

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 130**

51 Int. Cl.:

C08G 69/40 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C08G 69/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2003 PCT/US2003/14864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2003 WO03095524**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2003 E 03726807 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 1504050**

54 Título: **Copolímeros en bloque de poliéter-poliamida con terminación de hidrocarburos y usos de estos**

30 Prioridad:

08.05.2002 US 142664

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

12.05.2017

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
Cowick Hall Snaith
Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**MACQUEEN, RICHARD, C. y
PALVIN, MARK, S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 612 130 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 en bloque de poliéter-poliamida con terminación de hidrocarburos y usos de estos

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La invención se relaciona generalmente con resinas orgánicas, más particularmente con resinas que tienen una estructura interna constituida por poliamida y poliéter y una estructura terminal constituida por hidrocarburos. La invención se relaciona también con la preparación de estas resinas, y sus usos, por ejemplo, como agentes gelificantes para líquidos.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 En muchas composiciones comercialmente relevantes, la consistencia del producto es fundamental para su éxito comercial. Un ejemplo son los productos de cuidado personal, que contienen, generalmente, uno o más ingredientes activos en una formulación portadora. Aunque los ingredientes activos determinan las propiedades de rendimiento final del producto, la formulación portadora es igualmente crítica para el éxito comercial del producto dado que determina, en gran escala, la consistencia del producto. La reología del portador (también denominado "base")
15 determina, ampliamente, las propiedades de flujo del producto, y las propiedades de flujo determinan ampliamente la forma en que el consumidor aplicará o utilizará el producto.

- Por ejemplo, el clorohidrato de aluminio, el tetraclorohidrato de aluminio y zirconio, el policlorohidrato de aluminio y zirconio ligado con glicina y aluminio-zirconio ligado con cualquiera de triclorohidrato, octaclorohidrato, y sesquiclorohidrato son sales metálicas que se utilizan comúnmente como ingredientes activos en productos
20 desodorantes y antitranspirantes. Los consumidores han mostrado una preferencia por la aplicación de desodorante en barra. Por lo tanto, el portador en un desodorante en barra debe ser una sustancia relativamente dura, y se ha utilizado alcohol graso céreo, por ejemplo, alcohol estearílico como portador en estos productos. Como otro ejemplo, el ingrediente activo en un lápiz labial es el colorante. Un lápiz labial debería ser tan duro como un desodorante en barra, pero evidentemente debe mantener su forma cuando permanece intacto a temperatura ambiente. Es sabido
25 que una mezcla de cera y aceite proporciona consistencia que es adecuada como portadora para un lápiz labial. Como ejemplo final, el shampoo tiene deseablemente una viscosidad mayor que el agua, y cuando el ingrediente activo en el shampoo no tiene una viscosidad suficientemente alta, se incluye, deseablemente, un material portador algo viscoso en la formulación del shampoo.

- A partir de los ejemplos anteriores, se ve que los formuladores de productos de cuidado personal dependen de la
30 disponibilidad de los materiales que tienen diversas propiedades reológicas, para formular un producto de cuidado personal exitoso. Los materiales de tipo gel, en el sentido que mantienen su forma cuando permanecen intactos pero fluyen cuando se frota suelen desearse para productos de cuidado personal.

- Los formuladores que desarrollan un producto de cuidado personal en el cual el colorante es un ingrediente activo
35 desean portadores transparentes (es decir, claros) dado que un portador transparente (a diferencia de un portador opaco) mínimamente, si acaso, interfiere con la apariencia del colorante. En los últimos años, los consumidores han demostrado una preferencia en aumento por productos de cuidado personal transparentes o incoloros como desodorantes y shampoos. Por lo tanto, existe una demanda creciente de materiales transparentes que pueden proporcionar las propiedades reológicas necesarias para varios productos de cuidado personal, y particularmente que pueden darle un carácter tipo gel a la formulación.

- 40 La resina de poliamida preparada a partir de ácido graso polimerizado y diamina funciona como gelificante en formulaciones desarrolladas para productos de cuidado personal. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 3,148,125 está dirigida a una composición portadora para lápiz labial transparente formada con resina de poliamida compuesta por un alcohol alifático inferior y el llamado "disolvente de poliamida". De manera similar, la patente de Estados Unidos No. 5,500,209 está dirigida a formar un desodorante en gel o barra, en el que la composición
45 contiene un agente gelificante de poliamida y un sistema disolvente que incluye alcoholes monohídricos o polihídricos. Por lo tanto, la técnica anterior reconoce la mezcla de algunas poliamidas con alcoholes para formar un gel.

- Los disolventes polares, por ejemplo, los materiales que contienen éter e hidroxilo que son líquidos a temperatura ambiente o a una temperatura apenas mayor se incluyen deseablemente en las formulaciones de cuidado personal
50 dado que suelen ser benignos, permiten la dilución con al menos algo de agua, se disuelven en una amplia gama de ingredientes de formulación activos e inactivos y son relativamente económicos. Los disolventes polares también están disponibles en una variedad de viscosidades y grados. Sin embargo, estos disolventes no contienen típicamente las propiedades reológicas que se desean en un portador, por ejemplo, no exhiben, naturalmente, un carácter tipo gel. Además, los gelificantes para este tipo de disolvente son poco comunes y no suelen estar
55 disponibles.

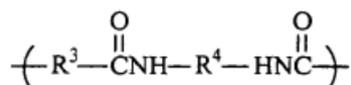
Por lo tanto, se necesita en la técnica materiales que se pueden combinar con disolventes, particularmente,

disolventes polares, para alcanzar un material transparente que tenga un carácter tipo gel. Estos materiales tienen, deseablemente, una buena estabilidad a temperatura alta, y tienen una buena compatibilidad con otros materiales. La presente invención proporciona esta ventaja y ventajas relacionadas como se describen en la presente.

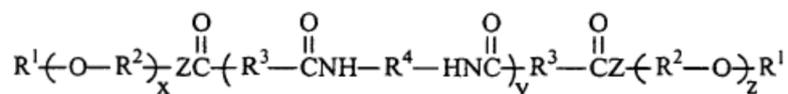
Breve compendio de la invención

- 5 En un aspecto, la presente invención proporciona un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones de ciclohexilo.

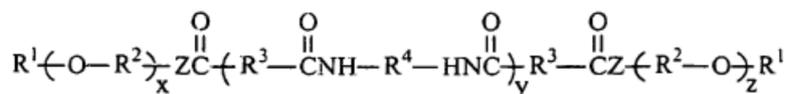
Opcionalmente, a) el bloque de poliéter comprende la fórmula (R²-O); en la cual R² es un hidrocarburo; b) el bloque de poliamida comprende la fórmula



- 10 en la cual R³ es, al menos en una ocurrencia, un dirradical 1,4-ciclohexilo, y R⁴ se selecciona de hidrocarburos y poliéteres; y c) las porciones de hidrocarburo del copolímero en bloque se seleccionan independientemente de radicales hidrocarburos C₁₋₂₂. Como otra realización opcional, el copolímero tiene la fórmula



- 15 en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂ y, en al menos una ocurrencia, es un dirradical 1,4-ciclohexilo; R⁴ se selecciona de dirradicales hidrocarburos C₂₋₃₆ y dirradicales de poliéter C_{4-C100}; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10. Como otra realización opcional, el copolímero tiene la fórmula



- 20 en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂ en la cual al menos un 50% de los dirradicales R³ son dirradical 1,4-ciclohexilo; R⁴ se selecciona de dirradicales hidrocarburos C₂₋₃₆ y dirradicales de poliéter C_{4-C100}; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10. Opcionalmente, el copolímero se prepara mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden ácido dímero, diamina, y poliéter que tienen una terminación en un extremo seleccionada de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionada de hidrocarburos. Opcionalmente, el copolímero se puede preparar mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden diamina, ácido ciclohexanodicarboxílico y poliéter que tienen una terminación en un extremo seleccionada de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionada de hidrocarburos.
- 30 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende a) una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo; y b) un líquido, en el cual el líquido se selecciona de una fragancia, un tensoactivo y una resina de poliepoxi y es líquido a una temperatura entre 10 y 60°C. En una realización, el líquido es una fragancia; en una realización independiente el líquido es un tensoactivo; y en una
- 35 realización independiente el líquido es una resina de poliepoxi.

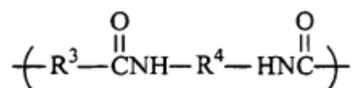
- En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende a) una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo; y b) un líquido, en el cual el líquido se selecciona de un líquido que contiene éster, un líquido que contiene anillo aromático, un líquido apróptico, un líquido que contiene cetona, líquidos aprópticos, líquidos que contienen éster, y líquidos que contienen amida y es líquido a una temperatura entre 10 y 60°C. Opcionalmente, cualquier de los líquidos enumerados puede ser removido de la lista. Opcionalmente, cualquiera de los dos de los líquidos enumerados puede ser removido de la lista. Cuando el líquido es un líquido que contiene éster, tiene, opcionalmente, una fórmula seleccionada de R⁶-CO₂-R⁶ y R⁶-CO₂-R⁷-CO₂-R⁶ en la cual R⁶ y R⁷ son porciones orgánicas que tienen de 1 a 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir entre sí para formar una lactona, y una porción de R⁶ y R⁷ en un líquido se pueden unir para formar una lactona, en la cual opcionalmente R⁶ se selecciona de alquilo C_{1-C12}, alquil hidroxil C_{1-C12} sustituido,
- 40
- 45

alquil C₁-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido, alquil C₁-C₁₂ arilo C₆-C₁₂ sustituido, alqueno C₁-C₁₂, hidroxialqueno C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido, arilo C₆-C₁₂, aril C₆-C₁₂ alquilo C₁-C₁₂ sustituido, aril hidroxil C₆-C₁₂ sustituido, aril C₆-C₁₂ alcoxi C₆-C₁₂ sustituido; y R⁷ se selecciona de alqueno C₁-C₁₂, alqueno hidroxil C₁-C₁₂ sustituido, alqueno C₂-C₁₂, arileno C₆-C₁₂, arileno hidroxil C₆-C₁₂ sustituido, arileno C₆-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido.

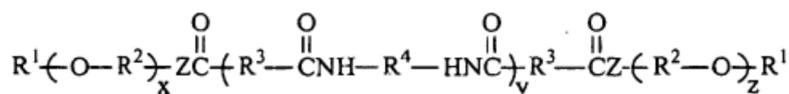
5 Cuando el líquido es un líquido que contiene éster, se selecciona opcionalmente del grupo que consiste en lactato de etilo, propionato de butilo, adipato de dibutilo, propionato de etoxietilo, acrilato de butilo, propionato de vinilo, acetato de butilo, sebacato de dibutilo, dietilftalato, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acetato de etilo, acetato de etil hexilo y gamma-butirolactona. Cuando el líquido es un líquido que contiene un anillo aromático, el líquido se selecciona opcionalmente del grupo que consiste en benceno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, estireno, alfa-
10 metil estireno, (C₁-alquil)benzoato, (C₁-C₁₈alquil)salicilato, y (C₁-C₁₂ alquil)(C₁-C₁₂ alquil)ftalato. Cuando el líquido es un líquido aprótico polar, el líquido se selecciona opcionalmente del grupo que consiste en N-metil pirrolidiona, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, dicloroetano. Cuando el líquido es un líquido que contiene cetona, se describe opcionalmente con la fórmula R⁶-C(=O)-R⁶ donde R⁶ en cada ocurrencia se selecciona independientemente de porciones orgánicas que tienen entre 1 y 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir para proporcionar una cetona cíclica, por ejemplo, el líquido que contiene cetona se puede
15 seleccionar de acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona.

En estos aspectos, el copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo se pueden describir opcionalmente mediante cualquiera de los siguientes: (1) a) el bloque de poliéter comprende la fórmula (R²-O); en la cual R² es un hidrocarburo; b) el bloque de poliamida comprende la fórmula

20

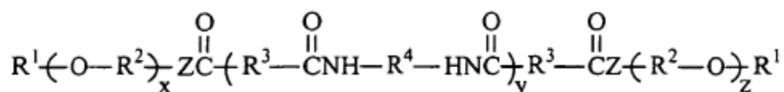


en la cual R³ es un hidrocarburo y R⁴ se selecciona de hidrocarburos y poliéteres; y c) las porciones de hidrocarburo del copolímero en bloque se seleccionan independientemente de radicales hidrocarburos C₁₋₂₂; (2) el copolímero en bloque tiene la fórmula



25 en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂ en la cual al menos un 50% de los dirradicales R³ tienen al menos 34 carbonos; R⁴ se selecciona de dirradicales hidrocarburos C₂₋₃₆ y dirradicales de poliéter C₄-C₁₀₀; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10; (3) el copolímero en bloque tiene la fórmula

30



35 en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂, en la cual al menos un 50% de los dirradicales R³ son dirradical 1,4-ciclohexano; R⁴ se selecciona de C₂₋₃₆ dirradicales hidrocarburos y dirradicales de poliéter C₄-C₁₀₀; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros entre 2 y 100; e y es un número entero entre 1 y 10; (4) el copolímero en bloque se prepara mediante un proceso que comprende reaccionar con reactivos que comprenden ácido dímero, diamina y un poliéter que tiene una terminación en un extremo seleccionada de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionada de hidrocarburos; (5) el copolímero en bloque se prepara mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden diamina, ácido ciclohexano-dicarboxílico, y un poliéter que tiene una terminación en un extremo seleccionada de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionada de hidrocarburos.
40

Opcionalmente, las composiciones descritas en la presente pueden tener la forma de un gel. Independientemente, y también opcionalmente, las composiciones descritas en la presente se pueden incorporar en, o ser parte de un producto de cuidado personal. Los productos de cuidado personal ejemplares incluyen los siguientes: lápiz labial, sombra para ojos, máscara, antitranspirante en barra, desodorante en barra transparente, sombra para ojos anhidra, barra de fragancia, emulsión en loción para la piel, emulsión de aceite en agua, lápiz labial que contiene fibra, lápiz labial que contiene pigmento perlado, crema solar, brillo para el pelo, gel humectante transparente, cera depilatoria, loción blanqueadora para la piel, crema de día protectora, crema de PS de ascorbilo, crema anti-envejecimiento, crema depilatoria, gel en barra de tensoactivo, gel antibacteriano de limpieza, esmalte, protector solar en barra anhidro, base, base anhidra, o composición aromatizante. En un aspecto de la invención, cualquiera de los
45

productos enumerados se remueve de la lista. En otro aspecto de la invención, cualquiera de dos de los productos enumerados se remueve de la lista.

Estos y aspectos relacionados de la presente invención se describen con más detalle aquí.

Descripción detallada de la invención

5 En un aspecto, la presente invención proporciona un copolímero en bloque con terminación de hidrocarburo de la fórmula (1)

hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo (1),

en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo.

