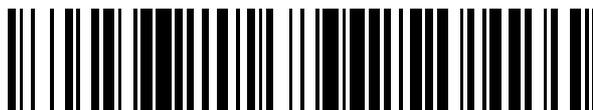


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 944**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/90** (2006.01)

**A61Q 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2012 PCT/US2012/038606**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13012476**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2012 E 12725947 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2734184**

54 Título: **Copolímeros de bloques de poliéter-poliamida ramificados y métodos de preparación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

**21.07.2011 US 201161510223 P**

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

**04.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIN, GENG y  
HARMAN, NANCY, W.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 670 944 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 de bloques de poliéter-poliamida ramificados y métodos de preparación y uso de los mismos

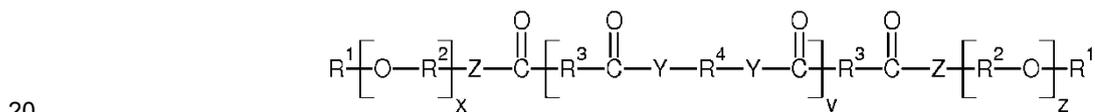
## Antecedentes

5 Los productos para higiene personal pueden incluir uno o más principios activos en un vehículo o base líquida. La reología y la estructura de la base afectan a la forma, flujo y capacidad de dispersión del producto. De este modo, la base determina en gran medida la manera en la que el consumidor puede usar el producto. Para algunos usos de consumo, se desea que los productos mantengan su forma en reposo pero que fluyan cuando se agitan. Como tal, se requiere la incorporación de componentes de formación de gel sin que contrarresten los principios activos.

10 El documento US2003/065084 divulga copolímeros de bloques de poliéter-poliamida con terminación de hidrocarburo y sus usos. El documento US4717763 divulga copoliéteramidas de bloques flexibles a bajas temperaturas. El documento US5254668 divulga una amina poliamidofuncional procedente de una lactama y una amina de éter. El documento US 2010/069286 divulga polímeros de poli(éster-amida) con base de polialquien glicol, métodos de preparación y métodos de uso de los mismos, composiciones y productos que comprenden los mismos. El documento US 5342918 divulga poliéteraminas con terminación de carboxilo. El documento WO 98/17243 divulga geles de poliamida con terminación de éster.

## Sumario

En la presente memoria se describen composiciones y productos que contiene un copolímero de bloques de poliamida y poliéter y métodos de preparación y uso de los mismos. El copolímero de bloques de poliamida y poliéter tiene la fórmula siguiente:



25 en la que  $R^1$  es un radical de hidrocarburo  $C_1-C_8$ ,  $R^2$  es un diradical de hidrocarburo  $C_2-C_4$ ,  $R^3$  es un diradical de hidrocarburo  $C_2-C_{52}$ ,  $R^4$  está seleccionado entre diradicales de hidrocarburo  $C_2-C_{12}$  sustituidos de forma óptima con grupos de óxido de alquileo, en los que al menos una parte de los grupos  $R^4$  esta sustituida con  $Y-C(=O)-R^3-C(=O)-Z-(R^2-O)_w-R^1$ , en la que Y es O o NH, Z es O o NH, w es un número entero de 2 a 100; x es un número entero de 2 a 100; y es un número entero de 1 a 10, y z es un número entero de 2 a 100, y en la que al menos una parte de los grupos Y es NH.

30 En algunas realizaciones, en al menos una parte de los grupos  $R^4$  sustituidos con  $Y-C(=O)-R^3-C(=O)-Z-(R^2-O)_w-R^1$ , Y es O. Por ejemplo, al menos una parte de los grupos  $R^4$  puede ser un diradical  $C_3$  sustituido con  $O-C(=O)-R^3-C(=O)-Z-(R^2-O)_w-R^1$ . En otras realizaciones, en al menos una parte de los grupos  $R^4$  sustituidos con  $Y-C(=O)-R^3-C(=O)-Z-(R^2-O)_w-R^1$ , Y es NH. Por ejemplo, al menos una parte de los grupos  $R^4$  puede ser un diradical  $C_6$  sustituido con grupos de óxido de alquileo y  $NH-C(=O)-R^3-C(=O)-Z-(R^2-O)_w-R^1$ . En algunos ejemplos, el peso molecular medio expresado en peso es de 5000 a 30.000. Además, en algunos ejemplos, el punto de reblandecimiento es de  $60^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ .

35 También se describen en la presente memoria copolímeros de bloques de poliamida y poliéter de acuerdo con la fórmula mostrada anteriormente producidos por medio de reacción de un ácido dibásico; una diamina alifática  $C_2-C_{12}$ ; un componente tri-funcional seleccionado entre el grupo que consiste en trioles, triaminas y mezclas de los mismos; y una poli(alquilenoxi) monoamina. En algunas realizaciones, el componente trifuncional incluye glicerina. En algunas realizaciones, el componente trifuncional incluye una poli(alquilenoxi) triamina. Opcionalmente, el componente trifuncional es una triamina  $C_6$  sustituida con grupos de oxipropileno. En algunos ejemplos, el peso molecular medio expresado en peso es de 5000 a 30.000.

45 Además, también se describe en la presente memoria un método de preparación de un copolímero de bloques de poliamida y poliéter. Los métodos incluyen hacer reaccionar un ácido dibásico, una diamina alifática  $C_2-C_{12}$ , un componente tri-funcional y una poli(alquilenoxi) monoamina. El componente trifuncional puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en trioles, triaminas y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el componente trifuncional incluye glicerina. En algunas realizaciones, el componente trifuncional incluye una poli(alquilenoxi) triamina. En algunas realizaciones, la etapa de reacción se lleva a cabo a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$  o de 2-8 horas. La cantidad de ácido dibásico en dicha etapa de reacción puede ser, por ejemplo, de un 40-50 % en peso de los reaccionantes.

50 También se proporciona en la presente memoria una composición formada mezclando un líquido polar y un copolímero de bloques de poliamida y poliéter como se describe en la presente memoria. En algunos ejemplos, la composición es un gel a  $25^\circ\text{C}$ . La composición puede además incluir un aceite de fragancia.

Además, se proporcionan productos de liberación controlada que incluyen la composición. El producto de liberación

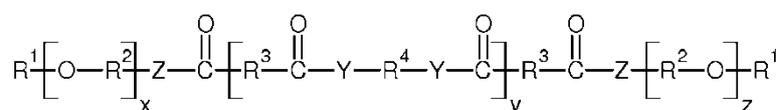
controlada puede además incluir un componente sólido o líquido bio-activo disuelto en el líquido polar. También se proporcionan productos para higiene personal que incluyen la composición. Los productos de higiene personal pueden incluir opcionalmente un filtro UV.

- 5 También se proporcionan métodos de preparación de una composición de gel en la presente memoria. Los métodos incluyen mezclar un líquido polar y un copolímero de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria, a una temperatura de 80°C a 140°C hasta que el copolímero está sustancialmente disuelto en el medio líquido; y permitir que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente para producir un gel.

Los detalles de una o más realizaciones se explican en la siguiente descripción. Otras características, objetivos y ventajas resultarán evidentes a partir de la descripción y a partir de las reivindicaciones.

10 **Descripción detallada**

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter y los métodos de preparación de los mismos y uso se describen en la presente memoria. Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter pueden tener una estructura representada por medio de la Fórmula I:



15 (Fórmula I)

- En la Fórmula I, R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Tal y como se usa en la presente memoria, el grupo de hidrocarburo contiene átomos de hidrógeno y carbono. Los grupos de hidrocarburo pueden formarse a partir de uno o más restos aromáticos y alifáticos. Los restos alifáticos apropiados para su uso en los copolímeros descritos en la presente memoria incluyen restos alquilo, alquileo, alquenilo, alquenileno, alquinilo, alquinileno, cicloalquilo, cicloalquileo, cicloalquenilo, cicloalquenileno, cicloalquinilo y cicloalquinileno. Los restos aromáticos también se denominan en la presente memoria grupos arilo.

- Tal y como se usa en la presente memoria, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo son radicales monovalentes, mientras que alquileo, alquenileno, alquinileno, cicloalquileo, cicloalquenileno y cicloalquinileno son radicales polivalentes. Tal y como se usa en la presente memoria, alquilo, alquileo, cicloalquilo y cicloalquileo son radicales saturados, mientras que alquenilo, alquenileno, alquinilo, alquinileno, cicloalquenilo, cicloalquenileno, cicloalquinilo y cicloalquinileno son radicales insaturados. Los restos alquilo, alquileo, alquenilo, alquenileno, alquinilo y alquinileno pueden ser de cadena lineal o ramificada. Los restos de cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, cicloalquileo, cicloalquenileno y cicloalquinileno pueden ser monocíclicos o policíclicos, cuando el resto policíclico puede ser, por ejemplo, bicíclico o tricíclico.

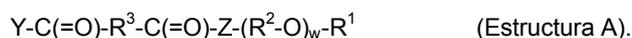
- Los restos de alquilo a modo de ejemplo incluyen metilo, etilo, propilo, hexilo y 2-etilhexilo. Los restos de alquileo a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, metileno, metilideno y etileno. Los ejemplos de grupos cicloalquilo apropiados incluyen ciclohexilo y norbornilo. Los restos aromáticos apropiados para los copolímeros descritos en la presente memoria pueden ser monocíclicos o policíclicos. Un grupo arilo monocíclico a modo de ejemplo es fenilo, mientras que grupos arilo policíclicos a modo de ejemplo incluyen naftilo. El resto aromático puede ser monovalente, por ejemplo, fenilo, o polivalente, por ejemplo, fenileno.

Opcionalmente, el grupo de hidrocarburo puede ser una combinación de grupos aromáticos y alifáticos, tales como, por ejemplo, bencilo (fenil-CH<sub>2</sub>-, un grupo arilalquileo), tolilo (CH<sub>3</sub>-fenileno, un grupo alquilarileno) y xililo ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-fenileno-, un grupo dialquilarileno). En algunos ejemplos, el grupo de hidrocarburo puede ser una combinación de dos o más grupos aromáticos, por ejemplo, bifenilo (un grupo fenil-fenileno, un grupo arilarileno).

- 40 En la Fórmula I, R<sup>2</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> como se ha comentado con más detalle en la presente memoria.

En la Fórmula I, R<sup>3</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>52</sub> como se ha comentado anteriormente con más detalle en la presente memoria.

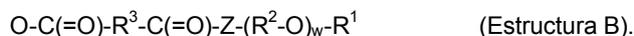
- Además, en la Fórmula I, R<sup>4</sup> está seleccionado entre diradicales de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. En algunas realizaciones, los diradicales pueden estar sustituidos de manera opcional con grupos de óxido de alquileo, por ejemplo, R<sup>4</sup> puede ser un diradical C<sub>6</sub> sustituido con grupos de óxido de etileno. En algunas realizaciones, al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> está sustituida con la siguiente estructura representada por medio de la Estructura A:



En la Estructura A, Y es O o NH, y Z es O o NH.

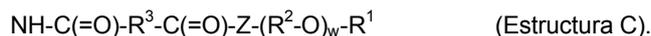
También en la Estructura A, w es un número entero de 2 a 100.

En algunos ejemplos de Fórmula I, al menos una parte de los grupos Y es O. En estos ejemplos, al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> puede estar sustituida con la siguiente estructura representada por la Estructura B:



5 En algunas realizaciones, R<sup>3</sup> puede ser un diradical C<sub>3</sub>.

En otros ejemplos de la Fórmula I, al menos una parte de los grupos Y es NH. En estos ejemplos, al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> puede estar sustituida con la siguiente estructura representada por la Estructura C:



En algunas realizaciones, R<sup>3</sup> puede ser un diradical C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido con grupos de óxido de alquileo.

10 Además, en la Fórmula I, x es un número entero de 2 a 100, y es un número entero de 1 a 10, y z es un número entero de 2 a 100.

15 El copolímero de bloques de Fórmula I incluye dos grupos de hidrocarburo terminal, dos bloques de poliéter y un bloque ramificado. El bloque ramificado se proporciona introduciendo un grupo tri-funcional en el copolímero de bloques como se ha descrito en la presente memoria. De este modo, los copolímeros de bloques de acuerdo con la Fórmula I son copolímeros no lineales. El bloque ramificado puede ser bien un bloque de poliamida ramificada o un bloque de poli(éster-amida) ramificada. Los componentes de los copolímeros se pueden incorporar en los copolímeros por medio de reacción, de manera conjunta, de una poli(alquilenoxi)monoamina monofuncional, un ácido dibásico, una diamina alifática, y un componente tri-funcional que incluye tres grupos seleccionados entre el grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos amina y mezclas de estos (por ejemplo, un triol, una triamina, o una mezcla de éstos).

20 Como se ha comentado anteriormente, R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Como tal, los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter están terminados por grupos de hidrocarburo en cada extremo de los copolímeros. En algunos ejemplos, R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>. En algunos ejemplos, R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. En otros ejemplos, R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>4</sub> a C<sub>5</sub>. R<sup>1</sup> puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada. Como tal, el grupo R<sup>1</sup> contiene al menos un carbono. En algunos ejemplos, R<sup>1</sup> es metilo.

