 1$ . La producción del compuesto de fórmula general VI o VI a puede llevarse a cabo por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 100 a 110 °C. La producción del compuesto de fórmula general VI a puede llevarse a cabo también a temperaturas por debajo de 100 °C. Cuanto más alto se desea el valor de m en el compuesto de fórmula general VI, serán ventajosas temperaturas más altas, por ejemplo de hasta 120 °C.

- La producción del compuesto de fórmula general VI o VI a puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados son por ejemplo bases inorgánicas y orgánicas. Si se utiliza epiclorhidrina como derivado de glicerol reactivo, entonces la base no sirve como catalizador, sino también para neutralizar el HCl generado.
- 35 Bases inorgánicas adecuadas son por ejemplo carbonatos de metal alcalino y en particular hidróxidos de metal alcalino tal como NaOH y KOH. Bases orgánicas adecuadas son por ejemplo aminas terciarias, en particular trietilamina y [2,2,2]diazabicyclooctano (DABCO), así como piridina y para-N,N-dimetilaminopiridina.

- En una forma de realización de la presente invención, la producción del compuesto de fórmula general VI o VI a puede llevarse a cabo en un disolvente. Disolventes adecuados son por ejemplo éteres, en particular 1,4-dioxano, diisopropil éter, tetrahidrofurano ("THF") y di-n-butil éter. Otros disolventes adecuados son acetato de n-butilo ("acetato de butilo"), DMSO, N,N-dimetilformamida ("DMF") y N-metilpirrolidona y disolventes aromáticos tal como
- 40 por ejemplo tolueno.

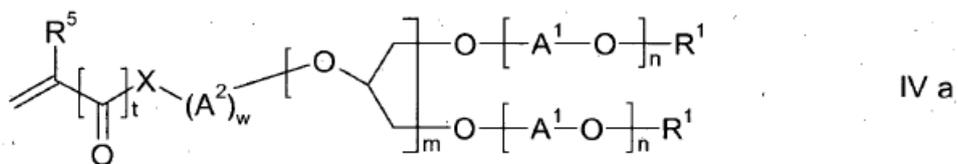
En formas de realización, en las que durante la producción del compuesto de fórmula general VI se escinde agua, puede utilizarse un agente de extracción de agua, por ejemplo tamiz molecular, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, o puede eliminarse el agua formada mediante destilación azeotrópica.

En una forma de realización de la presente invención, la reacción para dar el compuesto de fórmula general VI a se lleva a cabo lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos a 48 horas, preferentemente de 1 a 24 horas, de manera especialmente preferente de 3 a 15 horas.

5 En una forma de realización de la presente invención, la reacción para dar el compuesto de fórmula general VI se lleva a cabo por etapas, concretamente en tantas etapas como correspondan al m deseado. A este respecto se añade derivado reactivo de glicerol, en particular epiclorhidrina en el número de etapas en cuestión. Para la reacción por etapas puede procederse por ejemplo de modo que en primer lugar se hace reaccionar una cantidad determinada de compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$  con la mitad del número de moles de glicerol o preferentemente con un derivado reactivo de glicerol, en particular con epiclorhidrina. Después se añade una cantidad de glicerol o de derivado reactivo de glicerol, que corresponde a un cuarto del número de moles de compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$ , y se hace reaccionar. Si se desea llevar a cabo una etapa adicional, entonces se añade después una cantidad de glicerol o de derivado reactivo de glicerol, que corresponde a un octavo del número de moles de compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$ , y se hace reaccionar. En cada etapa adicional se reduce el número de moles añadido de compuesto de fórmula general  $R^1-(O-A^1)_n-OH$  de manera correspondiente.

En una etapa adicional, puede hacerse reaccionar el compuesto de fórmula general VI con un compuesto con un doble enlace etilénico.

20 Por ejemplo puede hacerse reaccionar el compuesto de fórmula general VI con un derivado suficientemente reactivo de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, por ejemplo con cloruro de ácido o anhídrido de ácido, en particular con anhídrido de ácido (met)acrílico y se obtiene el compuesto de acuerdo con la invención de fórmula IV a, en la que  $t = 1$  y las variables restantes se definen tal como anteriormente.



25 En una forma de realización de la presente invención, la reacción de compuesto de fórmula general VI para dar compuesto de fórmula general IV se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de  $-20$  a  $+70$  °C, preferentemente de  $+15$  a  $50$  °C.

30 En una forma de realización de la presente invención, la reacción de compuesto de fórmula general VI para dar compuesto de fórmula general IV se lleva a cabo en un disolvente o una mezcla de disolventes. Disolventes adecuados son por ejemplo éteres, en particular tetrahidrofurano, dietil éter, 1,4-dioxano, acetona, o disolventes apolares tal como por ejemplo N,N-dimetilformamida ("DMF"), dimetilsulfóxido (DMSO) o hidrocarburos, por ejemplo ciclohexano.

35 En una forma de realización de la presente invención, la reacción de compuesto de fórmula general VI para dar compuesto de fórmula general IV se lleva a cabo en presencia de catalizador. Catalizadores adecuados son por ejemplo bases, por ejemplo hidruro de sodio y en particular aminas terciarias tal como por ejemplo N,N-dimetilaminopiridina. Los catalizadores se utilizan en general en cantidades subestequiométricas. Sin embargo, si se desea utilizar como derivado de ácido reactivo un halogenuro de ácido, entonces puede trabajarse con un exceso de base, neutralizando la base al mismo tiempo el ácido formado y pudiendo servir como catalizador.

40 En una forma de realización de la presente invención, la reacción de compuesto de fórmula general VI para dar compuesto de fórmula general IV se lleva a cabo a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos a 12 horas, preferentemente de 1 a 5 horas.

En otra forma de realización de la presente invención puede hacerse reaccionar compuesto de fórmula general VI con acetileno y se obtiene el compuesto de acuerdo con la invención de fórmula IV a, en la que  $t = \text{cero}$  y las variables restantes tal como se definió anteriormente.

45 Para la reacción con acetileno pueden utilizarse uno o varios catalizadores, preferentemente seleccionados de catalizadores básicos. Es especialmente adecuado KOH.