10 En la fórmula (1), un grupo hidrocarburo contiene únicamente átomos de carbono e hidrógeno. Los grupos poliéter contienen 2 o más grupos éter, es decir, grupos de la fórmula hidrocarburo-O-hidrocarburo, en la cual el hidrocarburo de un grupo éter puede también ser utilizado como hidrocarburo de otro grupo éter. Un grupo poliamida contiene 2 o más grupos amida, es decir, grupos de la fórmula hidrocarburo-c(=O)-NR-hidrocarburo, en la cual el hidrocarburo de un grupo amida puede ser utilizado o no como el hidrocarburo de otro grupo amida, y R es hidrógeno o un hidrocarburo. Esencialmente, R en el grupo amida se determina por la elección de diamina utilizada en la preparación del bloque de poliamida del copolímero en bloque de la presente invención. En un aspecto, al menos un grupo amida de la poliamida está bordeado por grupos poliéter, mientras que en otro aspecto todos los grupos amida en el bloque de poliamida están rodeados por grupos hidrocarburos.

15 Los grupos hidrocarburos adecuados se forman de una o más porciones alifáticas y aromáticas. Las porciones alifáticas adecuadas son porciones alquilo, alquilenilo, alquenilo, alquenileno, alquinilo, alquinileno, cicloalquilo, cicloalquilenilo, cicloalquenilo, cicloalquenileno, cicloalquinilo, y cicloalquinileno. Las porciones aromáticas también se denominan grupos arilo. Los grupos hidrocarburo que terminan los copolímeros en bloque de la presente invención se denominarán R¹.

20 Como se utiliza en la presente, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo son radicales monovalentes, mientras que alquilenilo, alquenileno, alquinileno, cicloalquilenilo, cicloalquenileno y cicloalquinileno son radicales polivalentes. Como se utiliza en la presente, alquilo, alquilenilo, cicloalquilo y cicloalquilenilo son radicales saturados, mientras que alquenilo, alquenileno, alquinilo, alquinileno, cicloalquenilo, cicloalquenileno, cicloalquinilo y cicloalquinileno son radicales insaturados. Las porciones alquilo, alquilenilo, alquenilo, alquenileno, alquinilo y alquinileno pueden ser de cadena recta o ramificada. Las porciones cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, cicloalquilenilo, cicloalquenileno y cicloalquinileno pueden ser monocíclicas o policíclicas, donde una porción policíclica puede ser, por ejemplo, bicíclica o tricíclica.

25 Las porciones alquilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, hexilo y 2-etilhexilo. Las porciones alquilenilo ejemplares son metileno (-CH₂-), metilideno (=CH₂), y etileno (-CH₂CH₂-). Los grupos cicloalquilo ejemplares son ciclohexilo y norbornilo.

30 Las porciones aromáticas adecuadas son monocíclicas o policíclicas. Un grupo arilo monocíclico ejemplar es fenilo, mientras que los grupos arilo policíclicos son naftilo y fulverenilo. La porción aromática puede ser monovalente, por ejemplo, fenilo o polivalente, por ejemplo, fenileno.

35 El grupo hidrocarburo puede ser una combinación de grupos aromáticos y alifáticos. Por ejemplo, bencilo (fenilo-CH₂-, un grupo arilalquilenilo), tolilo (CH₃-fenileno-, un grupo alquilarileno), y xililo ((CH₃)₂ fenileno-, un grupo dialquilarileno). El grupo hidrocarburo puede ser una combinación de dos o más grupos aromáticos, por ejemplo, bifenilo (fenilo-fenileno-, un grupo ariarileno).

40 El grupo R¹ contiene esencialmente al menos un carbono. En una realización, el grupo R¹ contiene entre 1 y 32 carbonos. En una realización, el grupo alquilo R¹ contiene entre 1 y 12 carbonos. En una realización, R¹ es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 4 carbonos. En una realización, el grupo R¹ es un grupo alquilo. En una realización, el grupo alquilo R¹ es de cadena recta. En una realización, el grupo alquilo R¹ es de cadena ramificada. En una realización, R¹ es metilo.

45 El copolímero en bloque de fórmula (1) contiene al menos dos bloques de poliéter. Como su nombre indica, el bloque de poliéter contiene una pluralidad de grupos éter, es decir, grupos de fórmula -C-O-C-. En otras palabras, el bloque de poliéter contiene la fórmula de repetición -O-R²- en la cual R² es un grupo hidrocarburo. En una realización, R² es un grupo alquilenilo. El grupo alquilenilo R² puede ser alifático (saturado y/o insaturado) o aromático, de cadena recta y/o ramificada, independientemente en cada ocurrencia en el bloque de poliéter. En un aspecto, R² tiene entre 1 y 6 carbonos en cada ocurrencia en el bloque de poliéter, mientras que en otro aspecto, R² tiene entre 2 y 4 carbonos en cada ocurrencia. En un aspecto, R² tiene la fórmula -CH₂-CH(R^{2a})- en la cual R^{2a} se selecciona de hidrógeno, metilo y etilo.

55 En un aspecto, el componente de poliéter del copolímero en bloque tiene un peso molecular (medido como el número o peso promedio) menor que 10.000. En otro aspecto, el peso molecular oscila entre 100 y 4.000.

El copolímero en bloque de fórmula (1) contiene un bloque de poliamida. Como su nombre indica, el bloque de poliamida contiene una pluralidad de grupos amida, es decir, grupos de fórmula -NH-C(=O)- y/o -C(=O)-NH- . En el bloque de poliamida, dos o más grupos amida se separan por grupos hidrocarburos, por ejemplo, grupos alquileo y/o grupos poliéter.

- 5 En un aspecto, el bloque de poliamida contiene porciones $\text{-C(=O)-R}^3\text{-C(=O)-}$ en las cuales R^3 es un grupo hidrocarburo. En un aspecto, el bloque de poliamida incluye grupos R^3 que tienen al menos 30 carbonos. En un aspecto, el bloque de poliamida incluye grupos R^3 que tienen entre 30 y 42 carbonos.

En un aspecto, el bloque de poliamida incluye grupos R^3 que se forman a partir de la polimerización de ácido graso. Los ácidos grasos derivados de aceites vegetales, sebo y aceite de pino (este último se conoce como ácidos grasos de aceite de pino o TOFA) se someten comúnmente a la polimerización térmica, típicamente en presencia de un catalizador de arcilla para proporcionar un producto comercialmente disponible conocido como ácido dímero. Estos ácidos grasos contienen 18 carbonos, por ende, el ácido dímero correspondiente consiste principalmente de ácidos dicarboxílicos C_{36} . Este ácido dímero puede estar indicado por la estructura $\text{HOOC-C}_{34}\text{-COOH}$, en la cual el grupo C_{34} es un grupo R^3 ejemplar de la presente invención. C_{34} es una mezcla de estructuras isómeras, como se describe con más detalle en las descripciones de ácido dímero, como se encuentran en, por ejemplo, Naval Stores - Production, Chemistry and Utilization, D.F. Zinkel y J. Russel (eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, Capítulo 23.

Los ácidos grasos polimerizados adecuados están disponibles comercialmente como, por ejemplo, ácido dímero SYLVADYM™ y ácido dímero UNIDYME™, ambos de Arizona Chemical, empresa de International Paper, (Jacksonville, FL), ácido dímero EMPOL™ de Henkel Corporation, Emery Oleochemicals Division (Cincinnati, OH);
20 y ácido dímero PRIPOL™ de Unichema North America (Chicago, IL).

El ácido dímero, en formato disponible comercialmente, típicamente contiene algunos productos derivados del proceso de polimerización de ácido graso. Un producto derivado común es el llamado ácido trímero, que resulta cuando tres moléculas de ácido graso reaccionan para formar un ácido tricarboxílico C_{64} . Puede suceder, en la preparación de un copolímero en bloque de la presente invención, que dos de los grupos ácido carboxílico de ácido trímero reaccionarán con, por ejemplo, una diamina, dejando un grupo ácido carboxílico sin reaccionar. Cuando esto ocurre, el copolímero en bloque contendrá un grupo R^3 sustituido con ácido carboxílico, lo cual no es técnicamente un hidrocarburo. Por lo tanto, mientras que los copolímeros en bloque de la presente invención contienen grupos hidrocarburo entre dos grupos NHC(=O) , también pueden contener alguna cantidad, típicamente una cantidad menor, de grupos hidrocarburos sustituidos con ácido carboxílico entre dos grupos NHC(=O) . A los efectos de la conveniencia, como se utiliza en la presente, C_{34} se refiere a la incorporación de ácido dímero en un bloque de poliamida, donde C_{34} incluye el producto de reacción de ácido trímero que puede ser un producto derivado en el ácido dímero comercial.

En un aspecto, la presente invención proporciona copolímeros en bloque de fórmula (1) en la cual cada uno de los grupos C(=O) está enlazado a C_{34} , es decir, el copolímero en bloque está formado de ácido dímero como reactivo de poliácido exclusivo. Sin embargo, en otro aspecto, el bloque de poliamida incluye C_{34} y grupos derivados de "coácido" R^3 . Por lo tanto, el bloque de poliamida puede formarse mediante la reacción de ácido dímero y co-diácido con una diamina. Sin embargo, en una realización preferida de la invención, el ácido dímero se utiliza sin un co-diácido en la preparación del bloque de poliamida del copolímero en bloque.

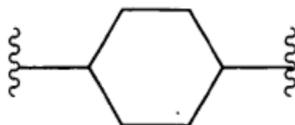
Como se utiliza en la presente, un co-diácido es un compuesto de fórmula $\text{HOOC-R}^3\text{-COOH}$ en la cual R^3 no es C_{34} como se definió anteriormente. En un aspecto, el bloque de poliamida en los copolímeros de fórmula (1) incluye grupos R^3 que tienen entre 2 y 32 carbonos, que se denominan en la presente, grupos R^3 co-diácidos. Los grupos R^3 co-diácidos adecuados incluyen etileno (de, por ejemplo, ácido succínico) y n-butileno (de, por ejemplo, ácido adipico).

En un aspecto, los grupos R^3 C_{34} constituyen al menos un 50%mol del total de los grupos R^3 . En un aspecto, los grupos R^3 C_{34} constituyen al menos un 60% mol, o un 70% mol o un 80% mol, o un 95%mol de los grupos R^3 . En otras palabras, el ácido dímero contribuye en al menos un 50% de los equivalentes diácidos, o al menos un 60%, o un 70% o un 80% o un 90% o un 95% de los equivalentes diácidos en el bloque de poliamida del copolímero de fórmula (1).

Como se mencionó anteriormente, en un aspecto de la presente invención, el bloque de poliamida contiene porciones $\text{-C(=O)-R}^3\text{-C(=O)-}$ en las cuales R^3 es un grupo hidrocarburo. Como se discutió anteriormente, en un aspecto preferido, el bloque de poliamida incluye grupos R^3 que tienen al menos 30 carbonos, más preferentemente el bloque de poliamida incluye grupos R^3 que tienen entre 30 y 42 carbonos y más preferentemente incluye grupos R^3 que tienen la estructura del ácido dímero con la excepción de que faltan los grupos carboxilato. Aunque en un aspecto preferido de la invención el bloque de poliamida se prepara a partir de ácido dímero, opcionalmente con co-diácido, en otro aspecto preferido de la invención, el bloque de poliamida se prepara sin ácido dímero, es decir, se prepara con co-diácido únicamente.

En un aspecto de la invención, el bloque de poliamida contiene el radical ciclohexano entre al menos dos grupos carbonilo. Los grupos carbonilo se ubican preferentemente en carbonos opuestos del grupo ciclohexano, es decir, el

grupo ciclohexano R^3 tiene la siguiente estructura (2)



(2).

En un aspecto, todos los grupos R^3 en el copolímero en bloque contienen el grupo ciclohexilo (2). En un aspecto, al menos un 50% de los grupos R^3 en el copolímero en bloque contienen el grupo ciclohexilo (2). En otro aspecto, al menos un 25% de los grupos R^3 en el copolímero en bloque contienen el grupo ciclohexilo (2). La introducción de un grupo R^3 de estructura (2) en un copolímero en dibloque de la presente invención se logra inmediatamente mediante la inclusión de ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA) entre los reactivos que forman copolímeros. CHDA está comercialmente disponible de muchas fuentes, por ejemplo, Aldrich (Milwaukee, WI; @sigma-aldrich.com).

Una ventaja significativa surge de la inclusión de la porción ciclohexilo en el copolímero en bloque, a saber, se observa un aumento significativo en el punto de ablandamiento del copolímero. En ausencia de la porción ciclohexilo, el punto de ablandamiento del copolímero en bloque se produce en el orden de 90-120°C. Sin embargo, cuando la porción ciclohexilo se incluye en el copolímero, se pueden obtener puntos de ablandamiento en el orden de 120-180°C. Este punto de ablandamiento más alto es ventajoso dado que se observa, típicamente, que un gel preparado del copolímero en bloque que contiene ciclohexilo tiene una estabilidad térmica relativamente mayor que un gel producido sin la porción ciclohexilo. Es decir, un gel preparado a partir de un copolímero en bloque que contiene ciclohexilo tenderá a retener sus propiedades gelificadas a una temperatura mayor que el copolímero correspondiente que carece de porciones ciclohexilo. Esta mayor estabilidad térmica del gel es ventajosa en cualquier situación donde se expone el gel a una temperatura alta y ventajosamente retiene su carácter tipo gel. Dichas situaciones incluyen almacenamiento en condiciones calientes, o uso donde se encuentran temperaturas altas, por ejemplo, cuando se puede utilizar gel en grasa u otro lubricante para mover rápidamente partes mecánicas donde se genera fricción (y por ende, calor).

En general, como se incluye más ácido ciclohexanodicarboxílico en una mezcla de reacción para formar el copolímero en bloque, el copolímero resultante tendrá un punto de ablandamiento más alto. En varios aspectos, la presente invención proporciona copolímeros en bloque que contienen ciclohexilo que tienen puntos de ablandamiento en los rangos de: 120-180°C, 130-180°C, 140-180°C, 150-180°C, 160-180°C, 120-170°C, 130-170°C, 140-170°C, 150-170°C, 160-170°C, 120-160°C, 130-160°C, 140-160°C, 150-160°C, 120-150°C, 130-150°C, y 140-150°C. El uso de la diamina dímera en la formulación puede moderar el punto de fusión alto del copolímero y en un aspecto de la invención, el copolímero en bloque se prepara de ácido ciclohexanodicarboxílico y diamina dímera. Opcionalmente, no hay ácido dímero presente en la formulación.