25 El copolímero de bloques de poliamida y poliéter descrito en la presente memoria contiene también al menos dos bloques de poliéter conectados a cada grupo de hidrocarburo terminal. Como su nombre implica, un bloque de poliéter contiene dos o más grupos de éter. En otras palabras, un bloque de poliéter contiene la fórmula de repetición [-O-R<sub>2</sub>]<sub>x</sub> donde R<sup>2</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y x es un número entero de 2 a 100. En algunos ejemplos, R<sub>2</sub> es un grupo alquileo y puede ser propileno, etileno, butileno o una combinación de los mismos para formar grupos de óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno en el copolímero de bloques de poliamida y poliéter.

30 Cada componente de poliéter del copolímero de bloques se repite de 2 a 100 veces. Por ejemplo, el componente de poliéter puede repetirse de 5 a 90 veces, de 10 a 80 veces, de 20 a 70 veces, de 30 a 60 veces, o de 40 a 50 veces. En algunos ejemplos, el componente de poliéter del copolímero de bloques puede repetirse 5 o más veces, 10 o más veces, 20 o más veces, 30 o más veces, 40 o más veces o 50 o más veces. En otros ejemplos, el componente de poliéter del copolímero de bloques puede repetirse menos de 100 veces, menos de 90 veces, menos de 80 veces, menos de 70 veces, menos de 60 veces, menos de 50 veces, menos de 40 veces, menos de 30 veces, menos de 20 veces o menos de 10 veces. Opcionalmente, el número de componentes de poliéter de repetición puede determinarse en base al peso molecular deseado del componente. En algunos ejemplos, el componente de poliéter del copolímero de bloques tiene un peso molecular (medido como peso molecular medio expresado en número o en peso) menor de 10.000. En otro aspecto, el peso molecular está entre 100 y 4.000.

35 Los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> de los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter pueden incorporarse en los copolímeros a través de una poli(alquilenoxi)monoamina monofuncional. La poli(alquilenoxi)monoamina monofuncional, también conocida como polioxialquilenamina, puede contener un grupo de amina primaria y puede venir representado por la fórmula R<sup>1</sup>-(O-R<sup>2</sup>)<sub>x</sub>-W en la que W es una amina y R<sup>2</sup> es uno o más de etileno, propileno y n-butileno, cada uno seleccionado de forma independiente en cada posición. Generalmente, estos compuestos se conocen bien por parte del experto común en la técnica y se pueden preparar de forma sencilla por medio de la metodología descrita en la bibliografía de patentes y científica. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un iniciador monohídrico, es decir, un compuesto de fórmula R<sup>1</sup>-OH, con un óxido de alquileo (y el grupo R<sup>2</sup> procede de un grupo que contiene epóxido), por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc., para proporcionar un compuesto de fórmula R<sup>1</sup>-(O-R<sup>2</sup>)<sub>x</sub>-OH. Este polialquilen glicol con terminación de R<sup>1</sup> se puede someter a continuación a condiciones de reacción para convertir el grupo hidroxilo terminal en un grupo amino terminal, por ejemplo, amoniaco e hidrógeno.

40 Típicamente, las polioxialquilenaminas comercialmente disponibles se preparan a partir de óxido de etileno y/o óxido de propileno y se encuentran disponibles en proporciones variables de residuos basados en óxido de propileno con

5 respecto a óxido de etileno. Las polioxialquilenaminas se pueden obtener a partir de, por ejemplo, BASF Corp. (Florham Park, NJ) y Huntsman Chemical (Salt Lake City, Utah). Las polioxialquilenaminas comercialmente disponibles y las propiedades seleccionadas se proporcionan en la Tabla A. En la Tabla A, tanto XTJ como JEFFAMINE son identificadores de producto usados por Huntsman Chemical. En la Tabla A, R' es H (cuando el óxido de etileno (EO) es el reaccionante) o -CH<sub>3</sub> (cuando el óxido de propileno (PO) es el reaccionante). La Tabla A también proporciona la relación de PO/EO en la polioxialquilenamina designada. En algunos ejemplos, la poli(alquilenoxi)amina monofuncional es JEFFAMINE M-2070, comercialmente disponible en Huntsman Chemical.

**Tabla A**

Polioxialquilenaminas típicas y sus propiedades					
amina	R <sup>1</sup>	R <sup>18</sup>	PO/EO (relación molar)	PM	T <sub>m</sub> (° C.)
XTJ-505	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	9/1	600	-40
XTJ-506	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3/19	1.000	29
XTJ-507	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	39/6	2.000	-36
XTJ-508 (antiguamente JEFFAMINE ® M-2070)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10/32	2.000	17
XTJ 234	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8/49	3000	36
Diglicol amina	H	H	0/2	105 (m = 0)	

10 Los componentes de poliéter del copolímero de bloques de poliamida de acuerdo con la Fórmula I están conectados a grupos carbonilo. Estos grupos carbonilo están ligados a los grupos R<sup>3</sup>. Como se ha comentado anteriormente, los grupos R<sup>3</sup> son radicales de dihidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>52</sub>. Uno de los grupos R<sup>3</sup> se incluye en el bloque ramificado del copolímero de acuerdo con la Fórmula I. En algunos ejemplos, el bloque ramificado es un bloque de poliamida ramificado. En otros ejemplos, el bloque ramificado es un bloque de poli(éster-amida) ramificado.

15 Como su nombre implica, el bloque de poliamida ramificado contiene una pluralidad de grupos amida. En el bloque de poliamida, dos o más grupos amida están separados por grupos de hidrocarburo. En otras palabras, el bloque de poliamida contiene la fórmula de repetición [-R<sup>3</sup>-(C=O)-Y-R<sup>4</sup>-Y-(C=O)-]<sub>y</sub> en la que Y es NH e y es un número entero de 2 a 100. Como se ha descrito anteriormente, R<sup>3</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>52</sub> y R<sup>4</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Algunos de los grupos de hidrocarburo de R<sup>4</sup> están opcionalmente sustituidos, es decir, ramificados, con grupos de acuerdo con la Estructura C mostrada con anterioridad. Los copolímeros que contienen el bloque de poliamida ramificada pueden denominarse copolímeros de bloques de polialquilenoxi poliamida (PAOPA).

25 Alternativamente, el bloque ramificado del copolímero puede ser un bloque de poli(éster-amida) ramificado. En el bloque de poli(éster-amida), están presentes una combinación de grupos de éster y grupos amida y están separados por grupos de hidrocarburo. Un bloque de poli(éster-amida) contiene la fórmula de repetición [-R<sup>3</sup>-(C=O)-Y-R<sup>4</sup>-Y-(C=O)-]<sub>y</sub> en la que Y puede ser NH o O e y es un número entero de 2 a 100. En estos ejemplos, los grupos de hidrocarburo de R<sup>4</sup> están ramificados con una combinación de grupos de ramificación. Los grupos de ramificación incluyen, por ejemplo, grupos de acuerdo con la Estructura B o Estructura C mostradas con anterioridad. Los copolímeros que contienen el bloque de poli(éster-amida) ramificado pueden denominarse copolímeros de bloques de poli(éster-amida) y poliéter (PAOPEA).

30 En algunos ejemplos, R<sup>3</sup> del bloque de poliamida ramificado o bloque de poli(éster-amida) ramificado incluye grupos R<sup>3</sup> que tienen al menos 30 carbonos. Por ejemplo, R<sup>3</sup> puede tener al menos 32 carbonos, al menos 34 carbonos, al menos 36 carbonos, al menos 38 carbonos, al menos 40 carbonos, al menos 42 carbonos, al menos 44 carbonos, al menos 46 carbonos o al menos 50 carbonos. En algunos ejemplos, el bloque de poliamida incluye grupos R<sup>3</sup> que tienen 30-42 carbonos.

35 Opcionalmente, el bloque ramificado incluye grupos R<sup>3</sup> formados a partir de polimerización de ácido graso. Los ácidos grasos procedentes de aceites vegetales, sebo y tall oil (el último se conoce como ácidos grasos de tall oil, o TOFA) se someten comúnmente a polimerización térmica, típicamente en presencia de un catalizador de arcilla, para proporcionar un producto comercialmente disponible conocido como ácido dimérico. Estos ácidos grasos contienen 18 carbonos, de forma que el ácido dimérico correspondiente consiste principalmente en ácidos dicarboxílicos C<sub>36</sub>. Este ácido dimérico puede venir indicado por la estructura HOOC-C<sub>34</sub>-COOH, en la que el grupo

$C_{34}$  es un grupo  $R^3$  a modo de ejemplo.  $C_{34}$  es una mezcla de estructuras isoméricas, como se describe de manera completa en descripciones detalladas de ácido dimérico, como se encuentra, por ejemplo, Naval Stores--Production, Chemistry and Utilization, D. F. Zinkel y J. Russel (eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, Capítulo 23.

5 Los ácidos grasos polimerizados apropiados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como ácido dimérico UNIDYME, de Arizona Chemical (Jacksonville, FL); El ácido dimérico EMPOL de Henkel Corporation (ahora Cognis, Cincinnati, OH); y el ácido dimérico PRIPOL de Unichema North America (Chicago, IL).

10 El ácido dimérico comercialmente disponible típicamente contiene sub-productos del proceso de polimerización de ácido graso. Un sub-producto común es el denominado ácido trimérico, que es el resultado cuando las tres moléculas de ácido graso reaccionan juntas para formar un ácido tricarbónico  $C_{64}$ . Es posible, en la preparación de un copolímero de bloques como se ha descrito en la presente memoria, que dos de los grupos de ácido carboxílico del ácido trimérico reaccionen con, por ejemplo, una diamina, dejando un grupo de ácido carboxílico sin reaccionar. Cuando esto sucede, el copolímero de bloques contiene un grupo  $R^3$  sustituido con ácido carboxílico. Por consiguiente, los copolímeros de bloques descritos en la presente memoria pueden contener grupos de hidrocarburo con sustitución de ácido carboxílico. Por motivos de conveniencia, tal y como se usa en la presente memoria,  $C_{34}$  hace referencia a la incorporación del ácido dimérico en un bloque de poliamida y además incluye el producto de reacción de algún ácido trimérico que puede ser un sub-producto en el ácido dimérico convencional.

20 Opcionalmente,  $R^3$  del bloque ramificado puede formarse a partir de una combinación de ácido dimérico y co-diácido. Tal y como se usa en la presente memoria, un co-diácido es un compuesto de fórmula  $HOOC-R^3-COOH$  en la que  $R^3$  no es  $C_{34}$  como se ha definido con anterioridad. En un aspecto, el bloque ramificado en los copolímeros de Fórmula 1 incluye grupos  $R^3$  que tienen 2-32 carbonos, que se denominan en la presente memoria grupos  $R^3$  de co-diácido. Los co-diácidos apropiados tienen un grupo de hidrocarburo  $C_{4-12}$  lineal entre los dos grupos de ácido carboxílico, y más preferentemente tienen un grupo de hidrocarburo  $C_{6-8}$ . Los diácidos lineales apropiados para su uso como co-diácidos incluyen ácido 1,6-hexanodioico (ácido adipico); ácido 1,7-heptanodioico (ácido pimélico); ácido 1,8-octanodioico (ácido subérico); ácido 1,9-nonanodioico (ácido azelaico); ácido 1,10-decanodioico (ácido sebáico); ácido 1,11-undecanodioico; ácido 1,12-dodecanodioico (ácido 1,10-decanodicarboxílico); ácido 1,13-tridecanodioico (ácido brasílico); y ácido 1,14-tetradecanodioico (ácido 1,12-dodecanodicarboxílico).

30 Otro co-diácido a modo de ejemplo apropiado para su uso como se describe en la presente memoria incluye el producto de reacción de ácido acrílico o ácido metacrílico (o un éster del mismo, con una etapa de hidrólisis posterior para formar un ácido) y un ácido graso insaturado. Por ejemplo, un diácido  $C_{21}$  de este tipo se puede formar por medio de reacción de un ácido acrílico con un ácido graso insaturado  $C_{18}$  (por ejemplo, ácido oleico), donde una ene-reacción tiene lugar entre los reaccionantes. Un diácido  $C_{21}$  a modo de ejemplo se encuentra comercialmente disponible en Westvaco Corporation, Chemical Division, Charleston Heights, S.C., como su producto número 1550.

35 Los diácidos aromáticos también se pueden usar como co-diácido. Un "diácido aromático", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a una molécula que tiene dos grupos de ácido carboxílico (-COOH) o equivalentes reactivos de los mismos (por ejemplo, un cloruro ácido (-COCl) o éster (-COOR)) y al menos un anillo aromático ("Ar"). Los ácidos ftálicos, por ejemplo ácido isoftálico y ácido tereftálico, son diácidos aromáticos a modo de ejemplo. El diácido aromático puede contener carbonos alifáticos ligados al(a los) anillo(s) aromático(s), como en  $HOOC-CH_2-Ar-CH_2-COOH$  y similares. El diácido aromático puede contener dos anillos aromáticos. En algunos ejemplos, los dos anillos aromáticos se unen de forma conjunta a través de uno o más enlaces de carbono (por ejemplo, bifenilo con sustitución de ácido carboxílico). En algunos ejemplos, los dos anillos aromáticos pueden estar condensados (por ejemplo, naftaleno con sustitución de ácido carboxílico).