La reacción con acetileno puede llevarse a cabo con o sin disolvente. Disolventes adecuados son por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, tolueno, xileno, THF y dioxano.

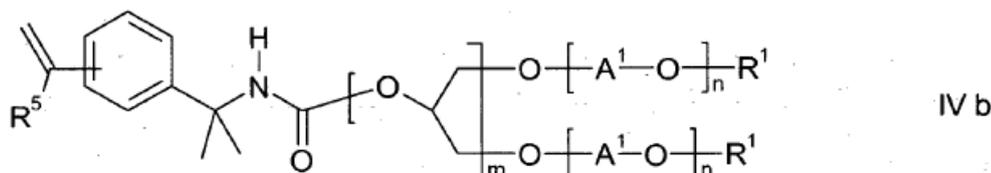
La reacción con acetileno puede llevarse a cabo por ejemplo a temperaturas en el intervalo de  $80$  a  $160$  °C, se prefieren temperaturas en torno a  $120$  °C, por ejemplo de  $110$  a  $130$  °C.

50

La reacción con acetileno puede llevarse a cabo a presión normal o preferentemente a presión elevada, por ejemplo a de 0,2 a 3 MPa (2 a 30 bar).

En una forma de realización de la presente invención, la reacción con acetileno se lleva a cabo a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos a 48 horas, preferentemente a 36 horas.

- 5 En otra forma de realización de la presente invención puede hacerse reaccionar compuesto de fórmula general VI con un diisocianato, por ejemplo TMXDI (tetrametilxililendiisocianato) y se obtiene el compuesto de acuerdo con la invención de fórmula general IV b, en la que las variables se definen tal como anteriormente.



- 10 En una forma de realización de la presente invención, la producción de compuestos de acuerdo con la invención de fórmula IV b puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo en presencia de un compuesto orgánico de estaño, en particular en presencia de DBTL (dilaurato de di-n-butilestaño).

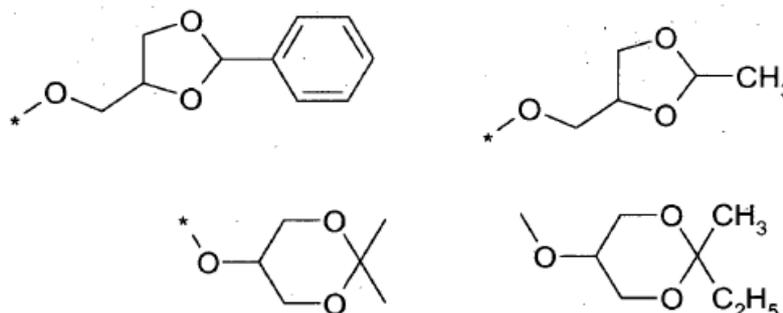
- 15 En una forma de realización de la presente invención, la producción de compuestos de acuerdo con la invención de fórmula IV b puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Son adecuados por ejemplo éteres cíclicos y no cíclicos, por ejemplo THF, 1,4-dioxano y di-n-butil éter, además acetona y disolventes no polares, por ejemplo ciclohexano.

En una forma de realización de la presente invención, la producción de compuestos de acuerdo con la invención de fórmula IV b puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C.

- 20 En una forma de realización de la presente invención, la producción de compuestos de acuerdo con la invención de fórmula IV b puede llevarse a cabo a lo largo de una duración de reacción en el intervalo de 1 a 10 horas, preferentemente de 2 a 5 horas.

Si se desea producir aquellos compuestos de acuerdo con la invención, en los que R<sup>1</sup> es hidrógeno, entonces se prefiere introducir en primer lugar como R<sup>1</sup> un grupo protector, por ejemplo un grupo protector de acetato, que se escinde en una etapa de reacción posterior, por ejemplo en condiciones acuosas ácidas.

Otros grupos protectores preferidos son grupos acetal y cetal, por ejemplo



- 25 Si se desea construir a base de un grupo protector de acetal o cetal un compuesto de acuerdo con la invención de fórmula general IV, entonces se parte preferentemente de un triol acetilado o cetalizado, por ejemplo de glicerol acetilado o cetalizado o trimetilolpropano acetilado o cetalizado. Si en las condiciones descritas anteriormente se hace reaccionar una vez o varias veces con epiclorhidrina y se obtiene una molécula ramificada, que puede hacerse reaccionar con por ejemplo cloruro de ácido o anhídrido de ácido u otro derivado adecuado de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado para dar el compuesto de fórmula general IV a o con un diisocianato adecuado para dar el compuesto de fórmula general IV b. Mediante hidrólisis en condiciones débilmente ácidas puede escindirse el grupo acetal o grupo cetal, cuando se desea, y se obtienen los compuestos de acuerdo con la invención con R<sup>1</sup> = hidrógeno.
- 30

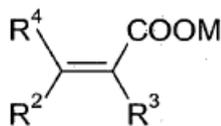
- 35 Un grupo protector de cetal especialmente preferido es el grupo protector de isopropilideno.

Naturalmente es posible, después de cada una de las etapas de trabajo mencionadas anteriormente, llevar a cabo una o varias operaciones de purificación. De este modo se prefiere por ejemplo separar los halogenuros generados,

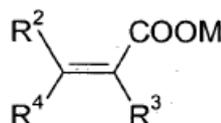
por ejemplo mediante filtración. Además se prefiere secar a presión reducida, por ejemplo para separar impurezas volátiles.

Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de copolímeros de acuerdo con la invención.

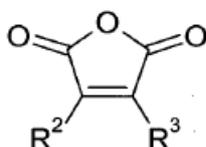
- 5 La producción de acuerdo con la invención de copolímeros de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo por ejemplo de modo que con un iniciador adecuado se desencadena una copolimerización preferentemente por radicales de compuesto de fórmula general IV a y/o IV b así como comonomero (A) y comonomero(s) (C), dado el caso en presencia de al menos un comonomero de fórmula general V a a V c,



V a



V b



V c

- 10 en la que las variables se definen tal como sigue:

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente n-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de manera especialmente preferente metilo y en particular hidrógeno,

R<sup>4</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente n-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de manera especialmente preferente metilo, preferentemente COOM y en particular hidrógeno,

- 15 M se selecciona de amonio, sustituido o preferentemente no sustituido, hidrógeno y cationes metálicos, en particular cationes de metal alcalino o un medio de equivalente de cationes de metal alcalinotérreo.