En un aspecto, el bloque de poliamida contiene porciones $-NH-R^4-NH-$ en las cuales R^4 es un grupo hidrocarburo. En un aspecto, el grupo hidrocarburo R^4 contiene entre 1 y 20 carbonos. En un aspecto, el bloque de poliamida incluye grupos R^4 que tienen entre 1 y 10 carbonos. En un aspecto, el grupo R^4 es un grupo alquileo. En un aspecto, R^4 es un grupo alquileo de cadena recta. En un aspecto, el bloque de poliamida incluye grupos R^4 que tienen 2 carbonos, mientras que, en otro aspecto, al menos un 50% de los grupos R^4 tienen 2 carbonos, mientras que, en otro aspecto, todos los grupos R^4 tienen 2 carbonos.

En un aspecto, el bloque de poliamida contiene porciones $-NH-R^4-NH-$ en las cuales R^4 es un grupo poliéter. Como se definió anteriormente, el bloque de poliéter contiene una pluralidad de grupos éter, es decir, grupos de fórmula $-C-O-C-$. En otras palabras, el bloque de poliéter contiene la fórmula de repetición $-O-R^2-$ en la cual R^2 es un grupo hidrocarburo. En una realización, R^2 es un grupo alquileo. El grupo alquileo R^2 puede ser alifático (saturado y/o insaturado) o aromático, de cadena recta y/o ramificada, independientemente en cada ocurrencia en el bloque de poliéter. En un aspecto, R^2 tiene entre 1 y 6 carbonos en cada ocurrencia en el bloque de poliéter, mientras que, en otro aspecto, R^2 tiene entre 2 y 4 carbonos en cada ocurrencia. En un aspecto, R^2 tiene la fórmula $-CH_2-CH(R^{2a})-$ donde R^{2a} se selecciona de hidrógeno, metilo y etilo.

En un aspecto, el componente de poliéter de la porción de R^4 del copolímero en bloque de la presente invención tiene un peso molecular (número o peso promedio) de menos de 10.000. En otro aspecto, el peso molecular oscila entre 100 y 4.000.

Los compuestos de la fórmula $H_2N-R^4-NH_2$ se conocen comúnmente como diaminas, y están disponibles de un gran número de proveedores. Los compuestos de la fórmula $HOOC-R^3-COOH$ se conocen comúnmente como diácidos, o ácidos dibásicos, y están disponibles también de un gran número de proveedores. Aldrich (Milwaukee, WI; @sigma-aldrich.com); EM Industries, Inc. (Hawthorne, NY; @emscience.com); Lancaster Synthesis, Inc. (Windham, NH; @lancaster.co.uk) son tres proveedores representativos.

En la fórmula (1), el enlace '1' entre hidrocarburo y poliéter representa un enlace C-O donde el hidrocarburo contribuye con el carbono y el poliéter contribuye con el oxígeno.

En la fórmula (1), en un aspecto, el enlace entre poliéter y poliamida es C-NH-C(=O)-C en el cual se puede ver que el poliéter contribuye con C-NH y que el grupo de ácido terminal de una poliamida contribuye con C(=O)-C. Los copolímeros en bloque de conformidad con este aspecto se pueden formar, por ejemplo, mediante reacción de un amino y un poliéter con terminación hidrocarburo de la fórmula $R^1-(O-R^2-)NH_2$ con poliamida con terminación de ácido carboxílico de la fórmula $HOOC-NH-R^4-NH$ -etc. para formar $R^1-(O-R^2-)N-C(=O)-R^4$. Por lo tanto, un grupo amida puede estar presente como el enlace entre el poliéter y la poliamida en la fórmula (1).

En la fórmula (1), en un aspecto, el enlace entre poliéter y poliamida es C-C(=O)-NH-C en la cual se puede ver que el poliéter contribuye con C-C(=O) y que el grupo amina terminal de una poliamida contribuye con NH-C. Los copolímeros en bloque de conformidad con este aspecto se pueden formar, por ejemplo, mediante reacción de un poliéter con terminación de ácido carboxílico e hidrocarburo de fórmula $R^1-(O-R^2-)COOH$ con una poliamida con terminación amina de la fórmula $H_2N-R^4-NH-C(=O)-R^3$ -etc. para formar $R^1-(O-R^2)-C(=O)-NH-R^4-NH-C(=O)-R^3$ -etc. Por lo tanto, un grupo amida puede estar presente como el enlace entre el poliéter y la poliamida en la fórmula (1). Sin embargo, los grupos uretano no son, preferentemente, una parte del copolímero en bloque de la presente invención.

En la fórmula (1), en un aspecto, el enlace entre poliéter y poliamida es C-O-C(=O)-C en el cual se puede ver que el poliéter contribuye con C-O y que el grupo de ácido terminal de una poliamida contribuye con C(=O). Los copolímeros en bloque de conformidad con este aspecto se pueden formar, por ejemplo, mediante reacción de un poliéter con terminación hidroxilo e hidrocarburo de la fórmula $R^1-(O-R^2-)OH$ con poliamida con terminación de ácido carboxílico de la fórmula $HOOC-NH-R^4-NH$ -etc. para formar $R^1-(O-R^2)-O-C(=O)-R^4$. Por lo tanto, un grupo éster puede estar presente como el enlace entre el poliéter y la poliamida en la fórmula (1). En varios aspectos de la invención, el copolímero en bloque contiene 0 grupos éster (por ejemplo, cuando el poliéter tiene terminación amina en lugar de hidroxilo), o no más de 1 grupo éster (cuando se utiliza una mezcla de un poliéter con terminación amina e hidroxilo) o no más de 2 grupos éster.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un copolímero en bloque de poliéter-poliamida con terminación hidrocarburo de la presente invención, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo, que tienen un número ácido menor que 25, o menor que 20, o menor que 15, o menor que 10. El copolímero en bloque de poliéter-poliamida con terminación hidrocarburo de fórmula (1) no tiene grupos ácido carboxílico libres y por lo tanto, tiene un número ácido de cero. Sin embargo, cuando se prepara a partir de diácido, el poliéter con terminación diamina e hidrocarburo de conformidad con un proceso descrito en la presente, parte del diácido puede no reaccionar con la diamina y/o el poliéter, y por lo tanto el producto final puede tener parte de ácido carboxílico sin reaccionar que será responsable de que el producto tenga un número ácido mayor a cero. Preferentemente, el producto tiene una cantidad mínima de este diácido sin reaccionar y por lo tanto solo tiene un número ácido pequeño. Los catalizadores de esterificación se pueden utilizar para incentivar la reacción de todo el diácido con grupos hidroxilo, para minimizar la cantidad de ácido libre, es decir, para reducir el número ácido del producto.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un copolímero en bloque de poliéter y poliamida con terminación hidrocarburo de la presente invención, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo, que tienen un número amina menor que 25, o menor que 20, o menor que 15, o menor que 10, o menor que 5, o menor que 2, o menor que 1. El copolímero en bloque de poliéter y poliamida con terminación hidrocarburo de fórmula (1) no tiene grupos amina libres y por lo tanto, tiene un número amina de cero. Sin embargo, cuando se prepara a partir de diácido, el poliéter con terminación diamina e hidrocarburo de conformidad con un proceso descrito en la presente, parte de la diamina puede no reaccionar con el diácido y por lo tanto el producto final puede tener algunos grupos amina sin reaccionar que serán responsables de que el producto tenga un número amina mayor a cero. Preferentemente, el producto tiene una cantidad mínima de esta diamina sin reaccionar y por lo tanto solo tiene un número amina pequeño. Los catalizadores de amidificación se pueden utilizar para incentivar la reacción de toda la diamina con grupos carboxilo, para minimizar la cantidad de amina libre, es decir, para reducir el número amina del producto.

En un aspecto, la presente invención proporciona copolímeros en bloque de poliéter y poliamida con terminación hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo, y composiciones que contienen estos copolímeros, que tienen un punto de ablandamiento de entre 50 y 150°C (Ring y Ball o Mettler). En otro aspecto, este punto de ablandamiento es de 75-125°C mientras que, en otro aspecto, el punto de ablandamiento es de 75-100°C, mientras que en otro aspecto el punto de ablandamiento es de 80-120°C.

En un aspecto, la presente invención proporciona copolímeros en bloque de poliéter y poliamida con terminación hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo, y composiciones que contienen estos copolímeros, que tienen un peso o un peso molecular promedio de 2.000 a 30.000. El peso molecular se mide mediante la preparación de una solución del copolímero o de la composición en un disolvente adecuado, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF) y la identificación del tiempo de retención del copolímero mediante cromatografía de premiación en gel y la comparación del tiempo de retención con los tiempos de retención de soluciones de poliestireno que tienen caracterizaciones de peso molecular conocidas. En un aspecto, los copolímeros tienen un peso o peso molecular promedio mayor a 1.000. Entre otras características, la terminación hidrocarburo en el reactivo de poliéter permite controlar el peso molecular del copolímero. Si ambos extremos del reactivo de poliéter

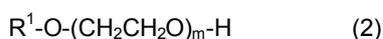
fueran reactivos, por ejemplo, el poliéter contendría funcionalidad hidroxilo en ambos extremos, entonces, el poliéter no podría ser utilizado como un terminador en la preparación de copolímeros de la presente invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona copolímeros en bloque de poliéter y poliamida con terminación hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo y composiciones que contienen estos copolímeros, que tienen una viscosidad, según se mide en el copolímero o composición pura a 160°C, de menos de 5 Pa.s. (Pascal I segundos ((5.000 centipoise (cPs, o cps)), o menos de 4 Pa.s (4.000 cPs), o menos de 3 Pa.s (3.000 cPs), o menos de 2 Pa.s (2.000 cPs), o menos de 1 Pa.s (1.000 cPs). Típicamente, el copolímero y las composiciones tendrán una viscosidad de fusión, como se mide en el copolímero o en la composición pura a 160°C, de más de 0,05 Pa.s (50 cPs), típicamente más de 0,5 Pa.s (500 cPs).

Los copolímeros en bloque de la presente invención se pueden preparar mediante reacción en conjunto de compuestos de las fórmulas $R^1-(O-R^2)_x-W$, $HOOC-R^3-COOH$, y $H_2N-R^4-NH_2$, en las cuales W representa un grupo amina, un hidroxilo o ácido carboxílico. Como se utiliza en la presente, un grupo amina (-NH₂), un grupo ácido carboxílico (-COOH) y un grupo hidroxilo (-OH) incluyen equivalentes reactivos de estos. Por ejemplo, $HOOC-R^3-COOH$ incluye equivalentes reactivos, como monoésteres y diésteres, es decir, compuestos donde el ácido carboxílico tiene una forma esterificada.

Los compuestos de la fórmula $R^1-(O-R^2)_x-W$ en la cual W es hidroxilo son conocidos como polialquilenglicoles con terminación éter. Estos compuestos son generalmente conocidos y pueden prepararse de inmediato con la metodología descrita en la bibliografía científica y de patentes. Por ejemplo, un iniciador monohídrico, es decir, un compuesto de la fórmula R^1-OH reacciona con un óxido de alqueno (un grupo R^2 que incluye un grupo epóxido), por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc. para proporcionar un compuesto de la fórmula $R^1-(O-R^2)_x-OH$. Estos compuestos están disponibles de, por ejemplo, Aldrich Chemical (Milwaukee, WI).

En un aspecto, los copolímeros en bloque se preparan de compuestos de fórmula $R^1-(O-R^2)_x-W$ en la cual W es hidroxilo y R^2 es etileno (-CH₂CH₂-). Dichos compuestos de fórmula $R^1-(O-R^2)_x-W$ se pueden denominar etoxilados o etoxilados de alcohol. Los etoxilados se pueden obtener de muchas fuentes comerciales (por ejemplo, Dow, Midland MI) o se pueden preparar mediante reacción de la fórmula R^1-OH con óxido de etileno para formar la estructura (2) a continuación



en la cual R^1 es un grupo hidrocarburo como se definió anteriormente, y en un aspecto es un grupo aralquilo o alquilo a C₆₋₂₂. Los etoxilados son típicamente entre líquidos incoloros y sólidos pastosos con un punto de fusión bajo dependiendo de la longitud de la cadena (m). Los etoxilados ejemplares que tienen varias combinaciones de grupos R^1 y peso molecular aparecen en la Tabla A (Tabla A - ETOXILADOS TÍPICOS Y SUS PROPIEDADES). En la Tabla A, Fabric. es una abreviación de fabricante, EO es una abreviación de óxido de etileno, %EO se refiere al porcentaje en peso del óxido de etileno en el producto, EO/OH se refiere a la relación molar del óxido de etileno y el hidroxilo, HLB se refiere al balance entre hidrófilo y lipófilo, Shell se refiere a la división Shell Chemical de Royal Dutch/Shell Group of Companies (@shell.com) donde Shell vende etoxilados de alcohol con la marca NEODOL™. Asimismo en la Tabla A, Condea se refiere a CONDEA Vista Company (Houston, TX; @condea.de) la cual vende etoxilados de alcohol con sus marcas NONFIX™, BIODACT™, LORODACT™, LIALET™, EMULDACT™ y ALFONIC™ donde estos materiales difieren por el grupo R^1 y el número de grupos de óxido de etileno en el producto.

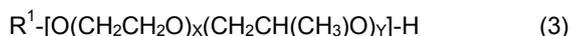
Tabla A

Etoxilados típicos y sus propiedades

Etoxilado	Fabric.	R^1	% EO	EO/OH	MW	HLB
NEODOL™ 23-6,5	Shell	C ₁₂₋₁₃	60	6,6	484	12
NEODOL™ 45-13	Shell	C ₁₄₋₁₅	71,8	12,9	790	14,4
NEODOL™ 91-8	Shell	C ₉₋₁₁	69,7	8,3	524	13,9
NEODOL™ 610-3,5	Condea	C ₆₋₁₀	50	3,1	276	10
ALFONIC™ 1618-5	Condea	C ₁₆₋₁₈	46	5,1	469	9

En otro aspecto, los copolímeros en bloque se preparan de compuestos de fórmula $R^1-(O-R^2)_x-W$ en la cual W es hidroxilo y R^2 es uno o ambos de etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂-CH(CH₃)-), y n-butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-). Dichos compuestos de fórmula $R^1-(O-R^2)_x-W$ se pueden denominar derivados de polialquilenglicol. Los derivados de polialquilenglicol se pueden obtener de muchas fuentes comerciales (por ejemplo, Dow, Midland MI; Union Carbide,

Danbury, CT; Aldrich, Milwaukee, WI)) o se pueden preparar mediante reacción de alcoholes de la fórmula R¹-OH con óxido de etileno y/u óxido de propileno para formar la estructura (3) a continuación:



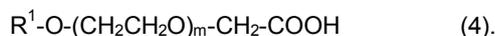
5 Como comercialmente disponible, R¹ es comúnmente metilo o n-butilo, pero R¹ puede ser un grupo hidrocarburo. Algunas propiedades típicas de estos materiales, que están disponibles de, por ejemplo, Union Carbide y Dow, aparecen en la Tabla B (Tabla B - GLICOLES TÍPICOS Y SUS PROPIEDADES). En la Tabla B, MPEG significa poli(etilenglicol) de metiléter (es decir, R¹ es metilo y la unidad de repetición siempre es etileno para que Y = 0) MBPPG significa poli(propilenglicol) de monobutiléter (es decir, R¹ es butilo y la unidad de repetición siempre es propileno para que X = 0), y MBPEGCPG significa poli(etilenglicol-co-propilenglicol) de monobutiléter, 50/50 PPG/PPE (es decir, R¹ es butilo y la unidad de repetición es tanto etileno como propileno, para que X e Y sean cada uno iguales o mayores a 1).