45 En algunos ejemplos, los grupos  $R^3$   $C_{34}$  constituyen al menos un 50 % en moles del total de los grupos  $R^3$ . Por ejemplo, los grupos  $R^3$   $C_{34}$  pueden constituir al menos un 60 % en moles, al menos un 70 % en moles, al menos un 80 % en moles, al menos un 90 % en moles, o al menos un 95 % en moles de los grupos  $R^3$ . Por consiguiente, el ácido dimérico puede incluir al menos un 50 % en moles de equivalentes de diácido, al menos un 60 %, al menos un 70 %, al menos un 80 %, al menos un 90 %, o al menos un 95 % de equivalentes de diácido en el bloque ramificado del copolímero de Fórmula 1. En algunos ejemplos, únicamente se usa el ácido dimérico para formar el bloque ramificado del copolímero, es decir, no hay co-diácido entre los reaccionantes. En algunos ejemplos, el bloque ramificado se prepara únicamente con co-ácido y sin ácido dimérico.

55 En algunos ejemplos,  $R^3$  puede ser un grupo de ciclohexano. Por consiguiente, el bloque ramificado puede contener un diradical de ciclohexano entre al menos dos grupos carbonilo. Los grupos carbonilo pueden ubicarse en carbonos opuestos del grupo de ciclohexano, por ejemplo, los carbonos 1 y 4 del grupo de ciclohexano. En algunos ejemplos, todos los grupos  $R^3$  del copolímero de bloques contienen el grupo de ciclohexilo. En otros ejemplos, al menos un 50 % o al menos un 25 % de los grupos  $R^3$  en el copolímero de bloques contiene el grupo ciclohexilo. El grupo  $R^3$  ciclohexilo puede introducirse en el copolímero como se describe en la presente memoria mediante la inclusión de ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA) entre los reaccionantes que forman el copolímero. CHDA, incluyendo 1,4-CHDA, que se encuentra comercialmente disponible a partir de muchas fuentes, por ejemplo, Aldrich (Milwaukee, WI).

Al menos una parte del bloque ramificado del copolímero contiene restos -NH-R<sup>4</sup>-NH. Como se ha descrito anteriormente, R<sup>4</sup> es un grupo de hidrocarburo. En algunos ejemplos, el grupo de hidrocarburo R<sup>4</sup> tiene entre 2 y 12 carbonos. R<sup>4</sup> puede ser, por ejemplo, un grupo alquileo tal como un grupo alquileo de cadena lineal. En un aspecto, el bloque ramificado incluye grupos R<sup>4</sup> que tienen de 2 a 6 carbonos. En otro aspecto, al menos un 50 % de los grupos R<sup>4</sup> tienen de 2 a 6 carbonos. En otro aspecto, todos los grupos R<sup>4</sup> tienen de 2 a 6 carbonos.

En los ejemplos en los que al menos un 50 % de los grupos R<sup>3</sup> son diradicales de ciclohexano, entonces el grupo R<sup>4</sup> puede tener al menos 6 carbonos. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, esto es porque cuando R<sup>4</sup> tiene únicamente 2-4-carbonos, el punto de fusión de la resina tiende a aumentar. De igual forma, como muchos de los grupos R<sup>3</sup> son diradicales de ciclohexano, el punto de fusión de la resina tiende a aumentar. Por consiguiente, cuando al menos aproximadamente un 50 % de los grupos R<sup>3</sup> son diradicales de ciclohexano, entonces la mayoría, si no la totalidad, de los grupos R<sup>4</sup> deberían tener al menos 6 carbonos con el fin de contrarrestar el efecto de aumento del punto de fusión del diradical de ciclohexano.

En algunos ejemplos, R<sup>4</sup> está opcionalmente sustituido con grupos de óxido de alquileo (es decir, grupos de poliéter) además de la sustitución que puede tener lugar en los grupos ramificados (es decir, los grupos R<sup>4</sup> sustituidos con (R<sup>2</sup>-O)<sub>w</sub>). El componente de poliéter de la parte de R<sup>4</sup> del copolímero de bloques puede tener un peso molecular (medio expresado en peso o en número) menor de 10.000. Por ejemplo, el peso molecular del componente de poliéter R<sup>4</sup> puede estar entre 100 y 4.000.

Al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> puede estar además sustituida con una unidad de ramificación de la Estructura A. En algunos ejemplos, la unidad de ramificación tiene la Estructura B. En algunos ejemplos, la unidad de ramificación tiene la Estructura C. En algunos ejemplos, el copolímero incluye unidades de ramificación de Estructura B y Estructura C.

Los grupos R<sup>4</sup> ramificados se preparan a partir de al menos un componente tri-funcional. El componente trifuncional proporciona la ramificación a partir de la estructura de copolímero lineal. El componente tri-funcional puede ser un componente que incluye tres grupos seleccionados entre el grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos amina y mezclas de los mismos. El componente tri-funcional puede ser, por ejemplo, un triol (por ejemplo, glicerina), una triamina, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la triamina puede ser una poli(alquilenoxi)triamina (por ejemplo, JEFFAMINE T-403, una triamina C<sub>6</sub> sustituida con grupos de oxipropileno y disponible comercialmente a partir de Huntsman Chemical). Utilizar el triol para preparar los copolímeros descritos en la presente memoria proporciona la estructura ramificada de acuerdo con la Estructura B. En otras palabras, se incluye glicerina u otro triol apropiado como reaccionante para formar el copolímero de Fórmula I, en la que R<sup>4</sup> contiene la Estructura B como unidad de ramificación. Similarmente, se incluye la triamina como reaccionante para formar el copolímero de Fórmula I en la que R<sup>4</sup> contiene la Estructura C como unidad de ramificación. En algunas realizaciones, los grupos R<sup>4</sup> se preparan a partir de una combinación de glicerina y una poli(alquilenoxi) triamina. En algunas realizaciones, el triol es un poli(alquilenoxi) triol. En algunas realizaciones, al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> ramificados no están alcoxilados (no están sustituidos con grupos de óxido de alquileo). Por ejemplo, en algunas realizaciones, cuando el Y-R<sup>4</sup>-Y procede de un triol tal como glicerina, el triol no está alcoxilado (por ejemplo, la glicerina no está alcoxilada). Alternativamente, en algunas realizaciones, cuando el Y-R<sup>4</sup>-Y procede de una triamina, no está alcoxilada.

Además del componente tri-funcional, se puede incorporar una parte de los grupos R<sup>4</sup> en el copolímero a través de una diamina para producir grupos R<sup>4</sup> que no están ramificados. En algunos ejemplos, la diamina puede ser una alquilen diamina (es decir, una diamina de fórmula H<sub>2</sub>-N-R<sup>4</sup>-NH<sub>2</sub> en la que R<sup>4</sup> es un hidrocarburo) o una poliéterdiamina (es decir, una diamina de fórmula H<sub>2</sub>-N-R<sup>4</sup>-NH<sub>2</sub> en la que R<sup>4</sup> es un poliéter).

De este modo, la diamina puede ser una alquilen diamina que tiene grupos de hidrocarburo R<sup>4</sup> como se ha descrito en la presente memoria. Las alquilen diaminas a modo de ejemplo, la mayoría de las cuales se encuentran comercialmente disponibles, incluyen, sin limitación, etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanediamina, 1,6-hexanediamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanediamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanediamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilén diamina (1,2; isómeros 1,3 y/o 1,4), adamantán diamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanbis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5; 1,8; y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. En un aspecto, la diamina tiene la fórmula H<sub>2</sub>-N-R<sup>11</sup>-NH<sub>2</sub> donde R<sup>11</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2-6</sub>.

En algunos ejemplos, la diamina puede ser poliéterdiamina, también denominada en la presente memoria como PAO (polialquilenoxi) diamina. Las poliéterdiaminas se pueden obtener a partir de Tomah Products, Inc. (Milton, WI) y Huntsman Chemical. Una poliéterdiamina apropiada es una poli(propilenoxi)diamina, tal como JEFFAMINE 230, JEFFAMINE D-400, JEFFAMINE D-2000 y XTJ-502 (antiguamente JEFFAMINE ED-2003), en la que cada una de estas poliéterdiaminas se encuentra comercialmente disponible en Huntsman Corporation (Salt Lake City, UT). Otra diamina apropiada es poli(etileno)co-propileno(diamina) tal como HUNTSMAN XTJ-500. Otras diaminas

apropiadas incluyen DPA-DEG, que tienen la estructura  $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ ; y XTJ-504 (antiguamente JEFFAMINE EDR-148), que también se conoce como trietilenglicoldiamina. En una realización, la poliéterdiamina tiene la estructura  $NH_2-CH(CH_3)CH_2O-(CH_2CHR'O)_x-CH_2CH(CH_3)-NH_2$ , en la que R y R' son metilo o H. Huntsman también comercializa trietilenglicol diamina bajo su designación XTJ-504 diamina (antiguamente JEFFAMINE EDR-148 diamina) que tiene la estructura  $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-NH_2$ , que se puede usar como la poliéterdiamina. Otras poliéterdiaminas apropiadas adicionales a partir de Huntsman incluyen XTJ-511, que tiene la estructura  $H_2N-C(CH_3)CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2C(CH_3)H-NH_2$ ; y XTJ-523 diamina que tiene la estructura  $H_2N-C(CH_2CH_3)H-CH_2-(O-C(CH_2CH_3)H-CH_2)_a-OCH_2C(CH_2CH_3)-NH_2$  donde a es aproximadamente 26. En algunas realizaciones, la diamina es etilen diamina. La diamina se puede usar en cantidades de un 50 % o menos, un 40 % o menos, un 30 % o menos, o 20 % o menos, basado en la cantidad total de aminas difuncionales y trifuncionales y alcoholes presentes, o en base equivalente.

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria pueden tener un número de ácido menor de 25, menor de 20, menor de 15 o menor de 10. Dado que el copolímero no tiene ningún grupo de ácido carboxílico libre, el copolímero debería teóricamente tener un número de ácido de cero. No obstante, cuando se prepara a partir de un ácido dibásico, una diamina alifática  $C_2-C_{12}$ , una poli(alquilenoxi) monoamina monofuncional, y un componente tri-funcional de acuerdo con el proceso descrito en la presente memoria, puede suceder que parte del diácido no reaccione. De este modo, el producto final resultante puede tener parte de ácido carboxílico que no ha reaccionado, lo cual daría como resultado un copolímero que tiene un número de ácido mayor de cero. En algunos ejemplos, la cantidad de diácido sin reaccionar es menor. Por tanto, el copolímero puede tener un número de ácido pequeño. Los catalizadores de esterificación pueden usarse opcionalmente para favorecer que todo el diácido reaccione con los grupos hidroxilo, para minimizar la cantidad de ácido libre, es decir, para reducir el número de ácido del producto.

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria pueden tener un número de amina menor de 25, menor de 20, menor de 15, menor de 10, menor de 5, menor de 2 o menor de 1. Dado que el copolímero no tiene ningún grupo de amina libre, el copolímero debería teóricamente tener un número de amina de cero. No obstante, puede suceder que parte de los materiales de partida que contienen amina no reaccionen, dejando de este modo amina que no ha reaccionado en el producto. En algunos ejemplos, la cantidad de amina que no ha reaccionado es menor y el copolímero resultante tiene un número de amina pequeño. Se pueden usar catalizadores de amidificación para favorecer que toda la amina reaccione con los grupos carboxilo, para minimizar la cantidad de amina libre, es decir, para reducir el número de amina del producto.

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria, y las composiciones que contienen estos copolímeros, pueden tener un punto de reblandecimiento de 60 a 140°C (Anillo y Bola, o Mettler). Por ejemplo, el punto de reblandecimiento puede ser de 75 a 125°C o de 85 a 100°C.

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria, y las composiciones que contienen estos copolímeros, pueden tener un peso molecular medio expresado en peso de 5.000 a 30.000. El peso molecular se puede medir por medio de la preparación de una disolución del copolímero o composición en un disolvente apropiado, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF) e identificando el tiempo de retención del copolímero por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, y comparando ese tiempo de retención con los tiempos de retención de las disoluciones de poliestireno que tienen caracterizaciones de peso molecular conocidas. En un aspecto, los copolímeros tienen un peso molecular medio expresado en peso mayor de 5.000. En otro aspecto, el copolímero tiene un peso molecular medio expresado en peso menor de 30.000. En otros aspectos, los copolímeros tienen un peso molecular medio expresado en peso dentro del intervalo de 6.000 a 25.000; de 10.000 a 20.000; y de 15.000 a 20.000. El peso molecular se puede controlar vigilando las cantidades relativas de reaccionantes monofuncional, difuncional y polifuncional usadas en el peso molecular de los reaccionantes empleados (incluyendo la cantidad de alcoxilación de los reaccionantes particulares). Entre otras características, la terminación de hidrocarburo del reaccionante de poliéter permite el control del peso molecular del copolímero.

En algunos ejemplos, los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter y las composiciones pueden tener una viscosidad, tal y como se mide en el copolímero puro o la composición a 160°C, menor de 5.000 centipoise (cPS o cps). Por ejemplo, la viscosidad puede ser menor de 4.000 cPs, menor de 3.000 cPs, menor de 2.000 cPs o menor de 1.000 cPs. En algunos ejemplos, el copolímero y las composiciones pueden tener una viscosidad en masa fundida, tal y como se mide en el copolímero puro o la composición a 160°C, de más de 50 cPs (por ejemplo, más de 500 cPs).