- 20 Iniciadores adecuados son en particular iniciadores de radicales, por ejemplo peróxidos orgánicos, en particular peróxidos orgánicos con al menos un grupo terc-butilo o al menos un grupo terc-amilo, y compuestos azo, por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN). También son adecuados iniciadores redox, por ejemplo combinaciones de peróxido de hidrógeno o peroxodisulfato de sodio o uno de los peróxidos mencionados anteriormente con un agente de reducción. Como agente de reducción son adecuados por ejemplo: ácido ascórbico, ácido tartárico, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, sales de Fe(II) tal como por ejemplo FeSO<sub>4</sub> o sales de metal alcalino tal como quelatos de Fe(II). Además son adecuados peróxidos inorgánicos, por ejemplo peroxodisulfato de potasio y peroxodisulfato de sodio.

- 25 La producción de acuerdo con la invención de copolímeros de acuerdo con la invención mediante copolimerización de compuesto de fórmula general IV a y/o IV b, en el contexto de la presente invención también denominada copolimerización de acuerdo con la invención, puede llevarse a cabo por ejemplo con el uso de al menos un disolvente. Disolventes adecuados pueden ser por ejemplo: N,N-dimetilformamida (DMF), dioxano, tolueno o disolventes no polares tal como por ejemplo ciclohexano.

- 30 En una forma de realización de la presente invención el agua es un disolvente adecuado. Este es en particular el caso cuando se desea iniciar la copolimerización de acuerdo con la invención con peróxido inorgánico.

En otra forma de realización de la presente invención la copolimerización de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin el uso de un disolvente.

- 35 En una forma de realización de la presente invención, como concentración del comonomero o de los comonomeros al inicio de la copolimerización de acuerdo con la invención se selecciona un intervalo del 60 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 80 % en peso de comonomero, con respecto a todos los comonomeros. La copolimerización de acuerdo con la invención también puede llevarse a cabo como polimerización en masa, es decir, sin la adición de disolvente.

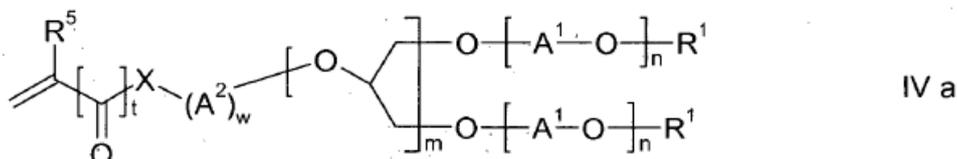
- 40 En una forma de realización de la presente invención, la copolimerización de acuerdo con la invención se lleva a cabo como polimerización en emulsión.

La copolimerización de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo como procedimiento continuo, como procedimiento semicontinuo o en forma de una copolimerización por lotes.

En una forma de realización de la presente invención, la (co)polimerización de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 60 a 90 °C.

Mediante la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene copolímero de acuerdo con la invención.

5 Un objeto adicional de la presente invención son compuestos de fórmula general IV a



en los que las variables son tal como se definió anteriormente:

10  $R^1$  son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno o preferentemente arilo  $C_6-C_{30}$ , preferentemente arilo  $C_6-C_{14}$ , en particular fenilo; aralquilo  $C_7-C_{30}$ , preferentemente bencilo; cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , preferentemente ciclopentilo o ciclohexilo, y en particular alquilo  $C_1-C_{30}$ , preferentemente alquilo  $C_1-C_{20}$ .

$A^1$  son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de arileno  $C_6-C_{10}$ , preferentemente fenileno, aralquileno  $C_7-C_{10}$  tal como por ejemplo  $-CH(C_6H_5)-$  o  $-CH_2-CH(C_6H_5)-$ , y en particular de alquileno  $C_2-C_{10}$ , sustituido o preferentemente no sustituido, preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , de manera muy especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-$ ,

15  $n$  son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200, preferentemente de 1 a 150, de manera especialmente preferente de 5 a 50,

$m$  se selecciona de 1 a 6, preferentemente a 4, de manera especialmente preferente a 2,

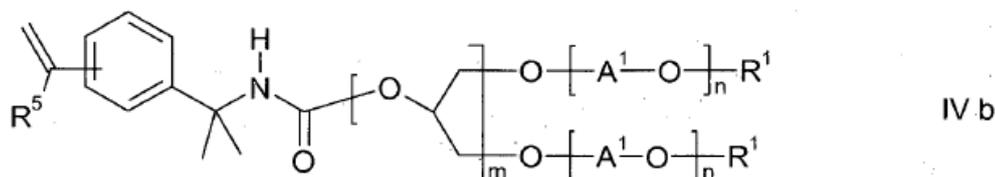
$R^5$  se selecciona de hidrógeno y metilo,

$t$  se selecciona de cero y uno.

20  $w$  se selecciona de cero y uno,

$A^2$  se selecciona de alquileno  $C_1-C_{50}$ , sustituido o preferentemente no sustituido, pudiendo sustituirse uno o varios grupos  $CH_2$  no adyacentes por oxígeno. Ejemplos de grupos  $A^2$  especialmente adecuados son alquileno  $C_2-C_{10}$ , preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , de manera especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-$ , además  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  $-[CH_2-CH_2-O]_y-$ ,  $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_y-$ ,  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-$ , siendo  $y$  un número entero en el intervalo de 2 a 20, preferentemente de 2 a 15 y en particular de 3 a 10.

Un objeto adicional de la presente invención son compuestos de fórmula general IV b



A este respecto las variables son tal como se definió anteriormente:

30  $R^1$  son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno o preferentemente arilo  $C_6-C_{30}$ , preferentemente arilo  $C_6-C_{14}$ , en particular fenilo; aralquilo  $C_7-C_{30}$ , preferentemente bencilo; cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , preferentemente ciclopentilo o ciclohexilo, y en particular alquilo  $C_1-C_{30}$ , preferentemente alquilo  $C_1-C_{20}$ ;

35  $A^1$  son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de arileno  $C_6-C_{10}$ , preferentemente fenileno, aralquileno  $C_7-C_{10}$  tal como por ejemplo  $-CH(C_6H_5)-$  o  $-CH_2-CH(C_6H_5)-$ , y en particular de alquileno  $C_2-C_{10}$ , sustituido o preferentemente no sustituido, preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , de manera muy especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-$ ,

$n$  son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200, preferentemente de 1 a 150, de manera especialmente preferente de 5 a 50,

$m$  se selecciona de 1 a 6, preferentemente a 5, de manera especialmente preferente de 2 a 4,

R<sup>5</sup> se selecciona de hidrógeno y metilo.