Tabla B

Polialquilglicoles típicos y sus propiedades

Glicol	Fabric.	R ¹	MW	T _m (°C) o Visc @ 20° C (cSt)
MPEG 350	DOW	CH ₃	350	-8
MPEG 550	DOW	CH ₃	550	20
MPEG 750	DOW	CH ₃	750	30
MPEG 2000	Aldrich	CH ₃	2000	52
MBPPG 340	Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₃	340	20
MBPPG 1000	Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₃	1000	140
MBPPG 2500	Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₃	2500	1.300
MBPEGCPG 1700	Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₃	1700	350
MBPEGCPG 3900	Aldrich	CH ₃ (CH ₂) ₃	3900	3.600

15 En otro aspecto, los copolímeros en bloque se preparan de poliéteres con terminación hidrocarburo de la fórmula R¹-(O-R²)_x-W en la cual W es ácido carboxílico, los cuales también son conocidos como oxácidos. Estos compuestos son generalmente conocidos y pueden prepararse de inmediato con la metodología descrita en la bibliografía científica y de patentes. Por ejemplo, un iniciador monohídrico, es decir, un compuesto de la fórmula R¹-OH reacciona con un óxido de alquileo (un grupo R² derivado de un grupo epóxido), por ejemplo, óxido de etileno, 20 óxido de propileno, etc. para proporcionar un compuesto de la fórmula R¹-(O-R²)_x-OH. Este polialquilenglicol con terminación R¹ se somete posteriormente a condiciones de oxidación para convertir el grupo hidroxilo terminal en un grupo ácido carboxílico. Los oxácidos resultantes tienen la estructura (4) que se muestra a continuación, cuando se preparan de óxido de etileno:



25 Los compuestos de fórmula (4) en la cual m= 1 o 2 están disponibles de Hoechst (ahora Aventis), como productos experimentales. Algunas propiedades de estos ácidos aparecen en la Tabla C (Tabla C - OXÁCIDOS TÍPICOS Y SUS PROPIEDADES). En la Tabla C, AN significa número ácido.

Tabla C

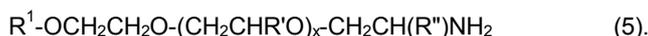
Oxácidos típicos y sus propiedades

Ácido	m	MW	Visc @ 20°C (mP)	AN (mg KOH/g)
ácido 3,6-dioxaheptanoico	1	134,1	35	410
ácido 3,6,9-trioxadecanoico	2	178,2	73	310

30 En otro aspecto, los copolímeros en bloque se preparan de compuestos de fórmula R¹-(O-R²)_x-W en la cual W es amina y R² es uno o más de etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂-CH(CH₃)-), y n-butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-). Dichos compuestos de fórmula R¹-(O-R²)_x-W se pueden denominar polioalquileoaminas. Estos compuestos son

generalmente conocidos por un entendido en la técnica y pueden prepararse de inmediato con la metodología descrita en la bibliografía científica y de patentes. Por ejemplo, un iniciador monohídrico, es decir, un compuesto de la fórmula R^1-OH reacciona con un óxido de alquileo (un grupo R^2 deriva de un grupo que contiene epóxido), por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc. para proporcionar un compuesto de la fórmula $R^1-(O-R^2)_x-OH$. Este polialquilenglicol con terminación R^1 se somete posteriormente a condiciones de reacción para convertir el grupo hidroxilo terminal en un grupo amino terminal.

Generalmente, las polioxialquileoaminas (también conocidas como poli(oxialquileo)monoaminas) tienen la siguiente estructura (5):



en la cual R^1 es preferentemente un grupo alquilo; R' es preferentemente H, CH_3 , o C_2H_5 ; y R'' es preferentemente H o CH_3 . Las polioxialquileoaminas comunes comercialmente disponibles se preparan típicamente de óxido de etileno y/u óxido de propileno y están disponibles comercialmente en diferentes relaciones de residuos a base de óxido de propileno y residuos a base de óxido de etileno. Las polioxialquileoaminas se obtienen de, por ejemplo, BASF, Mt. Olive, NJ y Huntsman Chemical, Salt Lake City, UT. Las polioxialquileoaminas comercialmente disponibles y las propiedades seleccionadas aparecen en la Tabla D (Tabla D - POLIOXIALQUILEOAMINAS TÍPICAS Y SUS PROPIEDADES). En la Tabla D, se utilizan las marcas XTJ y JEFFAMINE™ de Huntsman Chemical.

Tabla D

Polioalquileoaminas típicas y sus propiedades

amina	R^1	R''	PO/EO (relación molar)	MW	T_m (°C)
XTJ-505	CH_3	CH_3	9/1	600	-40
XTJ-506	CH_3	CH_3	3/19	1.000	29
XTJ-507	CH_3	CH_3	39/6	2.000	-36
JEFFAMINE® M-2070	CH_3	CH_3	10/32	2.000	17
XTJ 234	CH_3	CH_3	8/49	3000	36
Diglicol amina	H	H	0/2	105 (m=0)	

La diamina puede ser un poliéter diamina, también denominado en la presente como PAO (polialquileo) diamina. Los poliéterdiaminas se pueden obtener de Huntsman Chemical. Un poliéter diamina es un poli(propileno)diamina como D-400 de JEFFAMINE®. Otra diamina adecuada es poli(etileno)co propileno) diamina como XTJ-500 de HUNTSMAN. Otra diamina adecuada es EDR-148 de JEFFAMINE®, la cual es conocida como trietilenoglicoldiamina que tiene un No. de Registro CAS 929-59-9 y la estructura química $H_2N-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-NH_2$. En una realización, la poliéterdiamina tiene la estructura $NH_2CH(CH_3)CH_2O-(CH_2CHR'O)_x-CH_2CH(CH_3)NH_2$, en la cual R y R' son metilo o H.

El uso de un nivel significativo de poliéter diamina y poliéter monoamina proporciona resinas que tienen la capacidad de formar soluciones claras y/o geles transparentes en un rango amplio de líquidos polares que incluyen dimetilsulfóxido, propilenglicol, etanol, polipropilenglicol y polietilenglicol y sus monoalquil éteres. A niveles de uso de alto porcentaje en peso del terminador (es decir, el poliéter con terminación hidrocarburo), las resinas son extremadamente blandas. Dado que el nivel total de poliéter en el bloque de poliamida disminuye, la resina gana la sensibilidad y la flexibilidad de una poliamida preparada de etilendiamina y ácido dímero, reteniendo así algo de ablandamiento aún a niveles bajos de poliéter. Algunas de estas resinas se pueden disolver en etanol, pero la mayoría demostró una buena solubilidad en propanol, aunque la conducta gelificante fue poco frecuente. En general, el propilenglicol es un líquido polar preferido del cual se preparan geles que contienen líquido polar y resinas de la invención (es decir, resinas preparadas de poliéter diamina y poliéter monoamina). En general, la formación de poliamidas a base de ácido dímero aún aquellas que incluyen un nivel significativo de poliéter diamina y poliéter monoamina entre los reactivos deriva en una resina que no es particularmente compatible con glicerol.

Cuando se disuelve resina derivada de poliéter diamina y de poliéter monoamina en un líquido polar, y luego esta solución se diluye en agua, se observa típicamente que la solución permanece homogénea, es decir, la resina no se precipita. Frecuentemente, con la dilución con agua, la mezcla resina/líquido polar/agua asume un tono azulado, lo que indica la presencia de una forma de microemulsión.

Al preparar las resinas de la presente invención, se puede notar que la diamina puede ser una mezcla de hidrocarburo diamina y poliéter diamina. Además, se observa generalmente que aumentar el nivel de terminación, es decir, aumentar la cantidad relativa de poliéter con terminación de hidrocarburo monoreactivo, tiende a proporcionar

una resina con un punto de ablandamiento relativamente inferior y viscosidad de fusión. El uso de hexametildiamina (HMDA), en lugar de algunas o todas las etilendiaminas (EDA), tiende a disminuir el punto de ablandamiento de la resina. En un aspecto de la invención, la etilendiamina es un reactivo utilizado en la preparación de copolímero en bloque, y en particular se utiliza en la preparación del bloque de poliamida del copolímero en bloque. Típicamente, EDA se mezcla con una polieterdiamina para preparar el bloque de poliamida del copolímero en bloque de la presente invención, donde las diaminas reaccionan con diácido, por ejemplo, ácido dímero.

La inclusión de co-diácido, es decir, diácido diferente a ácido dímero, por ejemplo, ácido sebácico, en la mezcla de reacción tiende a aumentar el punto de ablandamiento de la resina resultante. Poliéter monoamina no debería contener cualquier grupo hidroxilo. La inclusión de grupos hidroxilo es perjudicial para la capacidad gelificante de la resina hecha de monoamina. Por lo tanto, los poliéteres con terminación hidroxilo no se incluyen en los reactivos de poliéter monoamina de la presente invención. Es más, en un aspecto de la invención, no se utilizan materiales que contienen hidroxilo, por ejemplo, alcoholes (compuestos que contienen un grupo hidroxilo) o polioles (compuestos que contienen dos o más grupos hidroxilo) como un reactivo para preparar una resina de la presente invención. En un aspecto, no se incluyen polioles entre los reactivos para preparar un copolímero en bloque de la invención. En otros aspectos, si los materiales que contienen hidroxilo se incluyen como un reactivo, entonces los materiales que contienen hidroxilo contribuyen con menos del 5% en peso o menos del 3% en peso del peso total de los reactivos.

Algunas de las resinas inventivas, particularmente aquellas preparadas de poliéter diaminas y monoaminas con terminación de hidrocarburo de poliéter, tienen la capacidad inusual de formar microemulsiones en mezclas de agua y un líquido polar. Estas mezclas son puras y homogéneas, pero tienen un tono azulado distintivo y pueden ser geles inmóviles o líquidos de fluido, dependiendo de la concentración de la resina y el líquido polar. Se pueden diluir con agua sin la formación de un precipitado. Los copolímeros en bloque de la presente invención que forman dichas microemulsiones pueden ser particularmente útiles como inhibidores de la corrosión en sistemas acuosos.

Como se describe en la presente, diaminas, ácidos dicarboxílicos, y poliéteres con terminación hidrocarburo que tienen un grupo reactivo W seleccionado de hidroxilo, amina y carboxilo son materiales de inicio preferidos para formar copolímeros en tribloque de la invención. Estos materiales de inicio reaccionan preferentemente en conjunto con una estequiometría y en condiciones de reacción, de forma tal que el número ácido del copolímero en bloque resultante es menor que 25, preferentemente, menor que 15, y más preferentemente, menor que 10, mientras que el número amina es preferentemente menor que 10, más preferentemente menor que 5, y aún más preferentemente menor que 1. El punto de ablandamiento del copolímero en bloque es preferentemente mayor a la temperatura ambiente, más preferentemente entre 50°C y 150°C y aún más preferentemente entre 75°C y 125°C.

Es importante controlar la estequiometría de los reactivos para preparar un copolímero en bloque de conformidad con la invención. La siguiente discusión respecto de la estequiometría reactiva utiliza los términos "equivalente" y "porcentaje equivalente", donde estos términos pretenden tener sus significados estándar como se emplean en la técnica. Sin embargo, para ser más claros, se nota que los equivalentes hacen referencia al número de grupos reactivos presentes en una cantidad molar de una molécula, de forma tal que un mol de ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido sebácico) tiene dos equivalentes de ácido carboxílico, mientras que un mol de monoamina tiene un equivalente de amina. Además, se enfatiza que al preparar un copolímero en tribloque de la invención, el diácido tiene únicamente dos grupos reactivos (ambos ácidos carboxílicos, aunque el ácido dímero puede contener una pequeña cantidad de ácido tricarboxílico), la diamina tiene únicamente dos grupos reactivos (ambas aminas primarias) y el reactivo poliéter con terminación hidrocarburo tiene un grupo reactivo único seleccionado de amina, hidroxilo y carboxilo. Además, estos son preferentemente, aunque no necesariamente, los únicos materiales reactivos presentes en la mezcla de reacción.

Cuando se emplea un co-diácido para preparar un copolímero en bloque, el co-diácido contribuye preferentemente en no más del 50% de los equivalentes de ácido carboxílico presentes en la mezcla de reacción. En otras palabras, el co-diácido contribuye entre un 0 y un 50% equivalente de los equivalentes ácidos en la mezcla de reacción. Preferentemente, el co-diácido contribuye entre un 0 y un 30% equivalente, y más preferentemente contribuye entre un 0 y un 10% equivalente de los equivalentes ácidos en la mezcla de reacción.

La estequiometría de los reactivos tendrán un impacto significativo en la composición del copolímero en bloque. Por ejemplo, los copolímeros en tribloque producidos con cantidades crecientes de poliéter tenderán a tener pesos moleculares promedio inferiores (número y peso). Por otro lado, como se utiliza menos poliéter, el peso molecular promedio de las moléculas que comprenden el copolímero en bloque aumentarán. En general, aumentar el peso molecular promedio del copolímero tenderá a aumentar el punto de fusión y la viscosidad de fusión del copolímero. Cuando se combina un copolímero con punto de fusión alto con un líquido polar para formar un gel, el gel tenderá a tener una consistencia más firme que un gel formado de un copolímero con un punto de fusión bajo.

Para preparar un copolímero en bloque de la presente invención, los reactivos anteriormente descritos (diácido, diamina, y poliéter o equivalentes reactivos de estos) se pueden combinar en cualquier orden. En una realización de la invención, los reactivos se mezclan simplemente entre sí y se calientan durante un tiempo y a una temperatura suficiente para alcanzar una reacción esencialmente completa, para formar el copolímero en bloque. En otra realización, el diácido y la diamina reaccionan juntos, seguido de la incorporación del poliéter monorreactivo. Durante la formación del copolímero en bloque, los compuestos de diácido y diamina se alternarán para formar lo

que se podría llamar copolímero alternativo, es decir, el bloque de poliamida del copolímero en bloque es un copolímero alternativo de diácido y diamina. Los términos "reacción completa" y "equilibrio de reacción" como se utilizan en la presente tienen esencialmente el mismo significado, que es que otro calentamiento del producto no resulta en un cambio apreciable en los números ácido o amina del copolímero.