Tal y como se describe en la presente memoria, los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter se preparan por medio de mezcla de un ácido dibásico, una diamina alifática  $C_2-C_{12}$  (es decir, una diamina alifática de cadena corta), una poli(alquilenoxi) monoamina monofuncional y un componente tri-funcional seleccionado entre el grupo de trioles, poli(alquilenoxi)triaminas y mezclas de estos. Los materiales de partida se pueden hacer reaccionar de manera conjunta con una estequiometría, y en condiciones de reacción, de forma que el número de ácido del copolímero de bloques resultante sea menor de 25, menor de 15, o menor de 10, mientras que el número de amina sea menor de 10, menor de 5 o menor de 1. El punto de reblandecimiento del copolímero de bloques de poliamida y poliéter es preferentemente mayor que temperatura ambiente (por ejemplo, de 50°C a 150°C, o de 75°C a 125°C).

- El control de la estequiometría de los reaccionantes puede resultar importante en la preparación de los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria. Tal y como se usa en la presente memoria, "equivalentes" se refiere al número de grupos (funcionales) reactivos presentes en una cantidad molar de una molécula, de forma que un mol de un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido sebácico) tiene dos equivalentes de ácido carboxílico, mientras que un mol de monoamina tiene un equivalente de amina. En algunos ejemplos, el diácido usado para preparar los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria tiene únicamente dos grupos reactivos (ambos ácidos carboxílicos, aunque el ácido dimérico puede contener una pequeña cantidad de ácido tricarboxílico) y la diamina tiene únicamente dos grupos reactivos (ambas aminas primarias).
- En algunas realizaciones, cuando se usa un co-diácido para preparar el copolímero de bloques, el co-diácido contribuye hasta en un 50 % de los equivalentes del ácido carboxílico presente en la mezcla de reacción. Dicho de otra forma, el co-diácido contribuye en un 0-50 por ciento equivalente de los equivalentes de ácido de la mezcla de reacción. Por ejemplo, el co-diácido puede contribuir en un 0-30 por ciento equivalente o en un 0-10 por ciento equivalente de los equivalentes de ácido de la mezcla de reacción.
- La estequiometría de los reaccionantes puede tener un impacto significativo en la composición del copolímero de bloques de poliamida y poliéter. Por ejemplo, los copolímeros preparados con cantidades crecientes de poliéter tienden a presentar pesos moleculares medios más bajos (expresados en peso y en número). Por otra parte, cuanto menos poliéter se usa, más aumenta el peso molecular medio de las moléculas que comprenden el copolímero de bloques. En algunos ejemplos, los equivalentes de ácido carboxílico son sustancialmente iguales a los equivalentes combinados de componentes con funcionalidad de hidroxilo y amina. En algunos ejemplos, la cantidad de ácido dibásico presente durante la reacción es de un 40 % a un 50 % en peso de los reaccionantes totales presentes.
- En general, el aumento del peso molecular medio expresado en peso del copolímero tiende a aumentar el punto de fusión y la viscosidad en masa fundida del copolímero. Cuando se combina un copolímero de punto de fusión elevado con un líquido polar para formar, de este modo, un gel, el gel tiende a tener una consistencia más firme que un gel formado a partir de un copolímero con bajo punto de fusión.
- Con el fin de preparar un copolímero de bloques de la presente invención, se pueden combinar en cualquier orden los reaccionantes descritos anteriormente (el ácido dibásico, una diamina alifática C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> (es decir, una diamina alifática de cadena corta), una monoamina monofuncional, y un componente tri-funcional que incluye tres grupos seleccionados entre el grupo de hidroxilos, aminas y mezclas de estos). En una realización, los reaccionantes se mezclan de forma conjunta y se calientan durante un tiempo y a una temperatura suficiente para lograr una reacción esencialmente completa, formando de este modo el copolímero de bloques. Las expresiones "reacción completa" y "equilibrio de reacción", tal y como se usan en la presente memoria, tienen esencialmente el mismo significado, es decir el calentamiento adicional del producto no tiene como resultado ningún cambio apreciable en los números de ácido o amina del copolímero.
- De este modo, los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter se pueden formar en un procedimiento de una etapa, en el que todos los componentes se combinan y posteriormente se calientan hasta aproximadamente 200-250°C durante unas pocas horas (por ejemplo, 2-8 horas). En algunos ejemplos, cuando se usan temperaturas más bajas, se requiere un tiempo de reacción más largo para lograr la reacción completa. No obstante, cuando la temperatura de reacción es demasiado elevada, los reaccionantes y/o los productos pueden experimentar descomposición inducida térmica no deseada. Los reaccionantes pueden exponerse a una temperatura en exceso de 100°C para extraer el agua formada por medio de la condensación de los reaccionantes. Dado que uno o más de los reaccionantes pueden ser un sólido a temperatura ambiente, puede resultar conveniente combinar cada uno de los ingredientes a una temperatura ligeramente elevada, y a continuación formar una mezcla homogénea antes del calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura suficiente para provocar la reacción entre los componentes. Alternativamente, se pueden combinar dos de los reaccionantes y se pueden hacer reaccionar de forma conjunta, y a continuación se pueden añadir los reaccionantes restantes de forma simultánea o secuencial, seguido de calentamiento adicional, hasta obtener el producto deseado. El progreso de la reacción se puede controlar periódicamente midiendo el número de ácido y/o amina de la mezcla producto.
- Los catalizadores que pueden acelerar la formación de amida y/o éster pueden estar presentes en la mezcla de reacción descrita con anterioridad. De este modo, el ácido mineral, tal como ácido fosfórico, tal como óxido de dibutilestaño, puede estar presente durante la reacción. Además, es preferible retirar agua de la mezcla de reacción a medida que se forma tras la formación del éster y la amida. La retirada de agua se puede lograr manteniendo el vacío en la mezcla en reacción, o haciendo pasar una corriente de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) a través de la parte superior de la mezcla de reacción.
- Los copolímeros de bloques descritos en la presente memoria se pueden usar para espesar y/o gelificar un líquido o mezcla de líquidos. Tal y como se usa en la presente memoria, el término líquido se refiere a cualquier sustancia que es o pueda ser un líquido (al contrario que un sólido o un gas) a una temperatura entre 10-60°C. En términos generales, el líquido es un material fluido en el que los componentes del material se mantienen juntos por medio de interacciones intermoleculares, al contrario que un gas, en el que el gas también es un fluido pero los componentes del gas no se mantienen juntos por medio de interacciones intermoleculares. Un material descrito en la presente

memoria es un "líquido" aunque bajo un conjunto de condiciones específicas el material no fluya. Por ejemplo, etil metil cetona (MEK), también conocida como 2-butanona, es un líquido de acuerdo con la presente descripción aunque MEK pueda ser un sólido en determinadas condiciones (por ejemplo, a menos de -87°C) y pueda ser un gas en otras condiciones (por ejemplo, a más de 80°C). De este modo, una composición como se describe en la presente memoria que incluye un "líquido" no necesariamente tiene que estar en estado líquido o fluido. Por ejemplo, una composición de la presente invención que contenga MEK es todavía una composición como se describe en la presente memoria, aunque la composición pueda estar a una temperatura tan baja que el líquido ya no fluya más, y de hecho pueda ser calificado como sólido. Con tal de que el líquido candidato en forma pura sea capaz de fluir a una temperatura entre 10-60°C, entonces es un líquido de acuerdo con la presente descripción.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden ser líquidas, por ejemplo, a temperaturas elevadas. La composición, de forma alternativa, puede ser un gel, por ejemplo, a temperatura ambiente (por ejemplo, a 25°C). Incluso cuando la composición se encuentra en estado de gel, como se ha explicado anteriormente, el líquido polar de la composición se considera un "líquido", es decir, un fluido, con tal de que el líquido polar en estado puro sea un líquido a al menos una temperatura dentro del intervalo de 10-60°C. No es necesario que el líquido polar sea un fluido en la composición, por ejemplo, la composición no necesita, y preferentemente no demuestra, sinéresis.

El líquido presente en la composición descrita en la presente memoria no es únicamente un fluido a al menos una temperatura dentro del intervalo de 10-60°C, sino que también es polar. El término "polar" se refiere a un líquido que contiene un momento dipolar. En una realización, el líquido contiene un heteroátomo, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, además de uno o más carbonos, en los que la presencia del heteroátomo típicamente confiere al líquido un dipolo de forma que el líquido es un líquido polar. Por ejemplo, el líquido polar puede contener uno o más átomos de oxígeno, y 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. En algunos ejemplos, el líquido polar puede contener átomos de oxígeno y azufre, por ejemplo, el líquido polar puede ser un líquido que contenga sulfóxido.

En una realización, el líquido polar o tensioactivo forma un gel tras combinación con un copolímero de bloques de poliamida y poliéter como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el líquido polar puede ser un líquido que contiene éster que tiene la fórmula seleccionada entre  $R^6-CO_2-R^6$  y  $R^6-CO_2-R^7-CO_2-R^6$  en la que  $R^6$  y  $R^7$  son restos orgánicos que tienen 1-12 carbonos, en los que dos restos  $R^6$  en un líquido se pueden unir de forma conjunta para proporcionar una lactona, y un resto  $R^6$  y  $R^7$  en un líquido pueden unirse de forma conjunta para formar una lactona. Por ejemplo,  $R^6$  puede estar seleccionado entre alquilo  $C_1-C_{12}$ , alquilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución hidroxilo  $C_1-C_{12}$ , alquilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución alcoxi  $C_1-C_{12}$ , alquilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución arilo  $C_1-C_{12}$ , alqueno  $C_1-C_{12}$ , hidroxialqueno  $C_1-C_{12}$ , alqueno  $C_1-C_{12}$  con sustitución alcoxi  $C_1-C_{12}$ , arilo  $C_1-C_{12}$ , arilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución alquilo  $C_1-C_{12}$ , arilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución hidroxilo  $C_1-C_{12}$ , arilo  $C_1-C_{12}$  con sustitución alcoxi  $C_1-C_{12}$ ; y  $R^7$  puede estar seleccionado entre alqueno  $C_1-C_{12}$ , alqueno con sustitución hidroxilo  $C_1-C_{12}$ , alqueno  $C_1-C_{12}$ , arileno  $C_1-C_{12}$ , arileno  $C_1-C_{12}$  con sustitución hidroxilo  $C_1-C_{12}$ , arileno  $C_1-C_{12}$  con sustitución alcoxi  $C_1-C_{12}$ . Como otro ejemplo, el líquido que contiene éster puede estar seleccionado entre el 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 algunos ejemplos, el líquido polar puede ser un líquido aromático. Por ejemplo, el líquido aromático puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, estireno, alfa-metil estireno, benzoato de (alquilo  $C_1-C_{18}$ ), salicilato de (alquilo  $C_1-C_{12}$ ) y ftalato de (alquilo  $C_1-C_{12}$ ). En algunos ejemplos, el líquido polar es salicilato de 2-etilhexilo, un benzoato de alquilo o benzoato de bencilo. En algunos ejemplos, el líquido polar puede ser un líquido polar aprótico. Por ejemplo, el líquido polar aprótico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en N-metil pirrolidiona, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, sulfóxido de dimetilo, cloruro de metileno y dicloroetano.

El líquido polar puede ser opcionalmente un líquido que contiene cetona. Por ejemplo, el líquido que contiene cetona puede tener la fórmula  $R^6-C(=O)-R^6$  en la que  $R^6$  en cada aparición está seleccionado independientemente entre restos orgánicos que tienen 1-12 carbonos. En algunos ejemplos, dos restos  $R^6$  del líquido pueden unirse de forma conjunta para proporcionar una cetona cíclica. El líquido polar que contiene cetona puede ser, por ejemplo, acetona, etil metil cetona, isobutil metil cetona o ciclohexanona. En algunos ejemplos, 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  $R^8$  está seleccionado de forma independiente entre alquilo  $C_1-C_6$ . En otros ejemplos, el líquido polar puede ser un éter de glicol. Por ejemplo, el líquido polar puede ser un éter de glicol de fórmula  $R^9-[O-R^{10}]_n-OH$  en la que  $R^9$  es un hidrocarburo  $C_1-C_{22}$ ,  $R^{10}$  es un hidrocarburo  $C_2-C_6$  seleccionado de forma independiente en cada caso, y n es un número entero seleccionado entre 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Alternativamente, el éter de glicol puede ser mono fenil éter de etilenglicol, mono metil éter de dipropilenglicol o mono metil éter de tripropilenglicol.

Ejemplos adicionales de líquidos polares que se pueden usar en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen líquidos polares comercialmente disponibles como se conoce en la técnica. Los líquidos polares se pueden obtener, por ejemplo, a partir de Acros Organics (Pittsburgh, PA), Aldrich Chemical (Milwaukee, WI; incluyendo Sigma Chemical and Fluka), Apin Chemicals Ltd. (Milton Park, U.K.), Avocado Research (Lancashire, U.K.), BDH Inc. (Toronto, Canada), Bionet (Cornwall, U.K.), Chemservice Inc. (West Chester, PA), Crescent

Chemical Co. (Hauppauge, NY), Eastman Chemical Company (Kingsport, TN), Eastman Kodak Company (Rochester, NY), Fisher Scientific Co. (Pittsburgh PA), Fisons Chemicals (Leicestershire, U.K.), Frontier Scientific (Logan, UT), ICN Biomedicals, Inc. (Costa Mesa, CA), Key Organics (Cornwall, U.K.), Lancaster Synthesis (Windham, NH), Maybridge Chemical Co. Ltd. (Cornwall, U.K.), Parish Chemical Company (Orem, UT), Pfaltz & Bauer, Inc. (Waterbury, CN), Polyorganix (Houston, TX), Pierce Chemical Co. (Rockford, IL), Riedel de Haen AG (Hannover, Germany), Spectrum Quality Product, Inc. (New Brunswick, NJ), TCI America (Portland, OR), Trans World Chemicals, Inc. (Rockville, MD), y Wako Chemicals, Inc. (Richmond, VA).

En otro ejemplo, el líquido polar puede incluir una fragancia líquida (es decir, una sustancia química de aroma o un aceite de fragancia). Las fragancias líquidas se conocen bien en la técnica y se comercializan por parte de muchas compañías. Las fragancias líquidas apropiadas para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria se pueden obtener en IFF (Nueva York, NY). Givaudan (Vernier, Suiza); Firmenich (Princeton, NJ); Quest International (Naarden, Países Bajos); Takasago (Rockleigh, NJ); Haarman & Reimer (Holzminden, Lower Saxony, Alemania); Dragoco (Holzminden, Lower Saxony, Alemania); T. Hasegawa Co., Ltd. (Tokyo, Japón); Mane SA (Bar-sur-Loup, Francia); Aldrich-Sigma Flavors and Fragrances, un grupo dentro de Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee, WI).

Las sustancias químicas de fragancia se pueden clasificar en base a sus grupos funcionales. Las clases de sustancias químicas de fragancia incluyen, por ejemplo, acetilenos, alcoholes, aldehídos, aminas, amino ácidos, ácidos carboxílicos, aceites esenciales, éster/lactonas, éteres/acetales, heterociclos, hidrocarburos, cetonas, nitrilos, olefinas (incluyendo dobles enlaces acumulados) y compuestos de azufre (sulfuros, disulfuros y mercaptanos). Las sustancias químicas de fragancia también se pueden clasificar en base a su aroma. Por ejemplo, alíáceo, animal, balsámico, alcanfor, cítrico, café, tierra, etéreo, floral, frutal, verde, herbáceo, cárnico, medicinal, menta, musgo, frutos secos, pimienta, humo, jabonoso, picante, azufrado, vegetal, céreo, de tipo vino y de madera son aromas comunes que resultan reconocibles por parte de los químicos de aroma. Los aceites esenciales, que son sustancias químicas de fragancia de origen natural, también son fragancias líquidas como se describe en la presente memoria.

Se puede utilizar una combinación de una composición que comprende un copolímero de bloques de poliamida y poliéter como se describe en la presente memoria y una sustancia química de fragancia líquida o aceite de fragancia como artículo que emite fragancia. Con el fin de formular un artículo que emite fragancia a partir de la composición descrita en la presente memoria, se pueden preparar mezclas de aceite de fragancia y el copolímero de bloques a diversas proporciones en 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 aceite de fragancia en una mezcla que contiene el aceite de fragancia y el copolímero de bloques. En algunas realizaciones, estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea y posteriormente se pueden enfriar para proporcionar un artículo que emite fragancia. El formulador puede escoger una formulación apropiada que cumpla las necesidades de consistencia y características de liberación de fragancia para el uso final deseado. Cuando se crean consistencias de tipo gel, el gel se puede moldear para dar lugar a diversas formas. Se pueden añadir otros componentes a las composiciones, para proporcionar las propiedades de uso final deseadas además de la liberación de fragancia.

En otra realización, el líquido polar puede incluir una resina poliepoxi líquida. Las resinas de poliepoxi líquidas apropiadas para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen cualquier compuesto orgánico líquido que tenga al menos dos anillos de oxirano (es decir, grupos epoxi). Además de los grupos epoxi, la resina de poliepoxi puede contener grupos alifáticos, alicíclicos, heterocíclicos, cicloalifáticos, aromáticos y combinaciones de estos. Los poliepóxidos pueden ser polímeros lineales que tienen grupos epoxi terminales (por ejemplo, un éter diglicídico de un polioxialquilen glicol), polímeros que tienen unidades de oxirano de cadena principal (por ejemplo, un poliepóxido de polibutadieno) o polímeros que tienen grupos epoxi colgantes (por ejemplo, un copolímero o polímero de metacrilato de glicidilo). Los pesos moleculares de las resinas de poliepoxi líquidas pueden variar de aproximadamente  $10^2$  a aproximadamente  $10^5$  o más. También se pueden usar mezclas de diversas resinas epoxi en las composiciones en masa fundida calientes descritas en la presente memoria.

Los ejemplos de resinas de poliepoxi líquidas se describen en las patentes de Estados Unidos Nos 3.117.099 y 3.018.262. Los ejemplos específicos de resinas poliepoxi incluyen resinas epoxi halogenadas; éter diglicídico de 1,4-butanodiol (por ejemplo, ARALDITE RD-2; Ciba-Geigy Corp.; Hawthorne, NY); éteres diglicídicos de bisfenol A (por ejemplo, EPON 82, EPON 1004, y EPON 1001F, todos ellos comercialmente disponibles en Resolution Performance Products, Inc. (Houston, TX); y DER-332 y DER-334 de Dow Chemical Co., Midland, MI); éter diglicídico de bisfenol F (por ejemplo, ARALDITE GY281 de Ciba-Geigy Corp., Hawthorn, y EPON 862 de Resolution Performance Products, Inc.); carboxilatos de 3,4-epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexeno (por ejemplo, ERL-4221 de Dow Chemical Company); dióxido de vinilciclohexeno (por ejemplo, ERL 4206 de Dow Chemical Co.); adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) (por ejemplo, ERL 4299 de Dow Chemical Co.); dióxido de dipenteno (por ejemplo, ERL-4269 de Dow Chemical Company); polibutadieno epoxidado (por ejemplo, OXIRON 2001 de FMC Corp. Filadelfia, PA); 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi) ciclohexano-metadioxano (por ejemplo, ERL-4234 de Dow Chemical Company); epoxisilanos, por ejemplo, beta-3,4epoxiciclohexiltrimetoxisilano y gamma glicidoxipropiltrimetoxisilano; resinas epoxi basadas en epiclorhidrina-bisfenol A hidrogenado (por ejemplo, EPONEX 1510 de Resolution Performance Products, Inc.); y éteres de poliglicidilo de novolacas de fenolformaldehído (por ejemplo, DEN-431 y DEN-438 de Dow Chemical Co.).

Se puede utilizar la combinación de una composición que comprende un copolímero de bloques de poliamida y poliéter como se describe en la presente memoria y una resina de poliepoxi líquida, por ejemplo, preparando materiales estructurales. Los poliepóxidos se pueden curar por medio de diversos materiales bien conocidos en la técnica, por ejemplo, aminas, para formar una estructura reticulada. La estructura reticulada puede adoptar varias formas, por ejemplo, una película. La película se puede usar como revestimiento protector para un sustrato revestido, en el que la película proporciona propiedades de barrera eficaces que permiten que el sustrato revestido conserve las propiedades deseadas durante largos periodos de tiempo. La resina epoxi curada también se puede usar como composición adhesiva.

Para determinar una formulación apropiada para una composición que comprende un copolímero de bloques de poliamida y poliéter tal y como se describe en la presente memoria y una resina poliepoxi líquida, se pueden combinar los dos componentes en diversas proporciones en peso. Por ejemplo, se pueden preparar mezclas de resina poliepoxi líquida y composiciones que contienen copolímero de bloques de poliamida y poliéter con diversas proporciones en peso, por ejemplo, un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 %, un 50 %, un 60 %, un 70 %, un 80 % y un 90 % en peso de la resina poliepoxi líquida en una combinación de resina de poliepoxi y copolímero de bloques de poliamida y poliéter. Estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea, y a continuación se pueden enfriar a temperatura ambiente. El formulador puede seleccionar entre estas formulaciones una formulación apropiada que cumpla las necesidades de consistencia y reactividad con agentes de curado, para un uso final deseado. Cuando se crean consistencias de tipo gel, el gel se puede moldear dando lugar a diversas formas. Se pueden añadir otros componentes para proporcionar las propiedades de uso final deseadas además de las propiedades adhesivas y estructurales.

En algunos ejemplos, las composiciones descritas en la presente memoria se pueden combinar con un tensioactivo, tal como, por ejemplo, un tensioactivo líquido. El término "tensioactivo" incluye jabones y detergentes. Los tensioactivos apropiados para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y no iónicos. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos apropiados para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen tensioactivos que contienen un enlace de éster, tal como ésteres de glicol de ácidos grasos, ésteres de glicerol de ácidos grasos, ésteres de poliglicerol de ácidos grasos, ésteres de tetritol, pentitol y hexitol de ácidos grasos, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, ésteres de sacarosa de ácidos grasos, ésteres de sacarosa de triglicéridos, ésteres de sorbitán de ácidos grasos y ésteres polioxi-etilenados de sorbitán o polisorbatos. Los tensioactivos no iónicos pueden opcionalmente contener un enlace de éter, tal como éteres alquilfenílicos de polioxi-etilenglicol y éteres alquílicos de polioxi-etilen glicol. Los tensioactivos no iónicos pueden contener opcionalmente un enlace de amida, por ejemplo, alquilamidas polioxi-etilenadas y copolímeros de óxido de alquileo. Muchos tensioactivos no iónicos son líquidos a temperatura ambiente y, de este modo, se incorporan fácilmente a las composiciones descritas en la presente memoria.

Los tensioactivos catiónicos o zwitteriónicos a modo de ejemplo incluyen betaínas, tales como decil betaína, lauril betaína, lauramidopropil betaína, miristil betaína, miristamidopropil betaína, coco-betaína, cocoamidoetil betaína, cocoamidopropil betaína, cetil betaína, palmamidopropil betaína, pamitamidopropil betaína, ricinoleamidopropil betaína, estearamidopropil betaína, estearil betaína, oleil betaína, oleamidopropil betaína y behenil betaína. Ejemplos adicionales de tensioactivos catiónicos o zwitteriónicos incluyen las sultaínas, tales como lauril sultaína, lauril hidroxisultaína, coco-sultaína, coco-hidroxisultaína, cocoamidopropil hidroxisultaína y oleamidopropil hidroxisultaína. Las sales de alquiltrimetilamonio son otros ejemplos de tensioactivos catiónicos. Los ejemplos representativos incluyen bromuro o cloruro de dodeciltrimetilamonio; cloruro de cocotrimetilamonio; cloruro, bromuro, metosulfato o tosilato de cetiltrimetilamonio; cloruro de sebo de trimetilamonio (hidrogenado); cloruro de esteariltrimetilamonio; cloruro de octildodeciltrimetilamonio; cloruro o metosulfato de beheniltrimetilamonio; cloruro, bromuro o sacarinato de benzalconio; cloruro de cetalconio; bromuro de cetearalconio; cloruro o bromuro de lauralconio; cloruro de estearalconio; cloruro de olealconio; cloruro de behenalconio; y cloruro de cocobencilhidroxietilimidazolio. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen jabones y sales de carboxilato y sulfonato, por ejemplo, sales de ácido graso que incluyen un contraión de sodio o potasio u otro contraión apropiado.

Para determinar una formulación apropiada para una composición que comprende un copolímero de bloques de poliamida y poliéter como se describe en la presente memoria y un tensioactivo, se pueden combinar los dos componentes en diversas proporciones en peso. Por ejemplo, se pueden preparar mezclas de composiciones que contienen el copolímero de bloques de poliamida y poliéter con diversas proporciones en peso, por ejemplo, un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 %, un 50 %, un 60 %, un 70 %, un 80 % y un 90 % en peso de tensioactivo en una combinación de tensioactivo y resina que contiene copolímero de bloques de poliamida y poliéter. Estas mezclas se pueden calentar para proporcionar una composición homogénea, y a continuación se pueden enfriar a temperatura ambiente. El formulador puede seleccionar entre estas formulaciones una formulación apropiada que cumpla las necesidades de consistencia y naturaleza tensioactiva. Cuando se crean consistencias de tipo gel, el gel se puede moldear para dar lugar a diversas formas. Se pueden añadir otros componentes a las composiciones para proporcionar las propiedades de uso final deseadas además de las propiedades de naturaleza tensioactiva. Estas composiciones se pueden usar, por ejemplo, en cosmética y en composiciones limpiadoras.

El copolímero de bloques de poliamida y poliéter y el líquido polar se pueden combinar para proporcionar una mezcla que tenga consistencia de tipo gel. En general, los materiales que tienen carácter de tipo gel pueden mantener su forma cuando se encuentran en reposo pero fluyen cuando se frota. Los geles preparados con

5 copolímeros de bloques de la presente invención puede ser bien blandos o 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 demasiada, resistencia a la deformación. Una ilustración de un gel "blando" se puede apreciar en la preparación del postre JELL-O, que es un producto alimentario bien conocido de Kraft Foods Inc. (división de Philip Morris Companies Inc.; Northfield, Ill.). Cuando se prepara de acuerdo con las instrucciones del envase, el postre JELL-O se mezcla con agua para formar un gel relativamente blando. Se puede distinguir un agente de formación de gel de un aditivo reológico, porque el aditivo reológico aumenta el afinado por cizalladura de una combinación de aditivo/líquido polar, mientras que el aditivo de formación de gel imparte una fase sólida a la combinación de aditivo de formación de gel/líquido polar. En una realización, el copolímero de bloques descrito en la presente memoria no es un aditivo reológico. En un aspecto, la composición puede ser una composición de gel que comprende el copolímero de bloques de poliamida y poliéter y un líquido polar apropiado.

10 En algunas realizaciones, el líquido polar es un líquido a temperatura ambiente o ligeramente por encima de temperatura ambiente. Un líquido polar preferido es un disolvente polar, de forma que los disolventes polares a modo de ejemplo incluyen alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol), glicoles, éteres, éteres de glicol (es decir, éteres de polialquilenglicol) y polioles. El disolvente polar puede ser una mezcla de disolventes. Los disolventes polares a modo de ejemplo se describen en la Tabla B. DOWANOL E-200 y E-300 son dos polietilen glicoles a modo de ejemplo de la familia DOWANOL de éteres de glicol de Dow (Midland, MI). DESMOPHEN 550 U y 1600 U son polioles de poliéter de la familia DESMOPHEN de productos comercialmente disponibles en Bayer Corporation (Pittsburgh, PA).

20 **Tabla B**

Líquidos Polares que Contienen Funcionalidades de Hidroxilo y/o Éter			
Nombre	CAS	Estructura	Funcionalidad
Hexilenglicol (a.k.a. 2-metil-2,4-pentanodiol)	107-41-5	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	1 OH secundario
			1 OH terciario
Propilenglicol (a.k.a. 1,2-propanodiol)	57-55-6	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1 OH primario
			1 OH secundario
Etilen glicol	107-21-1	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2 OH primarios
Di(propilen glicol)	25265-71-8	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$	2 OH primarios
Mezcla de isómeros 1,2 y 1,3			2 OH' secundarios
			1/1 OH primario/secundario
			1 éter
Éter etílico de di(etilenglicol)	111-90-0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2 éteres
			1 OH prim.
Éter dimetílico de dietilenglicol (a.k.a. éter 2-metoxietílico)	111-96-6	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3 éteres
DOWANOL™ E-200	25322-68-3	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	2 OH prim.
Poli(etilen glicol) PM = 200			~4 éteres
DOWANOL™ E-300	25322-68-3	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	2 OH prim.

Líquidos Polares que Contienen Funcionalidades de Hidroxilo y/o Éter			
Nombre	CAS	Estructura	Funcionalidad
Poli(etilenglicol) PM = 300			~6 éteres
Poliol de poliéter lineal DESMOPHEN™ 1600 U	25322-69-4	NO CONOCIDA	NO CONOCIDA
Poliol de poliéter ramificado DESMOPHEN™ 550 U	25723-16-4	NO CONOCIDA	NO CONOCIDA
Éter dimetílico de poli(etilenglicol) PM = 250	24991-55-7	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OCH <sub>3</sub>	~6 éteres

En un aspecto, el líquido polar es un líquido que contiene grupos éter y/o hidroxilo. Por ejemplo, el líquido polar puede ser dimetilsulfóxido (DMSO). El líquido puede contener más de un componente, por ejemplo, el líquido puede ser un material que contiene éter así como también un material que contiene hidroxilo. En la mezcla, el agente de formación de gel (es decir, el copolímero de bloques de poliamida y poliéter) típicamente contribuye un 10-95 %, y el líquido polar típicamente contribuye un 5-90 %, del peso combinado del agente de formación de gel y el líquido polar. En algunas realizaciones, el agente de formación de gel se combina con el líquido polar de forma que el porcentaje en peso de agente de formación de gel en la mezcla de agente de formación de gel + líquido polar sea de un 5-50 % (por ejemplo, de 10-45 %). Dichas mezclas pueden ser geles, en los que los geles pueden ser transparentes, translúcidos u opacos, dependiendo de la presencia de identidades concretas del agente de formación de gel y el líquido polar, así como la concentración del agente de formación de gel en la mezcla.

Para preparar un gel a partir de un líquido polar y un copolímero de bloques de poliamida y poliéter, se mezclan los dos componentes de forma conjunta y se calientan hasta que el copolímero se disuelve sustancialmente en el medio líquido (es decir, hasta que la mezcla sea homogénea). Típicamente, una temperatura dentro del intervalo de 80°C a 140°C resulta suficiente para permitir que el copolímero de bloques se disuelva por completo en el líquido polar. Se puede usar una temperatura más baja si se pudiera preparar una disolución a la temperatura más baja. Tras enfriar a temperatura ambiente, la mezcla forma la composición gelificada. Se pueden añadir componentes adicionales a la composición en masa fundida y se pueden dispersar y/o disolver para proporcionar una composición homogénea antes de enfriar la composición en masa fundida.

En otra realización, los geles que contienen copolímero de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria se pueden formular de forma que sean transparentes. Los geles descritos en la presente memoria pueden tener diversos grados de transparencia, que varían desde "cristal" transparente hasta turbio. La transparencia absoluta del gel se puede medir por medio de determinación del porcentaje de turbidez del gel de acuerdo con el método siguiente. Se proyecta una luz blanca a través de una muestra de gel de un espesor concreto a temperatura ambiente, y se determinan la transmitancia difusa y la transmitancia total de la luz. El porcentaje de turbidez de la muestra se determina por medio de la ecuación: % de turbidez = (transmitancia difusa/transmitancia total) x 100. Se preparan las muestras por medio de fusión del gel (o producto preparado a partir del mismo) y vertiendo la masa fundida en moldes de 50 mm de diámetro. Se pueden preparar las muestras con dos espesores, por ejemplo, 5,5 ± 0,4 mm y 2,3 ± 0,2 mm.

Se pueden llevar a cabo las mediciones de transparencia en un Espectrocolorímetro Hunter Lab Ultrascan Sphere usando los siguientes ajustes: especular incluido, UV apagado, área de visión grande, iluminación D65, y observador a 10°. Usando este protocolo con una muestra de 2,3 mm de espesor, el gel que contiene el copolímero de poliamida y poliéter de la presente memoria puede tener, por ejemplo, un % de turbidez menor de un 75 %. En comparación, la cera de parafina tiene un % de turbidez por encima de un 90 %. El valor de % de turbidez del gel descrito en la presente memoria puede aumentar si se desea, por medio de la selección apropiada de un líquido polar y un agente de formación de gel. De este modo, los métodos descritos en la presente memoria proporcionan geles (y artículos preparados a partir de los mismos) que tienen transparencia (medida como % de turbidez) menor de un 75 %. Por ejemplo, el % de turbidez puede ser menor de un 50 %, menor de un 25 %, menor de un 10 % o un 5% o menos.

En una realización, los geles que contienen copolímeros de bloques de poliamida y poliéter son estables, ya que no muestran sinéresis. La sinéresis se refiere a la separación espontánea de un líquido a partir de un gel o suspensión coloidal debido a la contracción del gel. Típicamente, la sinéresis se aprecia como la separación de líquido a partir de un gel y, en ocasiones, se denomina "sangrado", ya que se aprecia humedad a lo largo de las superficies del gel que muestra sinéresis. Desde el punto de vista comercial, sinéresis es típicamente una propiedad no deseada, y los geles descritos en la presente memoria no exhiben sinéresis. En una realización, los artículos preparados a partir de los geles son estables ya que no exhiben sinéresis. De este modo, los artículos no muestran una sensación oleosa

cuando se manipulan.

Las composiciones que incluyen los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter y el líquido polar se pueden usar para preparar los productos de liberación controlada. Tal y como se usa en la presente memoria, "productos de liberación controlada" se refiere a productos que modulan la liberación de un agente activo a partir de la formulación.

5 En algunas realizaciones, los productos de liberación controlada incluyen un componente sólido o líquido bio-activo disuelto en el líquido polar. El líquido o sólido bio-activo puede ser cualquier sólido o líquido que confiera una función a la composición resultante y/o artículo. En algunos ejemplos, el sólido activo es un semisólido. En algunos ejemplos, el líquido activo es un líquido orgánico volátil o no volátil. El líquido activo puede además ser un semisólido o un sólido disuelto en un líquido portador (por ejemplo, un diluyente). En algunos ejemplos, el líquido activo puede incluir o consistir en agua y un agente activo disuelto en el agua. Alternativamente, el líquido activo puede incluir o consistir en un líquido orgánico y un agente activo disuelto en el líquido. Los ejemplos de líquidos y sólidos bio-activos apropiados incluyen líquidos y sólidos activos terapéuticos, líquidos y sólidos activos nutraceúticos, líquidos y sólidos activos cosméticos, líquidos y sólidos activos pesticidas, líquidos y sólidos activos para el cuidado de la colada, aceites con fragancia, sustancias químicas para el tratamiento de superficies, radio-marcadores, 15 tensioactivos o una mezcla de estos.

Los ejemplos de ingredientes activos presentes en el líquido o sólido bio-activo pueden ser ingredientes terapéuticamente activos (para humanos o animales) tales como medicinas, fármacos, sustancias farmacéuticas, sustancias biocéuticas que se combinan de manera opcional con un vehículo biológicamente aceptable. Además, los ejemplos del ingrediente activo presente en el líquido o sólido bio-activo pueden ser un compuesto biológico tal como amino ácidos, vitaminas, carbohidratos y/o esteroides. Los ejemplos de compuestos biológicos incluyen biopolímeros, biocopolímeros, o quimera que comprende ADN, ARN, oligonucleótidos, ADN modificado, ARN modificado, proteínas, polipéptidos y polipéptidos modificados. 20

Las composiciones que incluyen los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter y el líquido polar se pueden incluir en los productos de higiene personal. Estos productos de higiene personal incluyen además un compuesto cosmética o dermatológicamente activo. Los compuestos activos a modo de ejemplo incluyen agentes anti-acné, agentes anti-inflamatorios, anti-irritantes, antioxidantes, neutralizadores de radicales, y mezclas de los mismos apropiados para su uso en cosmética. Ejemplos adicionales de compuestos activos incluyen vitaminas A, B3, B5, B6, B8, C, E o PP, niacina, carotenoides (por ejemplo,  $\beta$ -caroteno, licopeno, astaxantina, zeaxantina, luteína y flavonoides tales como catequinas, hesperidina, proantocianinas y antocianinas), polifenoles y minerales (por ejemplo, cinc, calcio y magnesio). También se pueden usar uno o más prebióticos en la composición descrita en la presente memoria. Los prebióticos apropiados incluyen, por ejemplo, oligosacáridos producidos a partir de glucosa, galactosa, xilosa, maltosa, sacarosa, lactosa, almidón, xilano, hemicelulosa, inulina, gomas de tipo acacia o mezclas de estos. Las sustancias activas para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria además incluyen agentes anti-celulitis, agentes bronceadores, agentes de aclaramiento cutáneo, agentes de suavizado cutáneo, 35 agentes de cicatrización cutánea, agentes anti-microbianos y agentes anti-fúngicos.

Las sustancias que absorben radiación ultravioleta (UV), incluyendo los filtros UV, tales como filtros UVA y UVB, también son útiles en las composiciones descritas en la presente memoria. Los filtros UVA y UVB pueden ser solubles en agua o aceite. Los ejemplos de filtros UVA solubles en aceite incluyen triazinas y triazoles. Un ejemplo de filtro UVA soluble en agua para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria es sal de sodio de ácido 2'-bis(1,4-fenileno)-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico. 40

Los filtros UVB solubles en aceite de acuerdo con la presente invención incluyen derivados de 3-bencilidenalcanfor, derivados de ácido 4-aminobenzoico, ésteres de ácido cinámico, ésteres de ácido salicílico, derivados de benzofenona, ésteres de ácido benzalmalónico, ésteres de ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico, dietilhexibutamidotriazona y 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina. Los filtros UVB solubles en agua incluyen, por ejemplo, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sales del mismo, derivados de ácido sulfónico de benzofenonas, y derivados de ácido sulfónico de 3-benciliden alcanfor. 45

Las sustancias activas para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria también incluyen sustancias hidrófilas y lipófilas. Las sustancias activas hidrófilas de proteínas o hidrolizados de proteínas, amino ácidos, polioles (por ejemplo, glicerol, sorbitol, butilen glicol y polietilen glicol), ureas y derivados (por ejemplo, derivados de hidroxialquilurea), alantoína, azúcares y derivados de azúcar, almidón, o extractos de plantas o bacterias (por ejemplo, extractos de aloe vera) también se pueden incluir en las composiciones descritas en la presente memoria. Las sustancias activas lipófilas apropiadas incluyen algunas de las sustancias activas mencionadas anteriormente que incluyen retinol (vitamina A) y derivados y tocoferol (vitamina E) y derivados, y también incluyen ceramidas, aceites esenciales y materiales no saponificables (por ejemplo, tocoferol, sesamina,  $\gamma$ -orizanol, fitosteroles tales como estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol y campesterol, escualenos, ceras o terpenos). 50 55

Las sustancias activas humectantes también se pueden usar en las composiciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos incluyen compuestos basados en esfingoides, glicoesfingolípidos, fosfolípidos, ácidos grasos esenciales, 1,2-diacilglicerol, 4-cromanona, triterpenos pentacíclicos, petrolato, ácido hialurónico y derivados, pentanodiol, pidolatos, serina, xilitol, ácido láctico, lactato de sodio, poliacrilato de glicerilo, ectoína y derivados, 60 quitosano, oligo- y polisacáridos, carbonatos cíclicos, ácido N-lauroilpirrolidonicarboxílico, N- $\alpha$ -benzoil-L-arginina y

derivados esteroideos (por ejemplo, DHEA).

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden ser emulsiones de un líquido o semi-líquido. Las emulsiones se pueden obtener por medio de dispersión de una fase oleosa en una fase acuosa para formar una emulsión de aceite en agua (O/W). Alternativamente, las emulsiones se pueden obtener por medio de dispersión de la fase acuosa en una fase oleosa para formar una emulsión de agua en aceite (W/O). Otros tipos de emulsión apropiada incluyen, por ejemplo, emulsiones de crema y microemulsiones. Los aceites, emulsionantes, y co-emulsionantes para su uso en las composiciones emulsionadas se pueden escoger por parte de los expertos en la técnica.

Los emulsionantes apropiados para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen dipolihiidroxiestearato de poliglicerilo, dipolihiidroxiestearato de PEG-30, copoliol de cetildimeticona, diestearato de glicol, dilaurato de glicol, dilaurato de dietilen glicol, trioleato de sorbitán, oleato de glicol, dilaurato de glicerilo, triestearato de sorbitán, estearato de propilen glicol, laurato de propilen glicol, diestearato de propilen glicol, diestearato de sacarosa, aceite de ricino PEG-3, monoestearato de pentaeritritol, sesquiolato de pentaeritritilo, oleato de glicerilo, estearato de glicerilo, diisoestearato de glicerilo, monooleato de pentaeritritilo, sesquioleato de sorbitán, succinato de diglicerilo e isoestearilo, caprato de glicerilo, glicéridos de palma, colesterol y derivados, lanolina, oleato de glicerilo (que contiene 40 % de monoéster), sesquisoestearato de poliglicerilo, sesquioleato de poliglicerilo-2, cera de abeja de sorbitán PEG-20, oleato de sorbitán, isoestearato de sorbitán, fosfato de trioleílo, estearato de glicerilo y 4 laurato, polisorbato 61, polisorbato 81, polisorbato 65, polisorbato 80, fosfato de tricetearet-4, fosfato de tricetearet-4 y sec sulfonato de alquil C<sub>14-17</sub> sodio, estearato de glicerilo y estearato de PEG-100, polisorbato 85, fosfato de trilaurat-4, aceite de ricino de PEG-35, estearato de sacarosa, fosfato de triolet-8, paret-12 C<sub>12-15</sub>, aceite de ricino hidrogenado PEG-40, esterol de soja PEG-16, polisorbato 80, polisorbato 20, diestearato de metilglucosa y poliglicerilo-3, aceite de ricino PEG-40, cetearil sulfato de sodio, lecitina, fosfato de lauret-4, estearato de propilen glicol SE, aceite de ricino hidrogenado PEG-25, aceite de ricino hidrogenado PEG-54, estearato de glicerilo SE, glicéridos cáprico/caprílico PEG-6, oleato de glicerilo y propilen glicol, lanolato de glicerilo, polisorbato 60, miristato de glicerilo, isoestearato de glicerilo y oleato de poliglicerilo-3, laurato de glicerilo, peroleato de sorbitán y PEG-40, lauret-4, monoestearato de glicerol, éter de glicerilo e isoestearilo, alcohol cetearílico y cetearil sulfato de sodio, copolímero de dodecilglicol PEG-22, estearato de PEG-4 y poliglicerilo-2, isoestearato de pentaeritritilo, diisoestearato de poliglicerilo-3, oleato de sorbitán y aceite de ricino hidrogenado y cera alba y ácido esteárico, dihidroxietil fosfato de sodio y éter de hidroxietilo e isopropilo, sesquiestearato de metilglucosa, dioleato de metilglucosa, oleato de sorbitán y aceite de ricino hidrogenado PEG-2 y ozoquerita y aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado PEG-2, copolímero de dodecilglicol/PEG-45, copolímero de metoxi PEG-22/dodecilglicol, cocoglicéridos hidrogenados, isoestearato de poliglicerilo-4, peroleato de sorbitán y PEG-40, periisoestearato de sorbitán PEG-40, cera de abeja de PEG-8, copoliol de laurilmética, laurato de poliglicerilo-2, fosfato de cloruro de dimonio PG y estearamidopropilo, aceite de ricino hidrogenado PEG-7, citrato de trietilo, citrato de estearato de glicerilo, diestearato de metilglucosa y poliglicerol y fosfato de cetilo, poloxámero 101, cetil fosfato de potasio, isoestearato de glicerilo y diisoestearatos de poliglicerilo-3. Los co-emulsionantes para su uso en las composiciones emulsionadas descritas en la presente memoria incluyen butiloctanol, butildecanol, hexildecanol, hexildecanol, octildecanol, alcohol behenílico, alcohol cetearílico y alcoholes de lanolina.

La fase oleosa de las emulsiones puede incluir ésteres de ácidos alcanocarboxílicos ramificados y/o no ramificados, saturados y/o insaturados, con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de carbono; alcoholes ramificados o no ramificados, saturados y/o insaturados, con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de carbono, entre el grupo de ésteres de ácidos carboxílicos; y alcoholes ramificados y/o no ramificados, saturados y/o insaturados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de carbono. Los aceites de éster a modo de ejemplo incluyen miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laureato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isooctilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, laureato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octilidodecilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, así como también mezclas naturales, sintéticas y semi-sintéticas de dichos ésteres, por ejemplo, aceite de yoyoba. Los componentes de fase oleosa adicionales incluyen hidrocarburos ramificados y no ramificados y ceras de hidrocarburos, aceites de silicona, dialquiléteres, el grupo de alcoholes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, así como también triglicéridos de ácidos grasos, concretamente el éster de triglicerina de ácidos alcanóicos ramificados y/o no ramificados, saturados y/o insaturados. Los triglicéridos de ácido graso pueden incluir, por ejemplo, aceites naturales, sintéticos y semisintéticos tales como aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de palma, aceite de coco y aceite de palmiste.

La fase acuosa de las composiciones emulsionadas puede incluir alcoholes (por ejemplo, etanol o isopropanol), dioles (por ejemplo, 1,2-propanodiol o 2-metil-1,3-propanodiol) o polioles que tienen un número bajo de átomos de carbono, y también éteres de los mismos, incluyendo etanol, isopropanol, propilen glicol, glicerina, etilenglicol, éter monoetilico o monobutílico de etilenglicol, éter monometílico, monoetilico o monobutílico de propilenglicol, éter monometílico o monoetilico de dietilenglicol.

Los productos de higiene personal descritos en la presente memoria se pueden proporcionar en todas las formas de formulación que se encuentran normalmente disponibles para el método de administración seleccionado. Como tal, uno o más materiales cosmética o dermatológicamente aceptables pueden ser de diversa naturaleza dependiendo

del tipo de composición considerada. En algunos ejemplos, los productos de higiene personal se preparan como formulación para administración tópica. Los productos para higiene personal para administración tópica descritos en la presente memoria pueden ser disoluciones acuosas, disoluciones alcohólicas/acuosas, disoluciones oleosas, dispersiones, emulsiones, geles acuosos o anhidros, microcápsulas, micropartículas o dispersiones vesiculares iónicas y no iónicas. Por ejemplo, los productos para higiene personal se pueden formular en forma de pomada, un líquido, una pasta, una crema, una loción, una espuma, un gel, una emulsión, un polvo, un champú, un acondicionador, un agente de aclarado capilar, un tónico capilar, un pulverizador capilar o un tratamiento de cuidado capilar.

Los productos de higiene personal descritos en la presente memoria pueden incluir cremas limpiadoras, protectoras, de tratamiento o de higiene para la cara, manos, pies, arrugas anatómicas principales o corporales (por ejemplo, cremas de día, cremas de noche, cremas para retirada de maquillaje, maquillaje de fondo en forma de crema, o cremas solares), productos de maquillaje, tales como maquillaje de fondo líquido, leches limpiadoras para maquillaje de fondo, leches corporales higiénicas o protectoras, leches para después del baño solar, lociones, geles, o espumas para el cuidado capilar, tales como lociones desinfectantes o limpiadoras, lociones solares, lociones para bronceado artificial, composiciones de baño, composiciones desodorantes que comprenden un agente bactericida, geles para después del afeitado o lociones, cremas para depilación, o composiciones para combatir picaduras de insectos. Las formulaciones para productos de higiene personal descritas en la presente memoria pueden incluir opcionalmente formulaciones sólidas tales como jabones y barras limpiadoras. Estos productos de higiene personal también se pueden formular para administración al cuero cabelludo en forma de disoluciones, cremas, geles, emulsiones, espumas o aerosoles. Los productos de higiene personal pueden formularse además como componente de una matriz polimérica, un agente de cubrimiento cutáneo, un agente de cubrimiento de heridas, un vendaje, una toallita húmeda o una pulverización.

En algunos ejemplos, los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter y las composiciones se pueden incorporar en los productos de higiene personal para proteger la piel de un sujeto frente al daño provocado por la exposición UV (por ejemplo, la luz solar). Los copolímeros y las composiciones aumentan la protección SPF para los productos de higiene personal. En algunos ejemplos, la piel del sujeto se protege frente a la luz solar con un SPF medio de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, o más de 50.

Los geles formados a partir de los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter que se describen en la presente memoria se pueden usar para preparar un anti-transpirante o desodorante. El anti-transpirante pueden contener opcionalmente uno o más de clorhidrato de aluminio, tetraclorohidrato de aluminio-circonio, policlorohidrato de aluminio-circonio complejado con glicina, y aluminio-circonio complejado con cualquiera de triclorohidrato, octaclorohidrato y sesquiclorohidrato. En algunos ejemplos, los geles y el anti-transpirante formulado son transparentes.

Los geles que contienen copolímero de bloque de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria pueden ser esencialmente transparentes. Cuando son transparentes, los geles se pueden combinar con colorantes, y opcionalmente con otros ingredientes, para formar una barra de labios u otros productos cosméticos, sin que el gel interfiera con o manche el aspecto del colorante. Los geles también se pueden usar en otros productos de higiene personal, por ejemplo, productos cosméticos, tales como maquillaje para ojos, barras de labios, maquillaje de fondo, maquillaje para disfraces, así como aceite para bebés, agentes para la retirada de maquillaje, aceites de baño, humectantes cutáneos, productos de protección solar, bálsamos labiales, limpiadores de manos que no contienen agua, pomadas de medicamento, productos de higiene capilar étnica, perfumes, colonias, bases de higiene bucal (por ejemplo, para pasta dentífrica) y supositorios.

Además, los geles de la presente invención se pueden usar en productos domésticos tales como ambientadores, dispositivos para calentar la comida de sobremesa y decorativos (es decir, pueden arder lentamente para conferir calor, por ejemplo, un plato de frotamiento de cabecera), cera/pulimentos para automóvil, ceras, cera para muebles, limpiadores/abrillantadores para metales, limpiadores domésticos, decapantes para pinturas y vehículos para insecticidas.

Las formulaciones para preparar dichos materiales se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 3.615.289 y 3.645.705 describen formulaciones de velas. Las patentes de Estados Unidos Nos. 3.148.125 y 5.538.718 describen formulaciones de barras de labios y otras barras para uso cosmético. Las patentes de Estados Unidos Nos. 4.275.054, 4.937.069, 5.069.897, 5.102.656 y 5.500.209 describen cada una de ellas formulaciones de desodorante y/o anti-transpirante.

Los copolímeros de bloques de poliamida y poliéter descritos en la presente memoria se pueden incorporar en productos comerciales tales como los listados anteriormente, así como en compuestos para el relleno de cables, aditivos de pinturas de alquilo/uretano y jabones/tensioactivos. En estos productos comerciales, el copolímero de bloques puede estar presente a una concentración de un 1 % a un 50 % de la composición, basado en el peso total de la composición. El experto en la técnica puede optimizar la cantidad de copolímero de bloques de la composición para formar productos con la consistencia deseada. En general, cuanto más copolímero de bloques de poliamida y poliéter se usa en la formulación, el producto muestra un carácter de gel más pronunciado, y forma un gel más rígido

o duro.

Se pretende que los ejemplos siguientes ilustren de manera adicional determinados aspectos de los métodos y composiciones descritos en la presente memoria, y no se pretende que limiten el alcance de las reivindicaciones.

**Ejemplos**

**5 Ejemplo 1 Copolímero PAOPA Ramificado**

Se preparó un copolímero de PAOPA ramificado como se describe en la presente memoria introduciendo 42,15 % en peso de PRIPOL 1006, un ácido graso hidrogenado polimerizado (Uniquema Corporation; New Castle, DE); 9,96 % en peso de JEFFAMINE T-403, un poli(alquilenoxi)triol-amina (54,4 % de equivalentes de base) (Huntsman Corporation; The Woodlands, TX); 1,53 % en peso de etilen diamina (22,2 % de equivalentes de base); 46,36 % en peso de JEFFAMINE M-2070, una monoamina de terminación (16,7 % de equivalentes de base) (Huntsman Corporation; The Woodlands, TX); a un reactor equipado con un agitador, una sonda de termopar, entrada de nitrógeno y un condensador. Los contenidos del reactor se calentaron hasta 210-215°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 horas, se enfriaron y se vertieron en un recipiente. El producto fue un sólido flexible, transparente, blanco-agua pura. Los puntos de reblandecimiento de los sólidos se midieron usando el método de anillo y bola. Se midieron el número de amina y el número de ácido por medio de AQCM 069 y AQCM 001, respectivamente. Se midieron los pesos moleculares medios expresados en peso de los polímeros por medio de HPLC frente a patrones de poliestireno. El producto tuvo un número de ácido de 9,14 mg/KOH/g, un número de amina de 3,6 mg/KOH/g, un punto de reblandecimiento de 68°C, y un peso molecular medio expresado en peso de 12.087 Dalton.

**20 Ejemplo 2 Copolímero PAOPEA Ramificado**

Se preparó un copolímero de PAOPEA ramificado de la presente memoria introduciendo 47,97 % en peso de PRIPOL 1006, un ácido graso hidrogenado polimerizado (Uniquema Corporation; New Castle, DE); 1,85 % en peso de glicerina (35,9 % de equivalentes de base); 2,21 % en peso de etilen diamina (43,9 % de equivalentes de base) 47,97 % en peso de JEFFAMINE M-2070, una monoamina de terminación (14,3 % de equivalentes de base) (Huntsman Corporation; The Woodlands, TX) a un reactor equipado con un agitador, una sonda de termopar, entrada de nitrógeno y un condensador. Los contenidos del reactor se calentaron hasta 210-215°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 horas, se enfriaron y se vertieron en un recipiente. El producto fue un sólido flexible, transparente, blanco-agua pura. Los puntos de reblandecimiento de los sólidos se midieron usando el método de anillo y bola. Se midieron el número de amina y el número de ácido por medio de AQCM 069 y AQCM 001, respectivamente. Se midieron los pesos moleculares medios expresados en peso de los polímeros por medio de HPLC frente a patrones de poliestireno. El producto tuvo un número de ácido de 19,5 mg/KOH/g, un número de amina de 0,67 mg/KOH/g, un punto de reblandecimiento de 77°C, y un peso molecular medio expresado en peso de 10.038 Dalton.

**Ejemplo 3 Ensayo de Formación de Gel de los Ejemplos 1 y 2**

Se combinaron los copolímeros ramificados preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 con diversos líquidos polares a una concentración de copolímero de un 10 % en peso. Los líquidos polares incluyeron una mezcla de propilén glicol/agua de 50/50; tripropilén glicol; 1,3-butilén-glicol; metilpropanodiol; propilén glicol; PEG 400 polietilén glicol; FINSOLV TN (Innospec Active Chemicals; Newark, DE); y acetato de etilo y hexilo. Se calentaron las mezclas con agitación hasta aproximadamente 80-100°C para dar lugar a una disolución transparente. Se enfriaron a continuación las mezclas resultantes hasta temperatura ambiente y se determinó la firmeza y la transparencia de la mezcla. Los resultados se muestran en la Tabla C siguiente. En la Tabla C, "gel" significa que la mezcla de ensayo a temperatura ambiente es inmóvil, incluso cuando se agita de forma intensa, y es transparente. "Gelatinoso" significa que la mezcla es móvil al invertir y agitar el recipiente. "Pasta" o "pastosa" hace referencia a mezclas que son blancas, opacas y no tienen la consistencia de gel deseada, no obstante, las mezclas designadas como "pasta" o "pastosas" no fueron fluidas, lo que indica compatibilidad polimérica marginal con el líquido de ensayo. Ambos Ejemplos 1 y 2 fueron capaces de afectar a la reología de líquidos de polaridad relativamente elevada.

**Tabla C**

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Propilenglicol y Agua (50:50)	Soluble	Soluble
TripropilénGlicol	Gel Blando	Gel Blando
1,3 ButilénGlicol	Líquido Turbio	Líquido Turbio

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Metilpropanodiol	Gel Transparente	Gel Transparente
Propilen Glicol	Gel Turbio	Gel Transparente
Polietilen glicol PEG 400	Gel Turbio	Gel Turbio
FINSOLV TN	Gel Transparente	Gel Transparente
Acetato de Etilo y Hexilo	Gelatinoso	Gel Blando

#### Ejemplo 4 Formulación de Loción de Filtro Solar que Incluye el Ejemplo 1

5 Se preparó el copolímero ramificado del Ejemplo 1 en una loción de filtro solar. Se mezclaron agua (53,46 % en peso ) y 2,00 % en peso de AVICEL PC 611, una celulosa microcristalina disponible comercialmente en FMC BioPolymer (Philadelphia, PA) y se calentaron lentamente a 85°C durante 20 minutos para formar la Fase A.

10 Ejemplo (4,00 % en peso); se mezclaron 5,01 % de butilen glicol; 10 % en peso de LEXFEEL 7, un diheptanoato de neopentil glicol comercialmente disponible en Inolex Chemical Company (Philadelphia, PA); 3,00 % en peso de EUSOLEX 9020, un butil metoxidibenzoilmetano disponible comercialmente en EMD Chemical (Gibbstown, NJ); y 2,00 % en peso de SOLASTAY, un etilhexil metoxicrileno disponible comercialmente en The Hallstar Company (Chicago, IL) para formar la Fase B.

15 Se mezclaron Z-COTE HP-1 (9,99 %) una mezcla de óxido de cinc/trietoxicaprilsilano disponible comercialmente en BASF Corporation (Florham Park, NJ) y 8,04 % en peso de DC 200 350 CST, una dimeticona disponible comercialmente en Dow Corning (Midland, MI) durante cinco minutos a velocidad elevada hasta lograr una mezcla homogénea, usando un Homogeneizador de Hamilton Beach (Richmond, Virginia) para formar la Fase C.

20 Se añadió lentamente la Fase C a la Fase B al tiempo que se mantenía una temperatura entre 75°C - 85°C. A continuación se añadieron las fases combinadas a la Fase A hasta lograr uniformidad. Se añadió un crosopolímero de trimetilol hexillactona (2,00 % en peso ), comercialmente disponible como BPD-500W de KOBO Products (South Plainfield, NJ) posteriormente y se homogeneizó la mezcla resultante durante 3 minutos a velocidad elevada. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se mezcló 0,50 % en peso de fenoxietanol (PHENONIP; Clariant, Muttenz, Suiza) para formar una loción de filtro solar.

#### Ejemplo 5 Loción de Filtro Solar que Incluye el Ejemplo 2

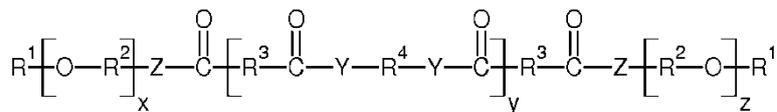
25 Se preparó el copolímero ramificado del Ejemplo 2 en una loción de filtro solar. Se mezclaron agua (53,26 % en peso) y 1,99 % en peso de AVICEL PC 611 y se calentó lentamente a 85°C durante 20 minutos para formar la Fase A. Se mezclaron el Ejemplo 2 (4,00 % en peso ), 4,99 % de butilen glicol, 9,96 en peso de LEXFEEL 7, 3,01 % en peso de EUSOLEX 9020 y 2,24 % en peso de SOLASTAY para formar la Fase B. Se mezclaron Z-COTE HP-1 (9,95 %) y 8,09 % de DC 200 350 CST durante cinco minutos a velocidad elevada, hasta lograr homogeneidad, usando un Homogeneizador de Hamilton Beach para formar la Fase C. Se añadió lentamente la fase C a la fase B al tiempo que se mantenía una temperatura entre 75°C - 85°C. A continuación se añadieron las fases combinadas a la Fase A hasta lograr uniformidad. Se añadió posteriormente BDP-500 W (1,99 % en peso) y se homogeneizó la mezcla resultante durante 3 minutos a velocidad elevada. A continuación se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se mezcló 0,52 % en peso de PHENONIP para formar una loción de filtro solar.

35 Las composiciones, métodos y aparatos de las reivindicaciones adjuntas no se encuentran limitados en el alcance por medio de las composiciones, métodos y artículos específicos descritos en la presente memoria, que se pretenden como ilustraciones de algunos aspectos de las reivindicaciones y se pretende que cualesquiera composiciones, métodos y artículos que sean funcionalmente equivalentes se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones. Se pretende que diversas modificaciones de las composiciones, métodos y artículos, además de las mostradas y descritas en la presente memoria se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, aunque únicamente se describen específicamente determinados materiales de composición representativos y etapas de método en la presente memoria, se pretende que otras combinaciones de los materiales de la composición y etapas del método se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, incluso si no se citan de forma específica. De este modo, se puede mencionar explícitamente una combinación de etapas, elementos, componentes o constituyentes en la presente memoria. No obstante, se incluyen otras combinaciones de etapas, elementos, componentes y constituyentes, aunque no se comenten de forma explícita. Además, cuando se proporciona un intervalo de valores, todos los valores numéricos dentro de ese intervalo se divulgan en la presente memoria. El término "comprender" y las variaciones del mismo usadas en la presente memoria se usan de

forma sinónima con el término "incluir" y las variaciones del mismo, y son abiertos, son términos no limitantes. Aunque los términos "comprender" e "incluir" se han usado en la presente memoria para describir diversas realizaciones, las expresiones "consistir esencialmente en" y "consistir en" se pueden usar en lugar de "comprender" e "incluir", para proporcionar más realizaciones específicas y también se divulgan.

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques de poliamida y poliéter que tiene la fórmula siguiente:



5 en la que  $R^1$  es un radical de hidrocarburo  $C_1-C_8$ ,  $R^2$  es un diradical de hidrocarburo  $C_2-C_4$ ,  $R^3$  es un radical de hidrocarburo  $C_2-C_{52}$ ,  $R^4$  está seleccionado entre diradicales de hidrocarburo  $C_2-C_{12}$  opcionalmente sustituidos con grupos de óxido de alqueno, en los que al menos una parte de los grupos  $R^4$  está sustituida con  $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ , en la que Y es O o NH, Z es O o NH, w es un número entero de 2 a 100; x es un número entero de 2 a 100; y es un número entero de 1 a 10, y z es un número entero de 2 a 100, y en la que al menos una parte de los grupos Y es NH.

10 2. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que en al menos una parte de los grupos  $R^4$  sustituidos con  $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ , Y es O.

3. El copolímero de bloques de la reivindicación 2, en el que al menos una parte de los grupos  $R^4$  es un diradical  $R^3$  sustituido con  $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ .

15 4. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que en al menos una parte de los grupos  $R^4$  sustituidos con  $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ , Y es NH.

5. El copolímero de bloques de la reivindicación 4, en el que al menos una parte de los grupos  $R^4$  es un diradical  $C_6$  sustituido con grupos de óxido de alqueno y  $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ .

6. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que el peso molecular medio expresado en peso es de 5000 a 30.000.

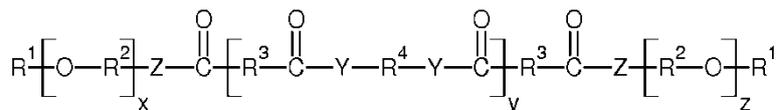
20 7. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que el punto de reblandecimiento es de 60°C a 140°C.

8. Un método de preparación de un copolímero de bloques de poliamida y poliéter, que comprende:

hacer reaccionar un ácido dibásico; una diamina alifática  $C_2-C_{12}$ ; un componente tri-funcional seleccionado entre el grupo que consiste en trioles, triaminas y mezclas de los mismos; y una poli(alquilenoxi) monoamina.

25 9. El método de la reivindicación 8, en el que la cantidad de ácido dibásico en dicha etapa de reacción es de un 40-50 % en peso de los reaccionantes.

10. Una composición formada por medio de mezcla de un líquido polar y un copolímero de bloques de poliamida y poliéter que tiene la fórmula siguiente:



30 en la que  $R^1$  es un radical de hidrocarburo  $C_1-C_8$ ,  $R^2$  es un diradical de hidrocarburo  $C_2-C_4$ ,  $R^3$  es un diradical de hidrocarburo  $C_2-C_{52}$ ,  $R^4$  está seleccionado entre diradicales de hidrocarburo  $C_2-C_{12}$  opcionalmente sustituidos con grupos de óxido de alqueno, en la que al menos una parte de los grupos  $R^4$  está sustituida con  $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-(\text{R}^2-\text{O})_w-\text{R}^1$ , en la que Y es O o NH, Z es O o NH y w es un número entero de 2 a 100; x es un número entero de 2 a 100; y es un número entero de 1 a 10, y z es un número entero de 2 a 100, y en la que al menos una parte de los grupos Y es NH.

35 11. La composición de la reivindicación 10, en la que la composición es un gel a 25°C.

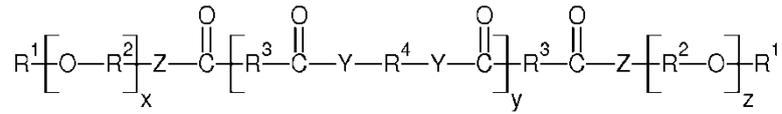
12. Un producto de liberación controlada, que comprende la composición de la reivindicación 10.

13. Un producto para higiene personal, que comprende la composición de la reivindicación 10 y un compuesto cosmética y dermatológicamente activo.

14. El producto para higiene personal de la reivindicación 13, que además comprende un filtro UV.

40 15. Un método de preparación de una composición de gel, que comprende:

mezclar un líquido polar y un copolímero de bloques de poliamida y poliéter que tiene la fórmula siguiente:



5 en la que R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, R<sup>2</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> es un diradical de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>52</sub>, R<sup>4</sup> está seleccionado entre diradicales de hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituidos con grupos de óxido de alquileo, en la que al menos una parte de los grupos R<sup>4</sup> está sustituida con Y-C(=O)-R<sup>3</sup>-C(=O)-Z-(R<sup>2</sup>-O)<sub>w</sub>-R<sup>1</sup>, en la que Y es O o NH, Z es O o NH, w es un número entero de 2 a 100; x es un número entero de 2 a 100; y es un número entero de 1 a 10, y z es un número entero de 2 a 100, y en la que al menos una parte de los grupos Y es NH, a una temperatura de 80°C a 140°C hasta que el polímero se haya disuelto por completo en el medio líquido; y

permitir que la mezcla se enfríe a temperatura ambiente para producir un gel.

10