Los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula general IV a y IV b son por ejemplo muy adecuados para producir compuestos de acuerdo con la invención (B). Su producción se logra por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

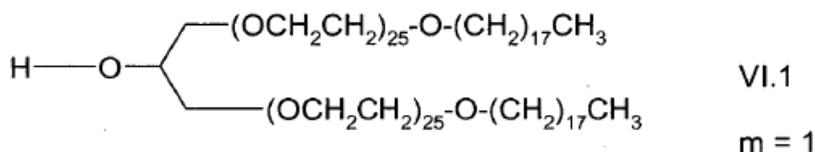
5 La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Advertencias previas generales: la preparación de los compuestos de fórmula VI y IV tuvo lugar en disolventes que se había secado según métodos convencionales. La determinación de los pesos moleculares tuvo lugar mediante GPC en DMAC (N,N-dimetilacetamida como disolvente), patrón: PMMA. Por dioxano se entiende siempre 1,4-dioxano, cuando no se indique lo contrario. Las (co)polimerizaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de gas protector (nitrógeno seco). Los datos en % son siempre % en peso, siempre que no se indique expresamente lo contrario.

I. Producción de compuestos de fórmula general VI

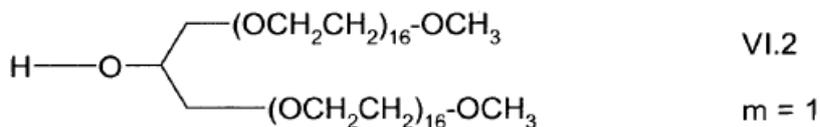
1.1 Producción del compuesto de acuerdo con la invención VI.1

15 En un matraz de 2 litros con embudo de decantación, agitador magnético y refrigerador de reflujo se dispuso previamente una solución de 400 g (0,29 mol) de polietilenglicolmonoestearil éter,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_{25}\text{H}$ , en 1150 ml de dioxano. Con agitación se añadieron 25 g de lentejas de KOH. Se calentó hasta 105 °C y entonces se añadieron 14 g (0,15 mol) de epíclorhidrina, disueltos en 50 ml de dioxano, a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos gota a gota. Se agitó la mezcla de color rojo-marrón entremedias a lo largo de un periodo de tiempo de 15 horas a 105 °C y se enfrió entonces hasta la temperatura de la sala. Se separó por filtración el precipitado generado y se destiló el dioxano a 3 kPa (30 mbar). Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención VI.1, un aceite de color marrón claro viscoso, que se caracterizó mediante MS (Maldi TOF) y mediante GPC.  $M_n$ : 3200 g/mol,  $M_w$ : 4200 g/mol.



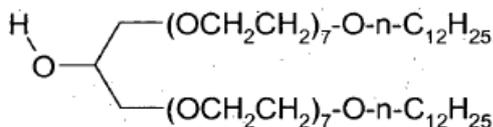
1.2 Producción del compuesto de acuerdo con la invención VI.2

25 En un matraz de 2 litros con embudo de decantación, agitador magnético y refrigerador de reflujo se dispuso previamente una solución de 400 g (0,53 mol) de polietilenglicol-monometil éter ( $M_w = 750$  g/mol,  $n = 16$ ) en 1150 ml de dioxano. Con agitación se añadieron 30 g de lentejas de KOH. Se calentó hasta 105 °C y entonces se añadieron 25 g (0,26 mol) de epíclorhidrina, disueltos en 50 ml de dioxano, a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos gota a gota. Se agitó la mezcla así obtenida a lo largo de un periodo de tiempo de 15 horas a 105 °C y se enfrió entonces hasta la temperatura de la sala. Se separó por filtración el precipitado generado y se destiló el dioxano a 3 kPa (30 mbar). Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención VI.2, un aceite amarillento viscoso, que se caracterizó mediante MS (Maldi TOF) y mediante GPC.  $M_n = 1800$  g/mol,  $M_w = 2400$  g/mol.



1.3 Producción del compuesto de acuerdo con la invención VI.3

35 En un matraz de 2 litros con embudo de decantación, agitador magnético y refrigerador de reflujo se dispuso previamente una solución de 365 g (1,04 mol) de  $\text{H-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_7\text{-O-n-C}_{12}\text{H}_{25}$  ( $M_w = 490$  g/mol,  $n = 7$ ) en 1600 ml de dioxano. Con agitación se añadieron 67 g de lentejas de KOH. Se calentó hasta 105 °C y entonces se añadieron 35 g (0,37 mol) de epíclorhidrina, disueltos en 100 ml de dioxano, a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos gota a gota. Se agitó la mezcla así obtenida a lo largo de un periodo de tiempo de 15 horas a 105 °C y se enfrió entonces hasta la temperatura de la sala. Se separó por filtración el precipitado generado y se destiló el dioxano a 3 kPa (30 mbar). Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención VI.3, un aceite amarillento, que se caracterizó mediante MS (Maldi TOF) y mediante GPC.  $M_n = 1470$  g/mol,  $M_w = 1940$  g/mol.