5 Por lo tanto, el copolímero en bloque se puede formar en un procedimiento de una sola etapa, donde todo el diácido (incluso el co-diácido), la diamina (preferentemente incluso etilendiamina) y el poliéter se combinan y posteriormente se calientan a 180-250°C durante algunas horas, típicamente entre 2 y 8 horas. Cuando se utilizan temperaturas más bajas, se necesita, típicamente, un tiempo de reacción más largo para alcanzar la reacción completa. Cuando la temperatura de reacción es muy alta, los reactivos y/o productos pueden pasar por una descomposición
10 térmicamente inducida indeseada. Típicamente, los reactivos se deben exponer a una temperatura en exceso de 100°C para eliminar el agua formada por la condensación de los reactivos. Como uno o más de los reactivos pueden ser un sólido a temperatura ambiente, puede ser conveniente combinar cada uno de los ingredientes a una temperatura apenas elevada y posteriormente formar una mezcla homogénea antes de calentar la mezcla de reacción a una temperatura suficiente para causar reacción entre el diácido, la diamina y el poliéter.
15 Alternativamente, aunque menos preferiblemente, dos de los reactivos se pueden combinar y reaccionar juntos, y posteriormente se agrega el tercer reactivo seguido de más calentamiento hasta que se obtiene el producto deseado. El progreso de la reacción se puede monitorear convenientemente midiendo de manera periódica el número ácido y/o amina de la mezcla del producto.

20 Como un ejemplo, el ácido dímero puede reaccionar con diamina para formar poliamida, y luego esta poliamida intermedia puede reaccionar con poliéter para formar un copolímero en bloque de poliéter-poliamida-poliéter con terminación hidrocarburo. Dado que los componentes del copolímero en bloque se encuentran, preferentemente, en equilibrio de reacción (debido a las reacciones de transamidación y/o transesterificación), el orden en que se combinan los reactivos típicamente no afecta las propiedades del copolímero del producto.

25 Un catalizador que puede acelerar la formación de amida y/o éster entre grupos carboxilo, amina y/o hidroxilo puede estar presente en la mezcla de reacción anteriormente descrita. Por lo tanto, el ácido mineral como ácido fosfórico, o compuestos de estaño como óxido de dibutilestaño pueden estar presentes durante la reacción. Además, se prefiere remover agua de la mezcla de reacción dado que se forma con amida y opcionalmente, formación de éster. Esto se logra preferentemente manteniendo un vacío en la mezcla de reacción, o pasando una corriente de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) a lo largo de la parte superior de la mezcla de reacción.

30 Los copolímeros en bloque de la invención se pueden utilizar para espesar y/o gelificar un líquido (donde el término "un líquido" incluye una mezcla de líquidos). Como se utiliza en la presente, el término líquido se refiere a cualquier sustancia que es o puede ser un líquido (a diferencia de un sólido o un gas) a una temperatura entre 10 y 60°C. Generalmente, un líquido es un material líquido donde los componentes del material se mantienen juntos mediante interacciones intermoleculares, a diferencia de un gas, donde un gas también es líquido gracias a los componentes
35 del gas que no se mantienen juntos por interacciones intermoleculares. Un material es un "líquido" aunque en condiciones específicas el material no fluya. Por ejemplo, metiletilcetona (MEK), también conocida como 2-butanona, es un líquido de conformidad con la presente invención, aunque MEK puede ser sólida en algunas condiciones (por ejemplo, a menos de -87°C) y puede ser un gas en otras condiciones (por ejemplo, a más de 80°C). Por lo tanto, una composición de la presente invención que incluye un "líquido" no necesariamente tiene dicho líquido en un estado de líquido fluido. Por ejemplo, una composición de la presente invención que contiene MEK es aún una composición de
40 la presente invención, aunque la composición puede estar a dicha temperatura baja que el líquido ya no fluye, y de hecho se puede considerar un sólido. En la medida en que el líquido candidato en forma pura fluya a una temperatura entre 10 y 60°C; entonces es un líquido de conformidad con la presente invención.

45 La composición de la presente invención puede ser un líquido, lo cual típicamente será el caso a temperaturas elevadas. La composición puede alternativamente ser un gel, lo cual típicamente será el caso a temperatura ambiente. Aun cuando la composición esté en estado de gel, como se explicó anteriormente, el líquido polar de la composición se considerará "un líquido", es decir, un fluido, en la medida en que el líquido polar en un estado puro sea un líquido fluido al menos a una temperatura entre 10 y 60°C. El líquido polar no necesita ser un fluido en la composición de la invención, por ejemplo, la composición no necesita y preferentemente no demuestra sinéresis.

50 El líquido presente en las composiciones de la presente invención no solo es fluido a al menos una temperatura entre 10 y 60°C, pero también es polar. El término polar significa que el líquido contiene un momento dipolo. En un aspecto, el líquido contiene un heteroátomo, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, además de uno o más carbonos, donde la presencia del heteroátomo típicamente impregnará el líquido con el dipolo para que el líquido sea un líquido polar de conformidad con la invención. Por ejemplo, el líquido polar puede contener uno o más átomos de oxígeno, y
55 puede ser un líquido que contiene cetona, un líquido que contiene éster o un líquido polar que contiene éter. El líquido polar puede contener átomos de oxígeno y nitrógeno, por ejemplo, el líquido polar puede ser un líquido que contiene amida. El líquido polar puede contener átomos de oxígeno y azufre, por ejemplo, el líquido polar puede ser un líquido que contiene sulfóxido.

60 En una realización preferida, el líquido polar o tensoactivo forma un gel al combinarse con un copolímero en bloque de la presente invención.

En un aspecto, el líquido polar es un líquido que contiene éster que tiene una fórmula seleccionada de $R^6-CO_2-R^6$ y $R^6-CO_2-R^7-CO_2-R^6$ donde R^6 y R^7 son porciones orgánicas que contienen 1 a 12 carbonos, en la cual dos porciones de R^6 en un líquido se pueden unir para proporcionar una lactona y una porción de R^6 y R^7 se pueden unir para formar una lactona. Por ejemplo, R^6 se puede seleccionar de alquilo C_1-C_{12} , alquil C_1-C_{12} hidroxi sustituido, alquil C_1-C_{12} alcoxi C_1-C_{12} sustituido, alquil C_1-C_{12} arilo C_6-C_{12} sustituido, alqueno C_1-C_{12} , hidroxialqueno C_1-C_{12} , alqueno C_1-C_{12} alcoxi C_1-C_{12} sustituido, arilo C_6-C_{12} , aril C_6-C_{12} alquilo C_1-C_{12} sustituido, aril C_6-C_{12} hidroxi sustituido, aril C_6-C_{12} alcoxi C_6-C_{12} sustituido; y R^7 se puede seleccionar de alqueno C_1-C_{12} , alqueno C_1-C_{12} hidroxi sustituido, alqueno C_2-C_{12} , arileno C_6-C_{12} , arileno C_6-C_{12} hidroxi sustituido, arileno C_6-C_{12} alcoxi C_1-C_{12} sustituido. Como otro ejemplo, el líquido que contiene éster se puede seleccionar del grupo que consiste en lactato de etilo, propionato de butilo, adipato de dibutilo, propionato de etoxietilo, acrilato de butilo, propionato de vinilo, acetato de butilo, sebacato de dibutilo, dietilftalato, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acetato de etilo, acetato de etil hexilo y gamma-butirolactona.

En otro aspecto, el líquido polar es un líquido aromático. Por ejemplo, el líquido aromático se puede seleccionar del grupo que consiste en benceno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, estireno, alfa-metil estireno, (C_1-C_{18} alquil)benzoato, (C_1-C_{18} alquil)salicilato, y (C_1-C_{12} alquil)(C_1-C_{12} alquil)ftalato.

En otro aspecto, el líquido polar es un líquido aprótico polar. Por ejemplo, el líquido aprótico polar se puede seleccionar del grupo que consiste en N-metil pirrolidinona, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, cloruro de metileno y dicloroetano.

En otro aspecto, el líquido polar es un líquido que contiene cetona. Por ejemplo, el líquido que contiene cetona puede tener la fórmula $R^6-C(=O)-R^6$ en la cual R^6 en cada ocurrencia se selecciona independientemente de porciones orgánicas que tienen entre 1 y 12 carbonos, en la cual dos porciones de R^6 en un líquido se pueden unir para proporcionar una cetona cíclica. Por ejemplo, el líquido polar que contiene cetona se puede seleccionar de acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexano.

En otro aspecto, el líquido polar es un líquido que contiene sulfóxido. Por ejemplo, el líquido que contiene sulfóxido puede tener la fórmula $R^8-S(=O)-R^8$ y R^8 se selecciona independientemente de alquilo C_1-C_6 .

En otro aspecto, el líquido polar es glicol éter. Por ejemplo, el líquido polar puede ser un glicol éter de la fórmula $R^9-[O-R^{10}]_n-OH$ donde R^9 es un hidrocarburo C_1-C_{22} , R^{10} es un hidrocarburo C_2-C_6 seleccionado independientemente en cada ocurrencia y n es un número entero seleccionado de 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Como otro ejemplo, el glicol éter puede ser monofenil éter de etilenglicol, mono metil éter de dipropilenglicol o mono metil éter de tripropilenglicol.

Los líquidos polares son conocidos en la técnica, y se pueden obtener de muchos proveedores comerciales. Ver, por ejemplo, Acros Organics (Pittsburgh PA), Aldrich Chemical (Milwaukee WI, including Sigma Chemical y Fluka), Apin Chemicals Ltd. (Milton Park RU), Avocado Research (Lancashire RU), BDH Inc. (Toronto, Canadá), Bionet (Cornwall, RU), Chemservice Inc. (West Chester PA), Crescent Chemical Co. (Hauppauge NY), Eastman Organic Chemicals, Eastman Kodak Company (Rochester NY), Fisher Scientific Co. (Pittsburgh PA), Fisons Chemicals (Leicestershire RU), Frontier Scientific (Logan UT), ICN Biomedicals, Inc. (Costa Mesa CA), Key Organics (Cornwall RU), Lancaster Synthesis (Windham NH), Maybridge Chemical Co. Ltd. (Cornwall RU), Parish Chemical Co. (Orem UT), Pfaltz & Bauer, Inc. (Waterbury CN), Polyorganix (Houston TX), Pierce Chemical Co. (Rockford IL), Riedel de Haen AG (Hannover, Alemania), Spectrum Quality Product, Inc. (New Brunswick, NJ), TCI America (Portland OR), Trans World Chemicals, Inc. (Rockville MD), y Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond VA).

En otro aspecto, el líquido polar puede incluir, o puede ser exclusivamente, una fragancia líquida. Las fragancias líquidas son bien conocidas en la técnica y son comercializadas por muchas empresas. Las fragancias líquidas son bien conocidas como químicos aromáticos. Por ejemplo, las siguientes empresas comercializan materiales de fragancia como parte principal de sus negocios: IFF (Nueva York, NY, EE.UU.; ver iff.com); Givaudan (Vernier, Suiza; ver givaudan.com); Firmenich (Princeton, NJ, EE.UU.; ver firmenich.com); Quest International (Naarden, Países Bajos; ver quest-international.com); Takasago (Rockleigh, NJ, EE.UU.; ver takasago-i.co.jp); Haarman & Reimer (Holzminden, Lower Saxony, Alemania; ver haarmannreimer.com); Dragoco (Holzminden, Lower Saxony, Alemania; ver dragoco.com); T. Hasegawa Co., Ltd. (Tokio, Japón; ver t-hasegawa.co.jp); Mane SA (Bar-sur-Loup, Francia; ver mane.com); Aldrich-Sigma Flavors and Fragrances, un grupo dentro de Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee, WI, EE.UU.; ver sigma-aldrich.com/safc).

Los compuestos químicos de fragancia se pueden clasificar sobre la base de sus grupos funcionales comunes. Por ejemplo, acetilenos, alcoholes, aldehídos, aminas, aminoácidos, ácidos carboxílicos, aceites esenciales, éster/lactonas, éteres/acetales, heterociclos, hidrocarburos, cetonas, nitrilos, y enlaces dobles acumulados, compuestos de azufre (sulfuros, disulfuros, y mercaptanos) son clases de químicos de fragancia. Los químicos de fragancia se pueden clasificar sobre la base de su olor común. Por ejemplo, olores aliáceos, animal, balsámico, alcanfor, cítrico, café, terroso, etéreo, floral, frutal, verde, herbáceo, carnoso, medicinal, mentoso, musgoso, a nueces, pimienta, ahumado, a sopa, picante, sulfuroso, vegetal, céreo, tipo vino y de madera son olores comunes que el químico aromático reconoce. Estas clases de químicos de fragancia representan químicos de fragancia de conformidad con la presente invención. Los aceites esenciales, que son químicos de fragancia naturales, también son fragancias líquidas de conformidad con la presente invención.

La combinación de una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo y un químico de fragancia líquido, se puede utilizar como artículo que emite una fragancia. Los artículos que emiten fragancia son bien conocidos como un material deseable de comercio. Para formular un artículo que emite una fragancia de una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo de conformidad con la presente invención, las mezclas de la fragancia líquida y resina se pueden preparar en varias relaciones de peso, por ejemplo, un 10%, un 20%, un 30%, un 40%, un 50%, un 60%, un 70%, un 80% y un 90% en peso de fragancia líquida en una combinación de fragancia líquida y resina. Estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea, y posteriormente enfriar para proporcionar el artículo que emite una fragancia. El formulador podrá seleccionar de estas formulaciones una formulación adecuada que cumpla con las necesidades de consistencia y características de emisión de fragancia para el uso final deseado. Cuando se crean consistencias tipo gel, el gel se puede moldear de varias formas. Se pueden agregar otros componentes a las composiciones para proporcionar propiedades de uso final deseables además de la emisión de fragancia.

En otro aspecto, el líquido polar puede incluir, o puede ser exclusivamente, una resina poliepoxi líquida. Aunque las resinas poliepoxi líquidas son bien conocidas en la técnica, se describirán algunas características salientes de las resinas poliepoxi líquidas. En general, las resinas poliepoxi líquidas son cualquier compuesto orgánico líquido que tiene al menos dos anillos de oxirano, donde los anillos de oxirano son bien conocidos como grupos epoxi. Además de los grupos epoxi, la resina poliepoxi contendrá grupos alifático, alicíclico, heterocíclico, cicloalifático y/o aromático, además de combinaciones de estos. Los poliepóxidos pueden ser polímeros lineales que tienen grupos epoxi terminales (por ejemplo, un diglicidil éter de un polioxialquilenglicol), polímeros que tienen unidades de oxirano esqueléticas (por ejemplo, poliepóxido de polibutadieno), o polímeros que tienen grupos epoxi pendientes (por ejemplo, un polímero o copolímero de glicidil metacrilato). El peso molecular de la resina poliepoxi líquida puede variar de 10^2 a 10^5 o más. Las mezclas de varias resinas epoxi también se pueden utilizar en las composiciones de fusión en caliente de la invención.

Las resinas poliepoxi líquidas se describen frecuentemente en la bibliografía de patente, revistas y documentación de comercio. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos No. 3,117,099 y No. 3,018,262. Las resinas poliepoxi ejemplares específicas incluyen resinas epoxi halogenadas, 1,4-butanodiol diglicidil éter (por ejemplo, ARALDITE RD-2TM de Ciba-Geigy Corp.), diglicidil éteres de Bisphenol A (por ejemplo, EPON 828TM, EPON 1004TM, y EPON 1001FTM de Resolution Performance Products, Inc. (Houston, Texas, anteriormente negocio de resinas y versátiles de Shell Chemicals); y DER-332TM y DER-334TM de Dow Chemical Co., Midland, Mich.), diglicidil éter de Bisphenol F (por ejemplo, ARALDITE GY281TM de Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, N.Y., y EPON 862TM de Resolution Performance Products, Inc.), 3,4-epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexeno carboxilato (por ejemplo, ERL-4221TM de Dow Chemical Company), dióxido de vinilciclohexeno (por ejemplo, ERL 4206TM de Dow Chemical Co.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) (por ejemplo, ERL-4299TM de Dow Chemical Co), dióxido de dipenteno (por ejemplo, ERL-4269TM de Dow Chemical Company), polibutadieno epoxidado (por ejemplo, OXIRON 2001TM de FMC Corp.), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi) ciclohexano-metadioxano (por ejemplo, ERL-4234TM de Dow Chemical Company), silanos epoxi, por ejemplo, beta-3,4-epoxiciclohexil-etiltrimetoxisilano y gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, resinas epoxi sobre la base de bisfenol A-epiclorohidrina hidrogenada (por ejemplo EPONEX 1510TM de Resolution Performance Products, Inc.), y poliglicidil éteres de novolak de fenol y formaldehído (por ejemplo, DEN-431TM y DEN-438TM de Dow Chemical Co.).

La combinación de una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo y una resina poliepoxi líquida, se puede utilizar en, por ejemplo, la preparación de materiales estructurales. Los poliepóxidos se pueden curar con varios materiales bien conocidos en la técnica, por ejemplo, aminas, para formar una estructura reticulada. Esta estructura reticulante puede tener varias formas, por ejemplo, una película. La película se puede utilizar como un revestimiento superior para un sustrato revestido, donde la película proporciona propiedades de barrera efectivas que permiten que el sustrato revestido retenga las propiedades deseables durante períodos de tiempo más largos. La resina epoxi curada también se puede utilizar como una composición adhesiva. La adición de la composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo con la resina poliepoxi de conformidad con la presente invención no evita que la resina poliepoxi sea utilizada en dichas aplicaciones en las que se utilizaría la resina poliepoxi en ausencia de la composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo.

Para determinar una formulación adecuada de la composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo y resina epoxi líquida, los dos componentes se pueden combinar en varias relaciones de peso. Por ejemplo, las mezclas de resina poliepoxi líquida y una composición que contiene copolímero en bloque se pueden preparar en varias relaciones de peso, por ejemplo, un 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, y 90% en peso de la resina poliepoxi líquida en una combinación de resina poliepoxi y resina que contiene copolímero en bloque. Estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea, y posteriormente enfriar a temperatura ambiente. El formulador podrá seleccionar de

estas formulaciones una formulación adecuada que cumpla con las necesidades de consistencia y reactividad con agentes de curación, para el uso final deseado. Cuando se crean consistencias tipo gel, el gel se puede moldear de varias formas. Se pueden agregar otros componentes a las composiciones para proporcionar propiedades de uso final deseables además de las propiedades estructurales y adhesivas.

- 5 En otro aspecto, la composición de resina como se describe en la presente se puede combinar con un tensoactivo, preferentemente un tensoactivo líquido. El término "tensoactivo" incluye jabones y detergentes. Los tensoactivos son una clase de material bien conocida y no necesitan ser definidos en la presente. Muchos de los proveedores anteriormente enumerados de químicos comerciales también venderán tensoactivos. Sin embargo, se notará que muchos tensoactivos se pueden clasificar sobre la base de su naturaleza iónica, es decir, en clases de aniónico, catiónico, zwitteriónico y no iónico. Cada uno de estos tipos de tensoactivo se pueden incluir dentro de una composición de conformidad con la presente invención.

15 Los tensoactivos no iónicos ejemplares que se pueden utilizar en las composiciones de la presente invención incluyen, a modo no taxativo, tensoactivos que contienen un enlace éster, como glicol ésteres de ácidos grasos, glicerol ésteres de ácidos grasos, poliglicerol ésteres de ácidos grasos, ésteres de tetritol, pentitol y hexitol de ácidos grasos, polietilenglicol ésteres de ácidos grasos, ésteres de sacarosa de ácidos grasos, ésteres de sacarosa de triglicéridos, ésteres de sorbitán de ácidos grasos y ésteres de sorbitán polioxietilenglicol o polisorbatos. El tensoactivo no iónico puede contener un enlace éter, como alquilfenil éteres de polioxietilenglicol y alquil éteres grasos de polioxietilenglicol. El tensoactivo no iónico puede contener un enlace amida, por ejemplo, alquilamidas polioxietilenglicol y copolímeros de óxido de alquileo. De las varias clases de tensoactivos, los no iónicos son un tensoactivo preferido para la incorporación en las composiciones de la presente invención dado que muchos no iónicos son líquidos, mientras que catiónico y aniónico tienden a ser sólidos.

25 Los tensoactivos catiónicos o zwitteriónicos ejemplares incluyen betaínas como decil betaína, lauril betaínas, lauramidopropil betaína, miristil betaína, miristamidopropil betaína, coco-betaína, cocoamidoetil betaína, cocoamidopropil betaína, cetil betaína, palmamidopropil betaína, palmitamidopropil betaína, ricinoleamidopropil betaína, estearamidopropil betaína, estearil betaína, oleil betaína, oleamidopropil betaína y behenil betaína. Otra clase de tensoactivo catiónico o zwitteriónico es sultainas, donde las sultainas ejemplares son lauril sultaina, lauril hidroxisultaina, coco-sultaina, coco-hidroxisultaina, cocoamidopropil hidroxisultaina y oleamidopropil hidroxisultaina. Las sales de alquiltrimetilamonio son un tipo catiónico ejemplar de tensoactivo, donde los ejemplos representativos incluyen bromuro o cloruro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de cocotrimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, bromuro, metosulfato o tosilato, cloruro de sebo de trimetilamonio (hidrogenado), cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de octildodeciltrimetilamonio, cloruro de beheniltrimetilamonio o metosulfato o cloruro de benzalconio, bromuro o sacarinato, cloruro de cetalconio, bromuro de cetearalconio, cloruro o bromuro de lauralconio, cloruro de estearalconio, cloruro de olealconio, cloruro de behenalconio y cloruro de cocoilbencilhidroxietilimidazolinio.

35 Los tensoactivos aniónicos ejemplares incluyen materiales conocidos como jabones, e incluyen sales de carboxilato y sulfonato, por ejemplo, sales de ácidos grasos que incluyen sodio o potasio u otro contraión.

40 Para determinar una formulación adecuada de la composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo y tensoactivo, los dos componentes se pueden combinar en varias relaciones de peso. Por ejemplo, las mezclas de tensoactivo y una composición que contiene copolímero en bloque se pueden preparar en varias relaciones de peso, por ejemplo, un 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, y 90% en peso del tensoactivo en una combinación de tensoactivo y resina que contiene copolímero en bloque. Estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea, y posteriormente enfriar a temperatura ambiente. El formulador podrá seleccionar de estas formulaciones una formulación adecuada que cumpla con las necesidades de consistencia y surfactancia. Cuando se crean consistencias tipo gel, el gel se puede moldear de varias formas. Se pueden agregar otros componentes a las composiciones para proporcionar propiedades de uso final deseables además de las propiedades de surfactancia. Estas composiciones se pueden utilizar en, por ejemplo, cosméticos y composiciones de limpieza.

55 El copolímero en bloque y el líquido polar se pueden combinar para proporcionar una mezcla que tiene una consistencia tipo gel. En general, los materiales que tienen un carácter tipo gel mantendrán su forma cuando se mantengan intactos pero fluirán cuando se froten. Los geles preparados con copolímeros en bloque de la presente invención pueden ir de blandos a duros, donde un gel "duro" tiene una estructura rígida y es muy resistente a la deformación, mientras que un gel "blando" exhibe, cierta, pero no mucha, resistencia a la deformación. Una ilustración de gel "blando" se puede ver en la preparación del postre Jell-O[®], que es un producto alimenticio bien conocido de Kraft Foods Inc. (división de Philip Morris Companies Inc., Northfield, IL). Cuando se prepara de conformidad con las instrucciones del paquete, el postre Jell-O[®] se mezcla con agua para formar un gel relativamente blando. Se puede distinguir un gelificante de un aditivo reológico, donde un aditivo reológico aumenta el comportamiento pseudoplástico de una combinación de líquido/aditivo polar, mientras que un gelificante imparte una fase sólida de la combinación de líquido/gelificante polar. En un aspecto de la invención, el copolímero en bloque de la presente invención no es un aditivo reológico. En un aspecto, la presente invención proporciona un gel que comprende el copolímero en bloque de la presente invención y un líquido polar adecuado.

60 El líquido polar es un líquido a temperatura ambiente o apenas encima de la temperatura ambiente. Un líquido polar

preferido es un disolvente polar, donde los disolventes polares ejemplares incluyen alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), glicoles, éteres, glicoléteres (es decir, polialquilenglicol éteres) y polioles. El disolvente polar puede ser una mezcla de disolventes. Los disolventes polares ejemplares se describen en la Tabla E (Tabla E LÍQUIDOS POLARES QUE CONTIENEN FUNCIONALIDADES HIDROXILO Y/O ÉTER). E-200 y E-300

- 5 DOWANOL™ son dos polietilenglicoles ejemplares de la familia de glicol éteres DOWANOL™ de Dow (Midland, MI; @dow.com) mientras que 550 U y 1600 U DESMOPHEN™ son polioles de poliéter de la familia de productos DESMOPHEN™ de Bayer Corporation ((Pittsburgh, PA; @bayer.com).

Tabla E

Líquidos polares que contienen funcionalidades hidroxilo y/o éter

Nombre	CAS	Estructura	Funcionalidad
Hexilenglicol (también conocido como 2-metil-2,4-pentandiol)	107-41-5	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	1 OH 1 secundario OH terciario
Propilenglicol (también conocido como 1,2-propanodiol)	57-55-6	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1 OH 1 secundario OH secundario
Etilenglicol	107-21-1	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2 OH primarios
Mezcla de di(propilenglicol) de 1,2 y 1,3 isómeros	25265-71-8	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$	2 OH's primarios 2 OH's secundarios 1/1 prim/sec OH 1 éter
Di(etilenglicol) etil éter	111-90-0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2 éter 1 prim. OH
Dietilenglicol dimetil éter (también conocido como 2-metoxietiléter)	111-96-6	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3 éter
E-200 poli(etilenglicol) DOWANOL™ MW = 200	25322-68-3	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	2 prim. OH ~ 4 éter
E-300 poli(etilenglicol) DOWANOL™ MW = 300	25322-68-3	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	2 prim. OH ~ 6 éter
Poliol de poliéter lineal 1600 U DESMOPHEN™	25322-69-4	NO CONOCIDA	NO CONOCIDA
Poliol de poliéter ramificado 550 U DESMOPHEN™	25723-16-4	NO CONOCIDA	NO CONOCIDA
Poli(etilenglicol) dimetil éter MW = 250	24991-55-7	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$	~ 6 éter

10

En un aspecto, el líquido polar es un líquido que contiene grupos éter y/o hidroxilo. En un aspecto de la invención, el líquido polar es DMSO, es decir, dimetilsulfóxido. El líquido puede contener más de un componente, por ejemplo, éter así como también material que contiene hidroxilo. En la mezcla, el gelificante (copolímero en bloque) contribuye típicamente en un 10% a un 95% y el líquido polar típicamente contribuye en un 5% y un 90% del peso combinado del gelificante y el líquido polar. Preferentemente, el gelificante se combina con el líquido polar de forma tal que el porcentaje en peso del gelificante en la mezcla de gelificante + líquido polar es un 5% a un 50% y preferentemente de un 10% a un 45%. Dichas mezclas son preferentemente geles, donde los geles pueden ser transparentes, traslúcidos u opacos, dependiendo de las identidades precisas del gelificante y líquido polar, así como la concentración del gelificante en la mezcla.

15

20 Para preparar un gel de un líquido polar y un copolímero en bloque, los dos componentes se mezclan y se calientan hasta que se hacen homogéneos. Una temperatura en el intervalo de 80-150°C es típicamente suficiente para permitir que el copolímero en bloque se disuelva completamente en el líquido polar. Se puede utilizar una temperatura más baja si una solución se puede preparar a la temperatura más baja. Al enfriarse, la mezcla forma la composición gelificada de la invención. Los componentes opcionales se pueden agregar a la composición fundida y se dispersan y/o disuelven para proporcionar una composición homogénea antes de enfriar la composición fundida.

25

En otra realización, los geles que contienen copolímero en bloque de la presente invención se pueden formular de forma tal de ser transparentes. Hay diferentes grados de transparencia, que van de "cristal" transparente a difuso, que se pueden alcanzar con geles de la invención. Para proporcionar cierta medida de la transparencia absoluta de un gel, se ha creado la siguiente prueba. Se aplica una luz blanca a través de una muestra de gel de un espesor determinado a temperatura ambiente y se determinan la transmitancia difusa y la transmitancia total de la luz. La turbiedad porcentual para una muestra se determina con la siguiente ecuación: % de turbiedad= (transmitancia difusa / transmitancia total) x 100. Las muestras se preparan mediante la fusión del gel (o producto hecho de ellas) y vertiendo la mezcla en moldes de 50 mm de diámetro. Las muestras se pueden preparar en dos grosores, por ejemplo 5,5 ± 0,4 mm y 2,3 ± 0,2 mm.