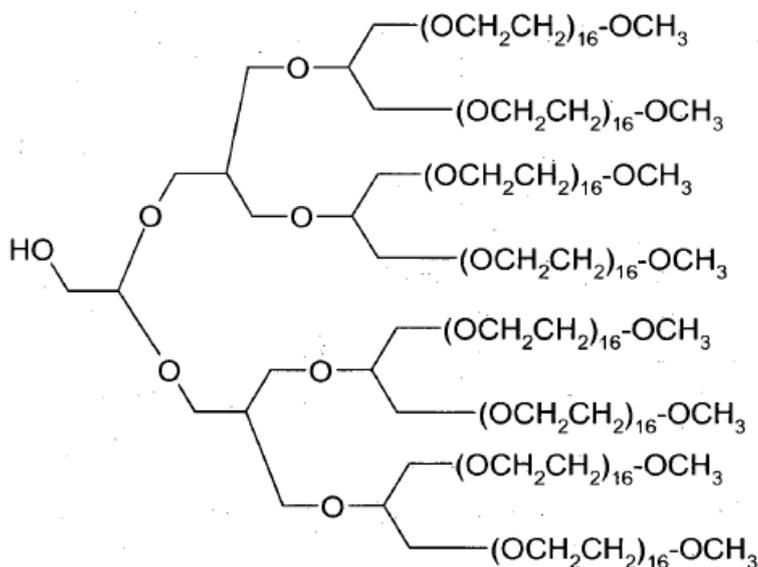


VI.3

m = 1

## I.4 Producción del compuesto de acuerdo con la invención VI.4

En un matraz de 4 litros con embudo de decantación, agitador magnético y refrigerador de reflujo se dispuso previamente una solución de 700 g (0,93 mol) de H-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-OCH<sub>3</sub> (M<sub>w</sub> = 750 g/mol, n = 16) en 1600 ml de dioxano. Con agitación se añadieron 224 g de lentejas de KOH. Se calentó hasta 105 °C y entonces se añadieron 43 g (0,45 mol) de epíclorhidrina, disueltos en 175 ml de dioxano, a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos gota a gota. Se agitó la mezcla así obtenida a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y entonces se añadieron gota a gota 21 g (0,23 mol) más de epíclorhidrina en 100 ml de dioxano a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos. Se agitó la mezcla así obtenida a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas y entonces se añadieron gota a gota 10,8 g (0,115 mol) más de epíclorhidrina en 50 ml de dioxano a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos. Se agitó 15 horas a 105 °C y se enfrió entonces hasta la temperatura de la sala. Se separó por filtración el precipitado generado y se destiló el dioxano a 3 kPa (30 mbar). Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención VI.4, un aceite amarillento, que se caracterizó mediante MS (Maldi TOF) y mediante GPC. M<sub>n</sub> = 2400 g/mol, M<sub>w</sub> = 3100 g/mol.



VI.4

m = 3

II. Producción de compuestos de acuerdo con la invención de fórmula general IV

11.1 Producción del compuesto de acuerdo con la invención IV.1 a partir del compuesto de acuerdo con la invención VI.1

En un matraz de 2000 ml, que estaba equipado con embudo de decantación y agitador magnético, se dispuso previamente una solución de 200 g de compuesto VI.1 en 800 ml de THF. Se agitó 20 minutos a la temperatura de la sala y se añadieron 50 mg de para-N,N-dimetilaminopiridina. Después se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos una solución de 15,5 g de anhídrido de ácido metacrílico, disueltos en 50 ml de THF, gota a gota. Se observó la formación de una pequeña cantidad de precipitado. Se agitó 3 horas más a la temperatura de la sala, se separó el precipitado mediante filtración y se destiló entonces el THF a la temperatura de la sala y presión reducida. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención IV.1 como aceite de color marrón, que se caracterizó mediante MALDI-TOF y GPC.

II.2 Producción del compuesto de acuerdo con la invención IV.2 a partir del compuesto de acuerdo con la invención VI.2

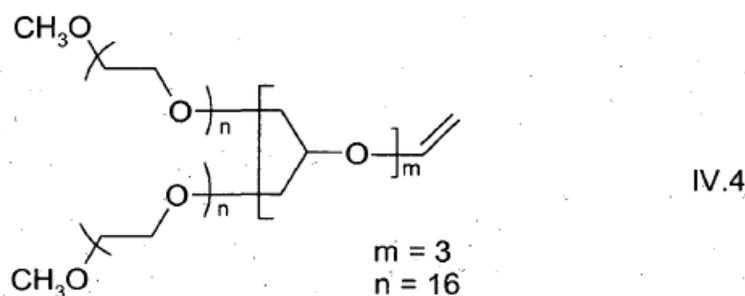
En un matraz de 2 l, que estaba equipado con embudo de decantación y agitador magnético, se dispuso previamente una solución de 200 g de compuesto VI.2 en 800 ml de THF. Se agitó 20 minutos a la temperatura de la sala y se añadieron 50 mg de para-N,N-dimetilaminopiridina. Después se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos una solución de 9 g de anhídrido de ácido metacrílico, disueltos en 50 ml de THF, gota a gota. Se observó la formación de una pequeña cantidad de precipitado. Se agitó 3 horas más a la temperatura de la sala y presión reducida. Se separó el precipitado mediante filtración y se destiló entonces el THF a la temperatura de la sala y presión reducida. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención IV.2 como sólido de color marrón.

### II.3 Producción del compuesto de acuerdo con la invención IV.3 a partir del compuesto de acuerdo con la invención VI.3

En un matraz de 1 l, que estaba equipado con embudo de decantación y agitador magnético, se dispuso previamente una solución de 200 g de compuesto VI.3 en 600 ml de THF. Se agitó 20 minutos a la temperatura de la sala y se añadieron 50 mg de para-N,N-dimetilaminopiridina. Después se añadió a lo largo de un periodo de tiempo de 20 minutos una solución de 19 g de anhídrido de ácido metacrílico, disueltos en 50 ml de THF, gota a gota. Se agitó 3 horas más a la temperatura de la sala, se filtró y se destiló entonces el THF a la temperatura de la sala y presión reducida. Se obtuvo el compuesto de acuerdo con la invención IV.3, que se caracterizó mediante MALDI-TOF.

### 10 II.4 Producción del compuesto de acuerdo con la invención IV.4 del compuesto de acuerdo con la invención VI.4

En un autoclave de 2,5 l se dispusieron previamente 1000 g del compuesto de acuerdo con la invención VI.4 y 10 g de KOH, se inertizó con nitrógeno (0,2 MPa (2 bar)) y después se calentó hasta 120 °C. Después se inyectó acetileno con una presión de 2 MPa (20 bar) y se agitó la mezcla de reacción a 120 °C y 2 MPa (20 bar), hasta que se habían absorbido en conjunto 85 l de acetileno. Después se enfrió hasta temperatura ambiente, se descomprimió y se desgasificó el residuo después de calentar hasta 60 °C durante 3 h con agitación y entonces se extrajo al autoclave. El compuesto IV.4 se caracterizó mediante espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H.



### III. Producción de copolímeros de acuerdo con la invención

#### Observaciones generales:

20 A partir de los compuestos de acuerdo con la invención IV.1 a IV.3 se produjeron copolímeros de acuerdo con la invención dispersados. Para la aplicación de estos copolímeros dispersados de acuerdo con la invención en agentes de lavado y de limpieza así como para artículos cosméticos se ilustra en detalle la invención mediante los siguientes ejemplos de aplicación.

#### III.1 Producción de un copolímero de acuerdo con la invención (CP.1)

25 Se preparó la emulsión E.3.1, que se compone de  
220 g de agua desmineralizada (agua DM)  
137,3 g de ácido metacrílico (A.1)  
155,3 g de acrilato de etilo (C.1)  
164,4 g de acrilato de n-butilo (C.2)  
30 12,5 g de compuesto de acuerdo con la invención IV.1 (B.1)  
12,32 g de una solución al 28 % en peso de lauril étersulfato como emulsionante E-mul.1.  
8,63 g de una solución al 0,4 % de ácido ascórbico acuoso

En un aparato agitador, que se compone de un recipiente HWS de 2 litros con agitador de ancla (175 rpm), refrigerador de reflujo, termómetro interno y estación de dosificación, se mezclaron entre sí como muestra 675,9 g  
35 de agua desmineralizada (agua DM), 0,2 g de una solución al 4 % en peso de [FeK<sub>2</sub>(EDTA)] (EDTA = etilendiaminotetraacetato) y 12,3 g de una solución al 28 % en peso de lauril étersulfato). Se calentó hasta 75 °C.

Después se añadieron 9,2 g de una solución acuosa al 1 % en peso de peróxido de hidrógeno. Después se dosificó con agitación adicional a 75 °C el 50 % de la emulsión E.3.1. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta 65 °C. A 65 °C se dosificó la emulsión restante E.3.1. Se agitó a 65 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 23  
40 minutos. Después se dosificaron 6,6 g de una solución acuosa al 7 % en peso de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y 86,2 g de una solución al 0,4 % de ácido ascórbico. Después se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa de copolímero de acuerdo con la invención CP.1, que presentaba el 31 % de contenido en sólido.

iii.2 Producción de los copolímeros de acuerdo con la invención CP.2 a CP.10

Los datos con respecto a los copolímeros de acuerdo con la invención CP.2 a CP.10 se encuentran en la Tabla 1. Para la producción de CP.2 a CP.10 se procedió tal como en III.1, sin embargo se variaron los porcentajes de comonómeros. Además se utilizó el tipo y la cantidad de emulsionante de acuerdo con la Tabla 1. Por emulsionante Emul.2 se entiende sal de Na de éster di-2-etilhexílico de ácido sulfosuccínico. Los datos de cantidades para las sustancias utilizadas están indicadas en porcentaje en peso por 100 partes de monómero reactivo (*parts per hundred monomers*; pphm). Para la caracterización de la dispersión se midieron los siguientes valores:

- 5 contenido en sólido, "sólido": La dispersión en cuestión se secó 30 min a 140 °C y se determinó el contenido en sólido en porcentaje a partir de la relación de residuo seco con respecto a la pesada.
- 10 Diámetro de partícula: La dispersión en cuestión se diluyó con agua hasta el 0,01 % y los diámetros de partícula se midieron a través de la dispersión de la luz en el "High Performance Particle Sizer 5001" (HPPS) de la empresa Malvern Instruments.
- 15 Valor LD: La dispersión en cuestión se diluyó con agua hasta el 0,01 % y se midió la transmisión de la luz (LD) de la dispersión en comparación con agua pura como medida para el diámetro de partícula de manera óptica en Hach DR/2010.

Tabla 1: Síntesis, composición y propiedades de copolímeros de acuerdo con la invención CP.1 a CP.7

	(A.1)	(B)	(C.1)	(C.2)	Emulsionante	Sólido [ % en peso]	Ø [nm]	Valor LD
en cada caso [pphm]								
CP.1	29,25	1,25 (IV.1)	35,75	33,75	1,5 (Emul.1)	30,6	60	98
CP.2	29,25	0,75 (IV.2)	36,06	33,94	1,5 (Emul.1)	30,7	95	98
CP.3	28,2	2,5 (IV.1)	34,67	34,67	3,0 (Emul.2)	31,3	82	97
CP.4	29,25	1,25 (IV.1)	35,74	33,75	3,0 (Emul.2)	30,7	68	95
CP.5	29,25	1,25 (IV.1)	35,74	33,75	1,5 (Emul.2)	31,1	93	95
CP.6	28,8	1,25 (IV.2)	35,0	35,0	3,0 (Emul.2)	31,2	84	96
CP.7	30,0	2,5 (IV.1)	33,75	33,75	-	30,3	64	98

IV. Ensayo de copolímeros de acuerdo con la invención en agentes de lavado líquidos

- 20 Para el ensayo de aplicación se mezclaron copolímeros de acuerdo con la invención en formulaciones madre para agentes de lavado líquidos de acuerdo con la Tabla 2 y se sometió a ensayo el efecto espesante. Las formulaciones madre se seleccionaron a partir de las siguientes formulaciones madre.

Formulación madre 1:

Se mezclaron entre sí:

- 25 | 13,0 g de para-n-C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-alquil-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H,
- 7,5 g de CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-OH
- 8,5 g de ácido graso de coco (mezcla de ácido graso)
- 4,4 g de KOH
- 3,0 g de citrato de sodio dihidratado
- 30 | 8,0 g de 1,2-propilenglicol
- 2,0 g de etanol y
- se rellenó con agua hasta 90 g.

Formulación madre 2:

Se mezclaron entre sí:

- 35 | 17,9 g de para-n-C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-alquil-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H
- 20,0 g de CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-OH
- 8,5 g de ácido graso de coco (mezcla de ácido graso)
- 5,0 g de KOH
- 3,0 g de citrato de sodio dihidratado
- 8,0 g de 1,2-propilenglicol
- 40 | 2,0 g de etanol
- y se rellenó con agua hasta 90 g.

Formulación madre 3:

Se mezclaron entre sí:

- 5 | 13,4 g de para-n-C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-alquil-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H
- 10,0 g de CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OH
- 8,5 g de ácido graso de coco (mezcla de ácido graso)
- 4,4 g de KOH
- 3,0 g de citrato de sodio dihidratado
- 8,0 g de 1,2-propilenglicol
- 2,0 g de etanol
- 10 y se rellenó con agua hasta 90 g.

Procedimiento general:

- 15 Se mezclaron 90 g de formulación madre, dispersión acuosa de copolímero de acuerdo con la invención y agua, de modo que resultaron los agentes de lavado líquidos de acuerdo con la invención PWM.1 a FWM.7 de acuerdo con la Tabla 2. Se dejaron los agentes de lavado líquidos de acuerdo con la invención agitar al menos 5 horas a temperatura ambiente y se sometieron a ensayo entonces las propiedades técnicas de aplicación. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Como formulación de referencia se diluyó en cada caso la formulación madre en cuestión con agua hasta 100 g.

Tabla 2: Ensayo técnico de aplicación de agentes de lavado líquidos de acuerdo con la invención

FWM	Sólido [ %]	Formulación madre	CP [g/100 g)	Viscosidad [mPa·s]
V-FWM.0	31,0	n.º 1	-	78
FWM.1	30,6	n.º 1	0,8 (CP.1)	540
FWM.2	30,7	n.º 1	0,8 (CP.2)	570
FWM.3	31,3	n.º 1	0,8 (CP.3)	567
FWM.4	30,7	n.º 1	0,8 (CP.4)	633
FWM.5	31,1	n.º 1	0,8 (CP.5)	579
FWM.6	31,2	n.º 1	0,8 (CP.6)	564
FWM.7	31,3	n.º 1	1,4 (CP.4)	874
FWM.8	30,7	n.º 1	1,4 (CP.5)	1123
FWM.9	31,1	n.º 1	1,4 (CP.6)	1083
FWM.10	30,3	n.º 2	1,5 (CP.7)	927
V-FWM.11	31,1	n.º 2	-	76
FWM.12	30,3	n.º 3	1,5 (CP.7)	902
V-FWM.13	29,9	n.º 3	-	72

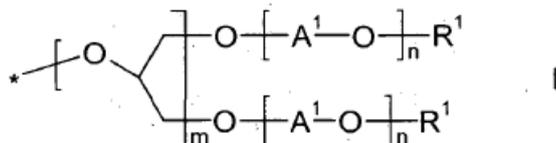
- 20 La viscosidad se midió teniendo en cuenta las instrucciones de acuerdo con las normas DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 con el viscosímetro Brookfield Modelo RV-03 a una velocidad de giro de 20 revoluciones por minuto con el husillo n.º 62 a 20 °C. La viscosidad de las formulaciones de referencia no espesadas puede deducirse de la Tabla 1, ejemplos comparativos 1 a 3.

- 25 Para cuantificar la transparencia de los agentes de lavado líquidos de acuerdo con la invención se midió la transmisión en % a 440 nm a 23 °C con un LICO 200 de la empresa Dr. Lange. La transmisión de la formulación de referencia no espesada y de los agentes de lavado líquidos de acuerdo con la invención se encontraba en el mismo intervalo entre el 97 y el 100 %. Mediante la adición de copolímeros de acuerdo con la invención no se provocó ningún enturbiamiento en el agente de lavado líquido de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero, que contiene incorporado por polimerización como comonomero

(A) al menos un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado,  
 (B) al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que presenta por molécula al menos una unidad estructural de fórmula general I:



en la que las variables se definen tal como sigue:

R¹ son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>,

A¹ son distintos o iguales y se seleccionan de alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aralquilenos C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>,

n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,

m son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6,

(C) al menos un comonomero adicional.

2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** presenta al menos una unidad estructural de fórmula general II,



en la que las variables se definen tal como sigue:

R², R³ son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e hidrógeno,

R⁴ alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, COOM o hidrógeno,

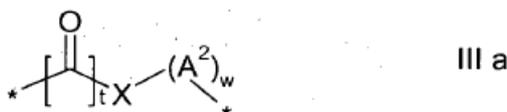
M se selecciona de amonio, sustituido o no sustituido, hidrógeno y cationes metálicos.

3. Copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto (B) presenta un peso molecular M<sub>w</sub> en el intervalo de 200 a 100.000 g/mol.

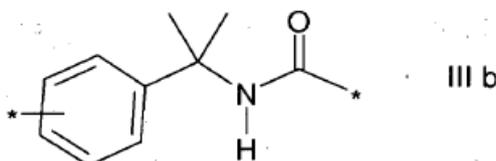
4. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto (B) presenta un valor K según Fikentscher en el intervalo de 8 a 40, medido en mezclas de agua/THF.

5. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar de unidades estructurales de fórmula I con respecto a unidades estructurales de fórmula II se encuentra en el intervalo de 0,01 a 10.

6. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos una unidad estructural de fórmula general I está unida a través de un grupo de fórmula III a



o III b



a la estructura principal de dicho copolímero, en la que las variables se definen tal como sigue:

X se selecciona de un enlace sencillo, oxígeno y N-H,

t se selecciona de cero y uno,

w se selecciona de cero y uno,

A<sup>2</sup> se selecciona de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, sustituido o no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes con oxígeno.

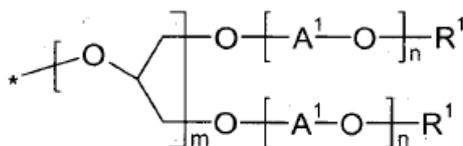
5

7. Uso de copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como espesante.

8. Agentes de lavado o de limpieza o preparaciones cosméticas que contienen al menos un copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Compuestos (B), **caracterizados porque** presentan por molécula al menos una unidad estructural de fórmula general I:

10



en la que las variables se definen tal como sigue:

R<sup>1</sup> son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>,

15

A<sup>1</sup> son distintos o iguales y se seleccionan de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aralquileo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>,

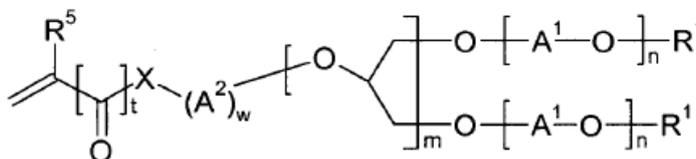
n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,

m son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6.

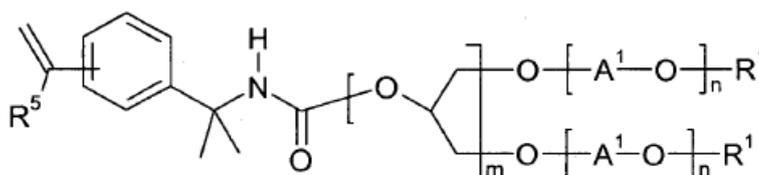
10. Compuestos (B) de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizados porque** presentan un peso molecular M<sub>w</sub> en el intervalo de 200 a 100.000 g/mol.

20

11. Compuestos (B) de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizados porque** contienen incorporado por polimerización al menos un comonomero de fórmula general IV a o IV b,



IV a



IV b

en las que las variables se definen tal como sigue:

25

R<sup>1</sup> son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>,

A<sup>1</sup> son distintos o iguales y se seleccionan de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aralquileo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>,

n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,

m son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6,

30

R<sup>5</sup> se selecciona de hidrógeno y metilo,

t se selecciona de cero y uno,

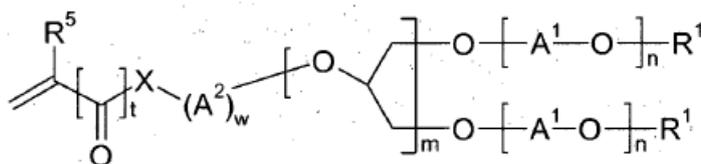
w se selecciona de cero y uno,

X se selecciona de un enlace sencillo, oxígeno y N-H,

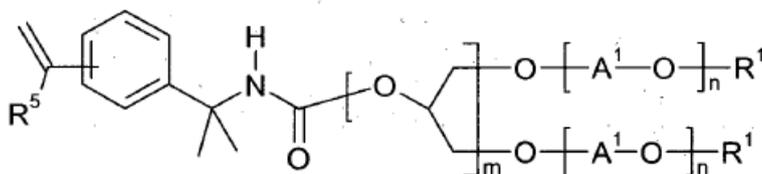
35

A<sup>2</sup> se selecciona de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, sustituido o no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes con oxígeno.

12. Procedimiento para la producción de (co)polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se polimeriza por radicales al menos un (co)monómero de fórmula general IV a o IV b

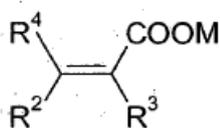


IV a

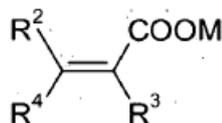


IV b

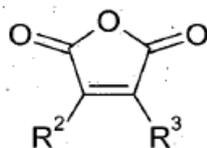
dado el caso en presencia de al menos un comonomero de fórmula general V a a V c



V a



V b



V c

5

en las que las variables se definen tal como sigue:

$R^2$ ,  $R^3$  son iguales o distintos y se seleccionan de alquilo  $C_1-C_6$  e hidrógeno,

$R^4$  alquilo  $C_1-C_6$ , COOM o hidrógeno,

M se selecciona de amonio, sustituido o no sustituido, hidrógeno y cationes metálicos,

$R^5$  se selecciona de hidrógeno y metilo,

t se selecciona de cero y uno,

w se selecciona de cero y uno,

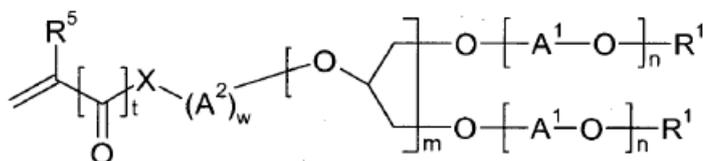
X se selecciona de un enlace sencillo, oxígeno y N-H,

$A^2$  se selecciona de alquilenos  $C_1-C_{50}$ , sustituido o no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos  $CH_2$  no adyacentes con oxígeno.

10

15

13. Compuesto de fórmula general IV a



IV a

en la que las variables se definen tal como sigue:

$R^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{30}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{30}$  y aralquilo  $C_7-C_{30}$ ,

$A^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de alquilenos  $C_2-C_{10}$ , arileno  $C_6-C_{10}$  y aralquilenos  $C_7-C_{10}$ ,

n son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,

m son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6,

t se selecciona de cero y uno,

w se selecciona de cero y uno,

X se selecciona de un enlace sencillo, oxígeno y N-H,

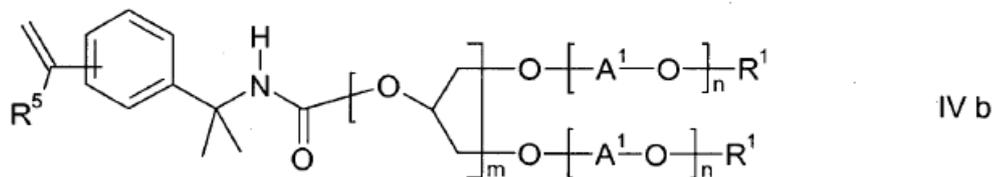
$A^2$  se selecciona de alquilenos  $C_1-C_{50}$ , sustituido o no sustituido, pudiendo estar sustituidos uno o varios grupos  $CH_2$  no adyacentes con oxígeno,

$R^5$  se selecciona de hidrógeno y metilo.

20

25

14. Compuesto de fórmula general IV b



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 5  $R^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{30}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{30}$  y aralquilo  $C_7-C_{30}$ ,  
 $A^1$  son distintos o iguales y se seleccionan de alquileno  $C_2-C_{10}$ , arileno  $C_6-C_{10}$  y aralquileno  $C_7-C_{10}$ ,  
 $n$  son distintos o iguales y se seleccionan de cero a 200,  
 $m$  son distintos o iguales y se seleccionan de 1 a 6,  
 $R^5$  se selecciona de hidrógeno y metilo.