Las mediciones de claridad se realizan en un espectrocolorímetro Hunter Lab Ultrascan Sphere utilizando las siguientes configuraciones: especular incluido, UV off, área de vista grande, iluminador D65, observador 10°. Utilizando este protocolo con una muestra de grosor de 2,3 mm, un gel ATPA de la presente invención puede tener un valor de % de turbiedad menor que 75, mientras que la cera de parafina tiene un valor de % de turbiedad de más de 90. El valor del % de turbiedad para un gel de la presente invención puede aumentar si se desea, mediante la selección adecuada de un líquido polar o gelificante. Por lo tanto, la presente invención proporciona geles (y artículos producidos a partir de estos) que tienen una transparencia (medida por % de turbiedad) de menos de 75, preferentemente menos de 50, más preferentemente menos de 25, aún más preferentemente menos de 10, y aún más preferentemente menos de 5 o menos.

En una realización, los geles que contienen copolímero en bloque de la presente invención también son estables en que no producen sinéresis. Como se define en el diccionario McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (3ra edición), la sinéresis es la separación espontánea de un líquido de un gel o suspensión coloidal debido a la contracción del gel. Típicamente, la sinéresis se observa como la separación de líquido de un gel y en algunas ocasiones se denomina "sangrado" en el sentido en que se ve humedad a lo largo de las superficies de un gel que tiene sinéresis. Desde un punto de vista comercial, la sinéresis es típicamente una propiedad indeseada y los geles de la presente invención deseablemente y sorprendentemente no exhiben sinéresis. En una realización, los geles de la invención y artículos preparados a partir de ellos, pueden ser estables en el sentido que no exhiben sinéresis. Por lo tanto, no tienen una consistencia aceitosa cuando se manipulan.

Un gel formado a partir de un copolímero en bloque de la presente invención se puede utilizar para preparar un antitranspirante o desodorante. El antitranspirante también puede contener uno o más de clorohidrato de aluminio, tetraclorohidrato de aluminio y zirconio, policlorohidrato de aluminio y zirconio ligado con glicina, y aluminio y zirconio ligado con cualquiera de triclorohidrato, octaclorohidrato y sesquiclorohidrato. Los geles y el antitranspirante formulado son preferentemente transparentes.

Los geles que contienen copolímero en bloque de la invención pueden ser esencialmente transparentes (aunque no necesitan serlo). Cuando son transparentes, los geles se pueden combinar con colorantes (así como otros ingredientes) para formar un lápiz labial u otro producto cosmético, sin que el gel interfiera con o manche la apariencia del colorante. Los geles de la presente invención se pueden combinar con sales de aluminio y zirconio, así como con otros ingredientes, para formar desodorante/antitranspirante incoloro, que actualmente es bastante popular. Los geles de la invención también son útiles en otros productos de cuidado personal, por ejemplo, cosméticos como maquillaje para ojos, lápiz labial, bases, maquillaje para vestuario, así como aceites para bebés, demaquillantes, aceite de baño, humectantes para la piel, productos de protección solar, bálsamo labial, limpiador de manos sin enjuague, pomadas con medicamento, productos de cuidado del cabello étnicos, perfume, colonia, bases de cuidado oral (por ejemplo, pasta dentífrica) y supositorios.

Otros ejemplos de productos de cuidado personal que se pueden preparar de conformidad con la presente invención incluyen, a modo no taxativo (valores en porcentaje son porcentaje en peso sobre la base del peso de la composición completa, procesos para preparar productos de cuidado personal sin PAOPA son conocidos en la técnica y estos mismos procesos se pueden utilizar para preparar materiales que contienen PAOPA mediante la adición de PAOPA a la formulación): lápiz labial (producido de, por ejemplo, un 25% de PAOPA, un 60% de di(propilenglicol) metiléter, un 9,5% de alcohol cetearílico, un 4,5% de ciclopentasiloxano y un 1,0% de fenilmeticona, más colorante), sombra para los ojos (producida de, por ejemplo, un 17% de PAOPA, un 11% de cera carnauba, un 4% de cera de abejas, un 9% de aceite de girasol, un 36% de ciclopentasiloxano, un 12% de isopropil miristato, un 11% de cera de oxocarité, un 0,2% de parabeno), máscara (producida de, por ejemplo, un 19% de PAOPA, un 19% de propilenglicol, un 5% de monolaurato de sorbitán PEO(20), un 6% de óxido de hierro negro, un 1% de hidroxietilcelulosa), un antitranspirante en barra (producido de, por ejemplo, un 15% de PAOPA, un 35% de propilenglicol, un 15% de di(propilenglicol), un 10% de ciclopentasiloxano, y un 25% de tetraclorohidrex glicina propilenglicol de aluminio y zirconio), desodorante en barra transparente (producido de por ejemplo, un 20% de PAOPA, un 78% de propilenglicol, un 1% de triclosano, un 2% de fragancia), sombra para los ojos anhidra (producida de, por ejemplo, un 25% de PAOPA, un 35% de aceite de ricino, un 31% de oleato de glicerol, y pigmentos) fragancia en barra (producida de por ejemplo, un 28% de PAOPA y un 72% de aceite de fragancia), una emulsión de loción para la piel (producida de por ejemplo, combinación de fase A (un 11% de PAOPA, un 41% de PPG-3 miristil éter, un 5% de ciclopentasiloxano) y fase B (un 42% de agua, EDTA y parabeno), una emulsión de aceite en agua (producida de la combinación de fase A (un 5% de PAOPA, un 1% de gliceril estearato y estearato PEG-100, un 1% de tocoferol) y fase B (un 93% de agua, EDTA y parabeno), lápiz labial que contiene fibra

(producido de, por ejemplo, un 25% de PAOPA, un 10% de 2-octildodecanol, un 5% de pigmentos, un 5% de fibra de poliamida), lápiz labial que contiene pigmento perlado (producido de por ejemplo, un 25% de PAOPA, un 60% de metiléter de di(propilenglicol), un 10% de alcohol cetearílico, un 1% de fenilmeticona, un 5% de sílice de mica de oxiclورو de bismuto), loción de protección solar (producida de por ejemplo, un 3% de PAOPA, un 28% de propilenglicol, un 3% de oleato PEG-12, un 8% de octil metoxicinnamato, un 3% de benzofenona-3, un 1% de tocoferol y un 55% de agua), brillo para el pelo (producido de, por ejemplo, un 1% de POAPA, un 6% de propilenglicol, un 2% de fenoxietanol, un 2% de ciclopentasiloxano, fragancia de rastro), gel humectante transparente (producido de, por ejemplo, un 3% de PAOPA, un 3% de aceite ZILGEL y un 94% de propilenglicol), cera depilatoria (producida de por ejemplo, un 30% de PAOPA, un 35% de cera de abeja y un 35% de aceite de ricino), loción de blanqueamiento de la piel (producida de por ejemplo, la combinación de fase A (un 10% de PAOPA, un 40% de miristil éter PPG-3, un 5% de ciclopentasiloxano), fase B (un 40% de agua) y fase C (un 2% de agua y un 2% de Arbutin de Bioland Ltd.), crema de día protectora (producida de, por ejemplo, la combinación de fase A (un 2% de PAOPA, un 5% de aceite de ricino un 3% de isopropil miristato, un 7% de alcohol cetearílico, un 3% de glicerina-26, un 2% de oleato PEG-12), fase B (un 1% de isómeros de fenoxietanol y parabeno, un 78% de agua) y fragancia, crema PS de ascorbilo (producida mediante la combinación de por ejemplo, fase A (un 2% de PAOPA, un 5% de aceite de ricino, un 7% de ciclopentasiloxano y un 3% de miristato de isopropilo, un 7% de alcohol ceterarílico, un 3% de glicerina-26, un 3% de oleato PEG-12), fase B (un 55% de agua, un 1% de fenoxietanol, e isómeros de parabeno) y fase C (un 5% de Ascorbyl PS, un 10% de agua), crema anti-age (producida de, por ejemplo, un 2% de PAOPA, un 5% de propilenglicol, un 1% de glicina, un 2% de mezcla de silicona y elastómero, un 10% de permetilo 102A, un 7% de alcohol ceterarílico, un 3% de glicerina-26), fase B (un 61% de agua y un 1% de isómeros de fenoxietanol y parabeno), y fase C (un 3,5% de un ácido glicólico acuoso al 70%), crema depilatoria (producida de p.ej, un 5% de PAOPA, un 8% de alcohol cetearílico + cetareth 20, un 80% de agua, un 5% de tioglicolato de calcio y un 1,5% de un 25% aq. de solución de hidróxido de sodio), gel tensoactivo (producido de, por ejemplo, un 25% de PAOPA y un 75% de aceite de ricino hidrogenado POE (5) con HLB=4), gel antibacteriano de limpieza (producido de, por ejemplo, un 12% de PAOPA, un 48% de éter de polioxialquilenglicol y un 41% de etanol), esmalte (producido de, por ejemplo, un 20% de PAOPA, un 8% de nitrocelulosa, un 1% de pigmentos y el resto es acetato de butilo), protección solar en barra anhidra (producida de, por ejemplo, un 16% de PAOPA, un 10% de diisostearyl malato, un 10% de dioctil malato, un 43% de aceite de ricino, un 11% de ricinoleato de propilenglicol, un 3% de benzofenona-3, un 8% de metoxicinnamato de octilo), base (producida de, por ejemplo, un 5% de isostearato de sorbitán, un 15% de PAOPA, un 4% de octil-2-dodecanol, un 3% de propilenglicol, un 11% de aceite de ricino, un 4% de dióxido de titanio, un 7% de isoparafina hidrogenada, un 1% de óxido de hierro, un 1% de sulfato de magnesio, con agua), base anhidra (producida de p.e.j. un 11% de PAOPA, un 10% de aceite de ricino, un 10% de pigmentos, un 5% de fibra de poliamida, la cantidad restante, isododecano) y una composición de perfume (producida, por ejemplo, de un 25% de PAOPA, un 4% de extracto de perfume, un 61% de aceite de perfume y un 10% de octildodecanol), donde cada uno de estos productos enumerados es un aspecto independiente de la presente invención.

Además, los geles de la presente invención se pueden utilizar en productos del hogar como ambientadores, calentadores de comida de mesa (es decir, se pueden calentar lentamente, por ejemplo, un calienta platos), cera/pulido para automóviles, velas, pulido para muebles, limpiadores/pulidos de metal, limpiadores para el hogar, decapantes y portadores de insecticidas.

Las formulaciones para preparar dichos materiales son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos No. 3,615,289 y 3,645,705 describen la formulación de velas. Las patentes de Estados Unidos No. 3,148,125 y 5,538,718 describen la formulación de lápiz labial y otros cosméticos en barra. Las patentes de Estados Unidos 4,275,054, 4,937,069, 5,069,897, 5,102,656 y 5,500,209 describen, cada una, la formulación de desodorante y/o antitranspirante.

El copolímero en bloque de la invención se puede incorporar en los productos comerciales como aquellos anteriormente mencionados, así como compuestos de relleno de cable, aditivos de pintura de uretano/alquilo, y jabones/tensoactivos. Estos productos se pueden preparar mediante la mezcla del copolímero en bloque con otros componentes del producto. En estos productos comerciales, el copolímero en bloque estará típicamente presente a una concentración entre un 1% y un 50% de la composición, sobre la base del peso total de la composición. Es una rutina optimizar la cantidad de copolímero en bloque en una composición y, es más, la cantidad variará dependiendo del producto real y la consistencia deseada del producto. En general, a medida que se utiliza más copolímero en bloque en una formulación, el producto desplegará un carácter de gel más pronunciado y formará un gel más rígido o duro.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo ilustrativo y no a modo limitante.

Ejemplos

En los siguientes Ejemplos, el punto de ablandamiento se midió utilizando una célula de punto de gota Modelo FP83HT de Mettler Instruments, Mettler-Toledo International, Inc. (CH-8606 Greifensee, Suiza; @mt.com), con un índice de calentamiento de 1,5°C/min. Las técnicas para medir números ácido y amina son conocidas en la técnica y no necesitan ser descritas en la presente. Véase, por ejemplo ASTM D-465 (1982) de American Society for Testing and Materials (West Conshohocken, PA; @astm.org). El ácido dímero EMPOL™ está disponible de Cognis

Corporation (Cincinnati, OH; @cognis.com). La etilendiamina (EDA) está disponible de (Milwaukee, WI; @sigma-aldrich.com). Las polialquilenmonoaminas y diaminas D-400, D-2000, y XTJ-500 JEFFAMINE™ están disponibles de Huntsman Corporation (Salt Lake City, UT, @huntsman.com). Los etoxilados de alcohol NEODOL™ están disponibles de Shell Chemical Company (Houston, TX; @shell.com).

- 5 En los ejemplos aquí divulgados, la anotación "q.s." se utiliza en algunos ingredientes para indicar una cantidad no medida pero suficiente del ingrediente, por ejemplo, una fragancia, donde la cantidad de ingrediente no es fundamental. Los ejemplos comparativos se indican con la letra "C" seguida de un número ejemplar.

Ejemplos 1-3

COMPOSICIONES DE RESINA GELIFICANTE SOBRE LA BASE DE CHDA

- 10 Los componentes enumerados a continuación en la Tabla Q se registraron en las cantidades que aparecen en un reactor de vidrio de 250 mL equipado con un agitador, una sonda termopar, entrada de gas nitrógeno y salida de vapor a un condensador. La mezcla de reacción se calentó rápidamente con un barrido suave de nitrógeno a aproximadamente 120-130°C en cuyo punto comenzó la agitación puntual de masa licuada. El calentamiento continuó y comenzó a aparecer vapor de agua en un colector condensador a aproximadamente 150°C. El calentamiento continuó para que la mezcla de reacción alcance una temperatura superior de aproximadamente 220°C. Después de 6 a 7 horas a esa temperatura, el producto se descargó y probó para un número ácido y amina y punto de ablandamiento de anillo y bola. Las reacciones produjeron resinas de ácido dicarboxílico ciclohexano (CHDA) Ejemplos 1 a 3, las cuales se probaron a un 15% de sólidos de resina como se describió anteriormente para la capacidad de gelificación con los resultados que aparecen en la Tabla R.

- 20 Tabla Q

Composiciones de resina a base de CHDA

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Componente	% en peso	% en peso	% en peso
Ácido dicarboxílico ciclohexano	21,7	17,7	19,6
Amina M-2070 JEFFAMINE™	25,6	41,9	23,1
Amina D-400 JEFFAMINE™	52,6	40,3	23,6
Amina XTJ-500™ de Huntsman	--	--	33,8
Punto de ablandamiento	129,6	141,9	119,0
Número ácido	6,4	5,2	9,3
Número amina	1,0	0,9	1,5

Tabla R

Capacidad de gelificación de composiciones de resina a base de CHDA

Líquido polar	Resina de prueba		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Propionato de butilo	--	Gel transparente	Incompatible
Ciclohexanona	Jalea transparente	Jalea deficiente	Soluble
Adipato de dibutilo	Gel transparente	Gel transparente	Gel transparente
Dicloroetano	Soluble	--	--
Dimetilsulfóxido	--	Soluble	Soluble
DPM de Dowanol	Gel transparente	Gel transparente	--
EPH de Dowanol	--	Soluble	Soluble

TPG de Dowanol	--	--	Gel transparente
Propionato de etoxietilo	Gel difuso	Gel transparente	Gel duro, difuso
Acetato de etilo	Gel difuso	--	--
Lactato de etilo	Soluble	Soluble	Soluble
Metil etil cetona	Gel transparente	--	--
N-metil pirolidinona	Soluble	Soluble	Soluble
Carbonato de propileno	Gel Clady	Gel difuso	Gel transparente
Xileno	Pasta transparente	Gel transparente	Jalea deficiente

Ejemplo 4

Gelificación de resinas EPOXI

5 Se preparó un 4% de solución de la resina del ejemplo 3 en una resina epoxi líquida 828 EPON™ de Resolution, Inc, (anteriormente comercializada por Shell). La mezcla, cuando se enfrió a temperatura ambiente, era un líquido homogéneo, transparente, altamente viscoso, significativamente más viscoso que la resina epoxi líquida 828 EPON™

10 Todas las publicaciones y solicitudes de patente mencionadas en la presente memoria descriptiva se incorporan a la presente a modo de referencia como si cada publicación o solicitud de patente individual se hubiera incorporado de manera específica e individual a modo de referencia.

Los entendidos en la técnica entenderán que se pueden hacer cambios a las realizaciones descritas anteriormente sin apartarse del concepto inventivo amplio de la misma. Se entiende, por lo tanto, que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares divulgadas, pero pretende cubrir modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la presente invención como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

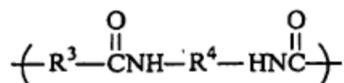
15

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo, en el cual el bloque de poliamida comprende porciones ciclohexilo.

2. El copolímero de la reivindicación 1, en el cual:

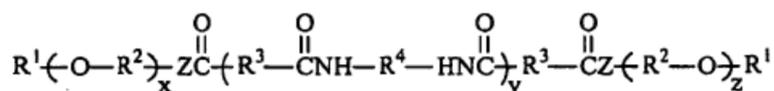
- 5 a) el bloque de poliéter comprende la fórmula (R^2-O) ; en la cual R^2 es un hidrocarburo;
 b) el bloque de poliamida comprende la fórmula



en el cual R^3 es, en al menos una ocurrencia, un dirradical 1,4-ciclohexilo, y R^4 se selecciona de hidrocarburos y poliéteres; y

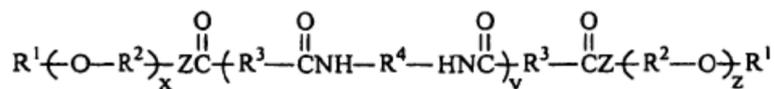
- 10 c) las porciones hidrocarburo del copolímero en bloque se seleccionan independientemente de radicales hidrocarburo C_{1-22} .

3. El copolímero de la reivindicación 1 que tiene la fórmula



- 15 en el cual, independientemente en cada ocurrencia, R^1 es un radical hidrocarburo C_{1-22} ; R^2 es un dirradical hidrocarburo C_{2-6} ; R^3 es un dirradical hidrocarburo C_{2-52} y, en al menos una ocurrencia, es un dirradical 1,4-ciclohexilo; R^4 se selecciona de dirradicales hidrocarburos C_{2-36} y dirradicales de poliéter C_4-C_{100} ; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10.

4. El copolímero de la reivindicación 1 que tiene la fórmula



- 20 en el cual, independientemente en cada ocurrencia, R^1 es un radical hidrocarburo C_{1-22} ; R^2 es un dirradical hidrocarburo C_{2-6} ; R^3 es un dirradical hidrocarburo C_{2-52} , donde un 50% de los dirradicales R^3 son dirradical 1,4-ciclohexano; R^4 se selecciona de dirradicales hidrocarburos C_{2-36} y dirradicales de poliéter C_4-C_{100} ; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10.

5. El copolímero de la reivindicación 1 preparado mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden ácido dímero, diamina, y poliéter que tiene una terminación en un extremo seleccionado de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionado de hidrocarburos.

- 30 6. El copolímero de la reivindicación 1 preparado mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden diamina, ácido ciclohexanodicarboxílico y un poliéter que tiene una terminación en un extremo seleccionado de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionado de hidrocarburos.

7. Una composición que comprende:

- a) una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo como se define en la reivindicación 1, y
 35 b) un líquido, en el cual el líquido se selecciona de una fragancia, un tensoactivo y una resina poliepoxi y es líquido a temperatura entre 10 y 60°C.

8. La composición de la reivindicación 7 donde el líquido es una fragancia.

9. La composición de la reivindicación 7 donde el líquido es un tensoactivo.

10. La composición de la reivindicación 7 donde el líquido es una resina poliepoxi.

11. Una composición que comprende:

a) una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo como se define en la reivindicación 1, y

5 b) un líquido, en el cual el líquido se selecciona de un líquido que contiene éster, un líquido que contiene anillo aromático, un líquido aprótico, un líquido que contiene cetona, líquidos apróticos, líquidos que contienen éster, y líquidos que contienen amida y es líquido a temperatura entre 10 y 60°C.

12. Una composición de la reivindicación 11, en la cual el líquido es un líquido que contiene éster que tiene una fórmula seleccionada de R⁶-CO₂-R⁶ y R⁶-CO₂-R⁷-CO₂-R⁶ en la cual R⁶ y R⁷ son porciones orgánicas que contienen 1 a 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir para proporcionar una lactona y una porción de R⁶ y R⁷ en un líquido se pueden unir para formar una lactona.

13. Una composición de la reivindicación 12 en la cual

R⁶ se puede seleccionar de alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ hidroxil sustituido, alquil C₁-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido, alquil C₁-C₁₂ arilo C₆-C₁₂ sustituido, alqueno C₁-C₁₂, hidroxialqueno C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido, arilo C₆-C₁₂, aril C₆-C₁₂ alquilo C₁-C₁₂ sustituido, arilo C₆-C₁₂ hidroxil sustituido, aril C₆-C₁₂ alcoxi C₆-C₁₂ sustituido; y

15 R⁷ se puede seleccionar de alqueno C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂ hidroxil sustituido, alqueno C₂-C₁₂, arileno C₆-C₁₂, arileno C₆-C₁₂ hidroxil sustituido, arileno C₆-C₁₂ alcoxi C₁-C₁₂ sustituido.

14. Una composición de la reivindicación 12, en la cual el líquido que contiene éster se selecciona del grupo que consiste en lactato de etilo, propionato de butilo, adipato de dibutilo, propionato de etoxietilo, acrilato de butilo, propionato de vinilo, acetato de butilo, sebacato de dibutilo, dietilftalato, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acetato de etilo, acetato de etil hexilo y gamma-butilolactona.

15. Una composición de la reivindicación 11, en la cual el líquido es un líquido que contiene un anillo aromático seleccionado del grupo que consiste en benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, estireno, alfa-metil estireno, (C₁-C₁₈ alquil)benzoato, (C₁-C₁₈alquil)salicilato, y (C₁-C₁₂ alquil)(C₁-C₁₂ alquil)ftalato.

16. Una composición de la reivindicación 11, en la cual el líquido es un líquido aprótico polar seleccionado del grupo que consiste en N-metil pirrolidiona, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, dicloroetano.

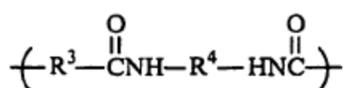
17. Una composición de la reivindicación 11, en la cual el líquido es un líquido que contiene cetona de la fórmula R⁶-C(=O)-R⁶ en la cual R⁶ en cada ocurrencia se selecciona independientemente de porciones orgánicas que tienen entre 1 y 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir para proporcionar una cetona cíclica.

18. Una composición de la reivindicación 11, en la cual el líquido polar que contiene cetona se puede seleccionar de acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexano.

19. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, en la cual:

a) el bloque de poliéter comprende la fórmula (R²-O)_x; en la cual R² es un hidrocarburo;

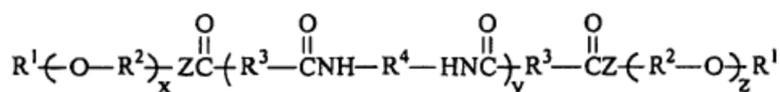
35 b) el bloque de poliamida comprende la fórmula



en la cual R³ es hidrocarburo y R⁴ se selecciona de hidrocarburos y poliéteres; y

c) las porciones hidrocarburo del copolímero en bloque se seleccionan independientemente de radicales hidrocarburo C₁₋₂₂.

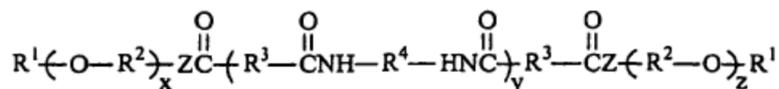
40 20. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, en la cual el copolímero en bloque tiene la fórmula



en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical

hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂, en la cual al menos un 50% de los dirradicales R³ tienen al menos 34 carbonos; R⁴ se selecciona de dirradicales hidrocarburos C₂₋₃₆ y dirradicales de poliéter C_{4-C100}; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10.

- 5 **21.** Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, en la cual el copolímero en bloque tiene la fórmula



- 10 en la cual, independientemente en cada ocurrencia, R¹ es un radical hidrocarburo C₁₋₂₂; R² es un dirradical hidrocarburo C₂₋₆; R³ es un dirradical hidrocarburo C₂₋₅₂, en la cual al menos un 50% de los dirradicales R³ son dirradical 1,4-ciclohexano; R⁴ se selecciona de dirradicales hidrocarburos C₂₋₃₆ y dirradicales de poliéter C_{4-C100}; Z se selecciona de O y NH; x y z se seleccionan independientemente de números enteros dentro del rango de 2 a 100; e y es un número entero de 1 a 10.

- 15 **22.** Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, en la cual el copolímero en bloque se prepara mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden ácido dímero, diamina, y poliéter que tienen una terminación en un extremo seleccionado de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionado de hidrocarburos.

- 20 **23.** Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, en la cual el copolímero en bloque se prepara mediante un proceso que comprende reaccionar reactivos que comprenden diamina, ácido ciclohexanodicarboxílico y un poliéter que tiene una terminación en un extremo seleccionado de amina, hidroxilo y carboxilo y una terminación en otro extremo seleccionado de hidrocarburos.

24. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 23 en una forma de gel.

25. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 11 a 24 formulada como un producto para el cuidado personal.

- 25 **26.** Los productos de la reivindicación 25 formulados como lápiz labial, sombra para ojos, máscara, antitranspirante en barra, desodorante en barra transparente, sombra para ojos anhidra, fragancia en barra, emulsión en loción para la piel, emulsión de aceite en agua, lápiz labial que contiene fibra, lápiz labial que contiene pigmento perlado, crema solar, brillo para el pelo, gel humectante transparente, cera depilatoria, loción blanqueadora para la piel, barra en gel de tensoactivo, gel antibacteriano de limpieza, esmalte, protector solar en barra anhidro, base, base anhidra, o composición aromatizante.

- 30 **27.** El uso de una composición que comprende una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo como se define en la reivindicación 1 para la gelificación de un líquido, en el cual el líquido se selecciona de una fragancia, un tensoactivo y una resina poliepoxi y es líquida a una temperatura entre 10 y 60°C.

- 35 **28.** El uso de una composición que comprende una composición de resina que comprende un copolímero en bloque de la fórmula hidrocarburo-poliéter-poliamida-poliéter-hidrocarburo como se define en la reivindicación 1 para la gelificación de un líquido, en el cual el líquido se selecciona de un líquido que contiene éster, un líquido que contiene anillo aromático, un líquido apróptico, un líquido que contiene cetona, líquidos aprópticos, líquidos que contienen éster, y líquidos que contienen amida y es líquida a una temperatura entre 10 y 60°C.

- 40 **29.** Un uso de la reivindicación 28, donde el líquido es un líquido que contiene éster que tiene una fórmula seleccionada de R⁶-CO₂-R⁶ y R⁶-CO₂-R⁷-CO₂-R⁶ en la cual R⁶ y R⁷ son porciones orgánicas que contienen 1 a 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir para proporcionar una lactona y una porción de R⁶ y R⁷ en un líquido se pueden unir para formar una lactona.

30. Un uso de la reivindicación 29, en el cual:

- 45 R⁶ se selecciona de alquilo C_{1-C12}, alquil C_{1-C12} hidroxil sustituido, alquil C_{1-C12} alcoxi C_{1-C12} sustituido, alquil C_{1-C12} arilo C_{6-C12} sustituido, alquenilo C_{1-C12}, hidroxialquenilo C_{1-C12}, alquenil C_{1-C12} alcoxi C_{1-C12} sustituido, arilo C_{6-C12}, aril C_{6-C12} alquilo C_{1-C12} sustituido, arilo C_{6-C12} hidroxil sustituido, aril C_{6-C12} alcoxi C_{6-C12} sustituido; y R⁷ se puede seleccionar de alquileo C_{1-C12}, alquileo C_{1-C12} hidroxil sustituido, alquenilo C_{2-C12}, arileno C_{6-C12}, arileno C_{6-C12} hidroxil sustituido, arileno C_{6-C12} alcoxi C_{1-C12} sustituido.

- 50 **31.** Uso de la reivindicación 29, en el cual el líquido que contiene éster se selecciona del grupo que consiste en lactato de etilo, propionato de butilo, adipato de dibutilo, propionato de etoxietilo, acrilato de butilo, propionato de vinilo, acetato de butilo, sebacato de dibutilo, dietilftalato, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acetato de etilo, acetato de etil hexilo y gamma-butirolactona.

32. Uso de la reivindicación 28, en el cual el líquido es un líquido que contiene un anillo aromático seleccionado del grupo que consiste en benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, estireno, alfa-metil estireno, (C₁-C₁₈ alquil)benzoato, (C₁-C₁₈alquil)salicilato, y (C₁-C₁₂ alquil)(C₁-C₁₂ alquil)ftalato.
- 5 33. Uso de la reivindicación 28, en el cual el líquido es un líquido aprótico polar seleccionado del grupo que consiste en N-metil pirrolidinona, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, dicloroetano.
34. Uso de la reivindicación 28, en el cual el líquido es un líquido que contiene cetona de la fórmula R⁶-C(=O)-R⁶ en la cual R⁶ en cada ocurrencia se selecciona independientemente de porciones orgánicas que tienen entre 1 y 12 carbonos, en la cual dos porciones de R⁶ en un líquido se pueden unir para proporcionar una cetona cíclica.
- 10 35. Uso de la reivindicación 28, en el cual el líquido polar que contiene cetona se puede seleccionar de acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexano.