

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 743**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2018** **PCT/US2018/044657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019** **WO19028053**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2018** **E 18842411 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 3661993**

54 Título: **Derivados de poliéteres, usos y métodos para fabricarlos**

30 Prioridad:

31.07.2017 US 201762539319 P

16.01.2018 US 201862617924 P

24.04.2018 US 201862662177 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2024

73 Titular/es:

P2 SCIENCE, INC. (100.0%)

4 Research Drive

Woodbridge, CT 06525, US

72 Inventor/es:

FOLEY, PATRICK;

YANG, YONGHUA y

SALAM, TANIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 988 743 T3

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

DESCRIPCIÓN

Derivados de poliéteres, usos y métodos para fabricarlos

Campo

La invención contempla ciertos poliéteres, derivados de poliéteres, y métodos para fabricarlos y usarlos. Los materiales de partida pueden ser, por ejemplo, citrionelol, prenol, isocitrionelol e isoprenol.

Antecedentes

Los polímeros líquidos tienen una utilidad importante en aplicaciones cosméticas y del cuidado personal y desempeñan papeles críticos en pantallas visuales, reología, tribología y administración de fármacos. Por ejemplo, se pueden usar como lubricantes, emolientes o como barreras protectoras para la cicatrización de la piel y la protección contra la radiación UV. Idealmente, estos materiales pueden producirse de una manera fácil, derivatizarse fácilmente para modificar la función, e incluso más preferiblemente fabricarse a partir de materias primas seguras y sostenibles. El documento WO2016/033437A2 divulga nuevos compuestos polímeros, particularmente poliéteres, poliaminas y polioéteres usados como lubricantes, emolientes, humectantes y tensioactivos.

El citrionelol, el prenol y el isoprenol son todas moléculas de origen natural que también están disponibles comercialmente a gran escala. Sin embargo, estas moléculas poseen una combinación infratutilizada de funcionalidades que les permiten polimerizar y funcionalizarse: un grupo isobutílenico y un alcohol.

Este tipo de química se ha despreciado principalmente en la química de polímeros. Una razón para esto podría deberse al hecho de que la polimerización es una reacción de equilibrio y a que no siempre han estado disponibles alcoholes isobutílenicos fácilmente abundantes. En los últimos años, sin embargo, la producción de citrionelol ha ido aumentando rápidamente, y una de las rutas de producción más grandes también usa prenol e isoprenol como compuestos intermedios, aumentando de este modo en gran medida la disponibilidad. Nagai, K. (Bulletin of the Chemical Society of Japan; vol 49; 1975; 265-269) analiza métodos para obtener éteres de citrionelol pero no polímeros más grandes.

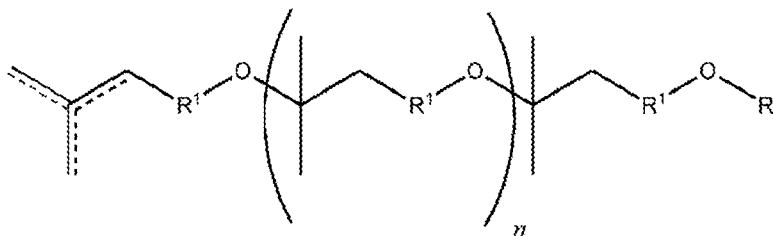
Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la naturaleza de equilibrio de la reacción de polimerización puede hacer potencialmente difícil producir los éteres deseados a gran escala. Existe la necesidad de estrategias y métodos de producción que permitan la fabricación eficaz de estos compuestos.

Breve resumen

En un sorprendente avance en la ciencia de los polímeros, los documentos PCT/US2015/047397 (equivalente del documento US2017/0283553) y PCT/US2015/016371 (equivalente del documento US2017/0057940), han enseñado cómo usar estas funcionalidades para fabricar nuevas composiciones de materia de poliéteres. Estos poliéteres representan un avance en la tecnología de polímeros líquidos y llevan con ellos muchos beneficios deseables para campos comerciales de aplicación.

La presente divulgación contempla construir sobre las propias solicitudes de patente mencionadas anteriormente de los solicitantes invocando nuevas estrategias de derivatización y métodos de producción. En otro aspecto adicional, esta divulgación enseña métodos para la liberación controlada de los monómeros contenidos dentro de estos polímeros tipo poliéter para su uso en, por ejemplo, el control de fragancias y plagas.

Generalmente, la presente divulgación proporciona un compuesto según la Fórmula I



o una sal del mismo, en donde,

R¹ es alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₁₂ o arilo);

R² es alquilo C₁₋₂₀ (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C₁₋₆), o alquilo C₁₋₁₂), arilo (por ejemplo, fenilo), arilalquilo C₁₋₂ (por ejemplo, bencilo), ésteres de alquilo opcionalmente insaturados (por ejemplo, C(O)-alquilo C₁₋₂₀), o ésteres de arilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, C(O)-arilo);

n es un número entero entre 0 y 20.

En aspectos adicionales, la presente divulgación proporciona métodos de fabricación de dichos compuestos y métodos de uso de dichos compuestos.

Breve descripción de las figuras

5 La Figura 1 proporciona una representación genérica de monoéteres y poliéteres de citronelol y del monómero citronelol.

La Figura 2 proporciona una representación genérica de isómeros de monoéteres y poliéteres de citronelol y del monómero isómero de citronelol.

La Figura 3 proporciona una representación genérica de monoéteres y poliéteres de prenol y del monómero prenol.

10 La Figura 4 proporciona una representación genérica de monoéteres y poliéteres de isoprenol y del monómero isoprenol.

La Figura 5 proporciona una descripción de monómeros, monoéteres y poliéteres de tipo citronelol derivatizados en la posición hidroxilo para añadir o modificar la funcionalidad.

La Figura 6 proporciona una descripción de monómeros, monoéteres y poliéteres de tipo renol derivatizados en la posición hidroxilo para añadir o modificar la funcionalidad.

15 Descripción detallada

Sin desear ligarse a teoría alguna, los grupos isobutilénicos pueden formar éteres con alcoholes a través de un mecanismo catalizado por ácidos. Esta química se ha usado en otros casos para preparar enlaces éter en síntesis orgánica.

20 La naturaleza de equilibrio de esta reacción puede hacer potencialmente difícil producir estos éteres a gran escala. Sin embargo, los inventores han descubierto que, con el reciclaje de los monómeros, la selección adecuada del catalizador y condiciones de reacción altamente concentradas, estas moléculas pueden alcanzar grados suficientes de polimerización para usarse en varias aplicaciones diferentes. Además, estos polímeros de bajo peso molecular pueden derivatizarse adicionalmente para alcanzar pesos moleculares mucho más altos y para lograr una nueva funcionalidad.

25 Algunos de los monómeros, dímeros, trímeros y oligómeros superiores de los polímeros de tipo citronelol y de tipo prenol se muestran en las Figuras 1-4. Para los fines de esta invención, el término "citronelol" pretende incluir ambos isómeros en la posición olefínica. De manera similar, cuando se usa el término "prenol", se entiende que incluye también isómeros de isoprenol. En un aspecto, la invención contempla mezclas de prenol y poliéteres de citronelol.

30 Aunque se han descrito ciertos métodos para preparar estos éteres en el documento PCT/US2015/047397 (US2017/0283553), los solicitantes han descubierto ahora que estos poliéteres se pueden fabricar con grados de polimerización incluso mayores en un período de tiempo más corto usando un catalizador ácido unido a una resina, tal como Amberlyst®, en condiciones puras, sin disolvente. En un aspecto, estas polimerizaciones se pueden realizar a o por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente a temperatura ligeramente elevada, entre 30 y 110 °C, o incluso más preferiblemente entre 40 y 90 °C (por ejemplo, aproximadamente 50 °C). Además, 35 en otro aspecto más, estas polimerizaciones pueden tener lugar en reactores discontinuos, reactores semicontinuos, o incluso más preferiblemente en reactores continuos de tipo lecho empaquetado del tipo descrito en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos 62/384.939 y en el documento PCT/US2017/50808.

40 Los solicitantes han encontrado inesperadamente que existen ventajas únicas en usar una polimerización continua sin disolvente en lugar del procesamiento discontinuo tradicional. Además de tiempos de reacción significativamente acortados (por ejemplo, segundos para flujo continuo frente a días para conversiones similares en discontinuo), en ciertos casos el uso de una polimerización continua y sin disolvente dio como resultado una habilitación eficiente de la química que no era observable en condiciones discontinuas. Por ejemplo, en el caso de la polimerización de isoprenol, las condiciones discontinuas dieron como resultado mezclas complicadas con poca formación aparente de polímero, mientras que en condiciones de reactor continuo se obtuvieron buenos rendimientos del polímero de homo-isoprenol deseado como producto predominante en tiempos de reacción cortos. 45

Sin ligarse a ninguna teoría, la formación de los poliéteres puede producirse en equilibrio en condiciones ácidas. Por lo tanto, es desfavorable que estos materiales se expongan a condiciones ácidas durante la posterior derivatización, pues podría tener lugar despolimerización.

50 Los solicitantes han descubierto ahora, sin embargo, que puede conseguirse transesterificación en condiciones básicas para generar una amplia gama de composiciones de materia nuevas y útiles. Además, la eterificación alcalina de tipo Williamson también se puede lograr con organohaluros. Las funcionalidades que pueden producirse a partir de estos enfoques podrían modificar la hidrofiliia, la hidrofobia y/o la viscosidad de estos poliéteres. Además, también se pueden introducir nuevas funciones tales como protección contra la radiación UV, antioxidante, antienviejecimiento,

aclaramiento de la piel, antimicrobiana y/u otras actividades bioactivas. En las Figuras 5 y 6 se muestran representaciones representativas de estas modificaciones.

Además, los solicitantes han descubierto que la esterificación de estos polímeros puede llevarse a cabo con anhídridos, de forma continua, con o sin catalizador presente, con la simple adición de calor. Tradicionalmente, las esterificaciones se han realizado en presencia de un catalizador tal como DMAP o un ácido en un disolvente, a menudo en discontinuo. Pero debido a la naturaleza líquida de estos polímeros y a su baja volatilidad, estos polímeros pueden derivatizarse continuamente, sin ningún disolvente o catalizador presente.

A modo de ejemplo, se puede añadir anhídrido acético directamente a una mezcla de estos polímeros y la mezcla se puede pasar continuamente a través de un tubo o tubería calentado a temperatura elevada, y la conversión en el producto deseado se puede realizar fácilmente sin la adición de ningún catalizador o disolvente. Además, la separación totalmente continua de cualquier subproducto de anhídrido acético o ácido acético residual se puede realizar a presión reducida o a temperatura elevada, y la separación de cualquier traza de ácido o color también se puede eliminar continuamente con un medio de intercambio aniónico o carbón activado, respectivamente.

Los beneficios únicos de los compuestos descritos en la presente memoria derivan de una o más de las siguientes características: los compuestos son polímeros de cadena corta; los compuestos se fabrican usando una reacción de polimerización reversible; los polímeros son biodegradables y biocompatibles; y los polímeros pueden fabricarse usando ingredientes completamente naturales. Estos son beneficios importantes en muchas de las aplicaciones comerciales en las que se pueden usar estos compuestos. Los compuestos divulgados en la presente memoria son adecuados como reemplazamiento o sustitutos de tensioactivos, polímeros y siliconas en una variedad de productos comerciales, tales como en composiciones cosméticas y farmacéuticas, y como adyuvantes en formulaciones para el cuidado de cultivos, y como lubricantes o disolventes en aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo, fracturación y campos petrolíferos. Los compuestos divulgados en la presente memoria ofrecen características físicas mejoradas, tales como el aspecto, el olor, la viscosidad, el índice de refracción y/o la tensión superficial. La naturaleza de estos compuestos como polímeros cortos de peso molecular moderado (por ejemplo, menos de 20.000 Daltons, o menos de 15.000 Daltons, o menos de 10.000 Daltons, o 100-10.000 Daltons, o 100-5.000 Daltons, o 100-3.000 Daltons, o 100-1.500 Daltons).

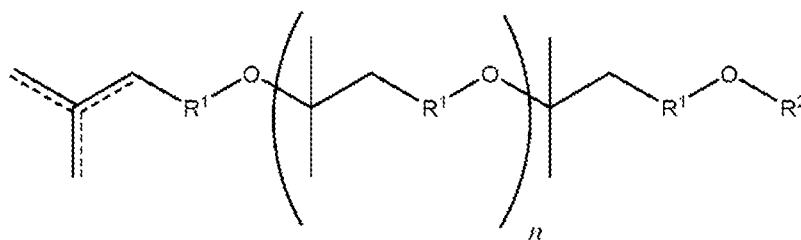
En algunas realizaciones de la presente divulgación, los compuestos divulgados en el presente documento son útiles: para la retención de fragancias, la fijación de fragancias o como vehículos de fragancias; como agentes para contrarrestar el mal olor; en pinturas y revestimientos; como adyuvantes para el control de cultivos; como ingredientes cosmético (por ejemplo, como sustitutos de silicona o sustitutos de aceites blancos); en esmaltes de uñas; en tintas de escritura o impresión; como resinas o sustitutos de resinas; como repelentes de insectos (por ejemplo, repelentes de mosquitos); y en formulaciones de bloquear solar.

La reversibilidad de la polimerización de los compuestos reivindicados deriva de la naturaleza de estos polímeros, que tienen átomos de oxígeno adyacentes y átomos de carbono terciarios. Como resultado, en condiciones que promoverán la escisión del enlace O-C, el carbocatión terciario resultante es inusualmente estable. Esto conduce a una abstracción fácil de un átomo de hidrógeno adyacente para regenerar los grupos funcionales alcohol y alqueno de los materiales de partida. Dicha despolimerización puede promoverse mediante condiciones ligeramente ácidas (por ejemplo, con ácidos de Lewis o ácidos de Bronsted) o mediante condiciones térmicas o mediante condiciones enzimáticas (como mediante enzimas encontradas en bacterias de origen natural).

Esta propiedad de despolimerización da como resultado biodegradación. Esta propiedad también permite la formación de composiciones que comprenden los compuestos en donde la despolimerización de los polímeros puede controlarse para permitir la liberación lenta de los constituyentes monómeros (por ejemplo, citrionelol) del polímero o de constituyentes poliméricos acortados (por ejemplo, la liberación de dímeros de citrionelol por despolimerización de un polímero más grande). La presente divulgación abarca composiciones sólidas y/o líquidas que comprenden los polímeros según la Fórmula I (o cualquiera de 1.1-1.43) o la Fórmula II (o cualquiera de 2.1-2.27), en donde la formulación proporciona una despolimerización lenta y controlada de los polímeros y la difusión de los monómeros resultantes y/u oligómeros acortados de modo que puedan liberarse de la composición (por ejemplo, por vaporización en la superficie de la composición). Tales formulaciones pueden estar compuestas por ingredientes que aceleran tal despolimerización (tales como ácidos de Lewis o ácidos de Bronsted, o enzimas) o tales composiciones pueden estar asociadas con un dispositivo que comprende un elemento de calentamiento eléctrico para promover la despolimerización térmica. Los monómeros y/u oligómeros acortados producidos de esta manera (por ejemplo, citrionelol o dímeros o trímeros de citrionelol) son beneficiosos en sí mismos por cualquier número de razones, por ejemplo, como fragancias, repelentes de insectos, antioxidantes, antimicrobianos, o como ingredientes farmacéuticos activos (por ejemplo, cuando la composición es una composición farmacéutica).

Los compuestos descritos en la presente memoria son particularmente adecuados para el reemplazo de siliconas, aceites minerales y/o parafinas, en composiciones cosméticas, tales como correctores, imprimaciones y/o hidratantes.

En un primer aspecto, la divulgación proporciona un compuesto éter según la Fórmula I (Compuesto 1), por ejemplo, citrionelol y éteres y poliéteres de prenol:



o una sal del mismo, en donde,

R¹ es alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₁₂ o arilo);

- 5 R² es H, alquilo C₁-C₂₀ (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C₁₋₆) o alquilo C₁₋₁₂), arilo (por ejemplo, fenilo), arilo-alquilo C₁₋₂ (por ejemplo, bencilo), ésteres de alquilo opcionalmente insaturados (por ejemplo, C(O)-alquilo C₁₋₂₀), o ésteres de arilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, C(O)-arilo);

n es un número entero comprendido entre 0 y 20. Se entiende que  representa un doble enlace opcional (es decir, un enlace sencillo o doble), y por tanto que el grupo terminal,



10 puede tener uno cualquiera de los tres enlaces opcionales indicados presentes (es decir, un doble enlace) o todos los enlaces opcionales ausentes (es decir, todos los enlaces sencillos).

La divulgación proporciona cualquiera de los siguientes:

- 15 1.1 Compuesto 1, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal opcionalmente sustituido o alquilo C₁-C₁₂ ramificado opcionalmente sustituido.
- 1.2 Compuesto 1, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal no sustituido o alquilo C₃-C₁₂ ramificado no sustituido.
- 1.3 Compuesto 1, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal no sustituido.
- 1.4 Compuesto 1, en donde R¹ es alquilo C₃-C₁₂ ramificado no sustituido.
- 1.5 Compuesto 1, en donde R¹ es CH₂.
- 20 1.6 Compuesto 1, en donde R¹ es alquilo C₆ no sustituido, ramificado o lineal.
- 1.7 Compuesto 1, en donde R¹ es CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂.
- 1.8 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es H.
- 1.9 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es alquilo (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, C₁₋₆), o C₁₋₁₂).
- 25 1.10 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo o n-decilo.
- 1.11 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es aril-alquilo C₁₋₂ (por ejemplo, bencilo o fenetilo).
- 1.12 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es arilo (por ejemplo, fenilo).
- 30 1.13 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es un éster alquílico opcionalmente insaturado (por ejemplo, C(O)-alquilo C₁₋₂₀ o C(O)-alquilo C₁₋₆).
- 1.14 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es C(O)-alquilo C₁₋₆, opcionalmente en donde R² es C(O)-alquilo C₁₋₅, C(O)-alquilo C₁₋₄, C(O)-alquilo C₁₋₃ o C(O)-alquilo C₁₋₂.
- 1.15 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es C(O)-alquilo C₁₋₆ y dicho alquilo C₁₋₆ se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo.
- 35 1.16 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R² es alquilo C(O)-C₇₋₂₀ opcionalmente insaturado, opcionalmente en donde R² es alquilo C(O)-C₁₀₋₂₀ opcionalmente insaturado, C(O)-alquilo C₁₂₋₂₀, C(O)-alquilo C₁₄₋₂₀ o C(O)-alquilo C₁₆₋₁₈, o alquilo C(O)-C₁₇.

1.17 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R^2 es C(O)-alquilo C_{7-20} monoinsaturado, opcionalmente en donde R^2 es alquilo C(O)- C_{10-20} monoinsaturado, C(O)-alquilo C_{12-20} , C(O)-alquilo C_{14-20} o C(O)-alquilo C_{16-18} , o C(O)-alquilo C_{17} (por ejemplo, oleailo).

5 1.18 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R^2 es C(O)-alquilo C_{7-20} saturado, opcionalmente en donde R^2 es C(O)-alquilo C_{10-20} saturado, C(O)-alquilo C_{12-20} , C(O)-alquilo C_{14-20} o C(O)-alquilo C_{16-18} , o C(O)-alquilo C_{17} .

1.19 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.18, en donde el sustituyente R^2 es una cadena de acilo graso.

1.20 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.7, en donde R^2 es un éster de arilo (por ejemplo, C(O)-arilo), por ejemplo, benzoilo.

10 1.21 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.18, en donde el sustituyente R^2 comprende además un resto catiónico o aniónico (por ejemplo, en donde R^2 es alquilo, arilo, éster de alquilo o éster de arilo en donde dicho alquilo o arilo está sustituido con un resto catiónico (por ejemplo, amonio cuaternario) o aniónico (por ejemplo, ácido carboxílico o ácido sulfónico).

1.22 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1-1.18, en donde R^2 es un resto poliéter, por ejemplo, en donde el sustituyente R^2 comprende una cadena de polietilenglicol.

15 1.23 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde n es 1.

1.24 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde n es mayor que 1 (por ejemplo, entre 2 y 20).

1.25 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde n es 2.

1.26 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

1.27 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde n es 2 o 3.

20 1.28 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde R^1 es $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$, n es 1-3 (por ejemplo 1-2) y R^2 es un éster de alquilo opcionalmente insaturado (por ejemplo, C(O)-alquilo C_{1-20} , o C(O)-alquilo C_{1-6}).

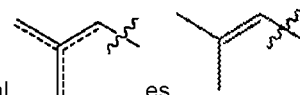
1.29 Compuesto 1.28, en donde R^2 es C(O)-alquilo C_{1-6} y dicho alquilo C_{1-6} se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo.

25 1.30 Compuesto 1.28, en donde R^2 es alquilo C(O)- C_{7-20} monoinsaturado, opcionalmente en donde R^2 es alquilo C(O)- C_{10-20} monoinsaturado, C(O)-alquilo C_{12-20} , C(O)-alquilo C_{14-20} o C(O)-alquilo C_{16-18} , o C(O)-alquilo C_{17} (por ejemplo, oleailo).

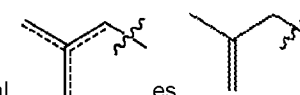
1.31 Compuesto 1, o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde R^2 es un resto antienviejecimiento, un resto absorbente de radiación UV, un resto antioxidante, un resto hidrófobo (lipófilo) o un resto hidrófilo, como se describe en el presente documento.

30 1.32 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde R^2 no es H, por ejemplo, R^2 es alquilo (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C_{1-6}) o alquilo C_{1-12}), arilo (por ejemplo, fenilo), alquilo C_{1-2} -arilo (por ejemplo, bencilo), ésteres alquílicos (por ejemplo, C(O)-alquilo C_{1-20}) opcionalmente insaturados o ésteres de arilo (por ejemplo, C(O)-arilo), y realizaciones adicionales de R^2 como se ha descrito anteriormente.

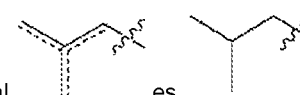
1.33 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el grupo terminal



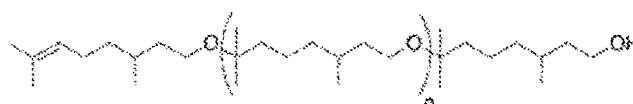
35 1.34 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el grupo terminal



1.35 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el grupo terminal

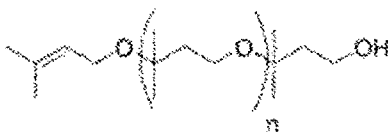


1.36 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



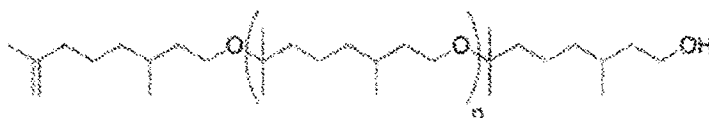
donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

1.37 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



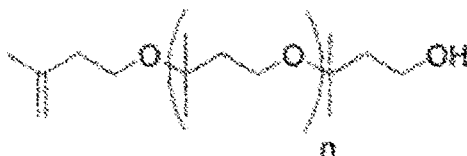
donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

5 1.38 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



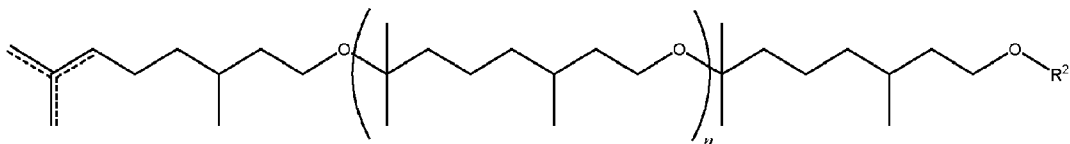
donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

1.39 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es



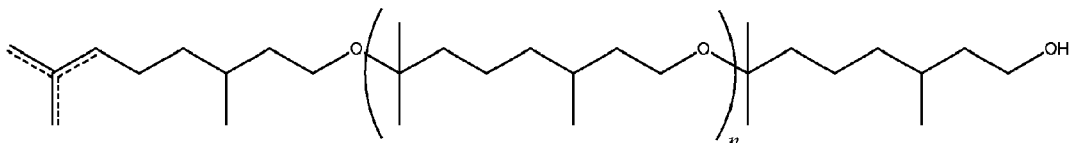
10 donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

1.40 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



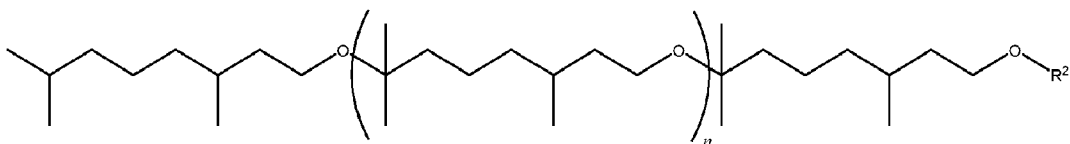
donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3), y en donde R² es como se define en cualquier realización anterior.

1.41 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



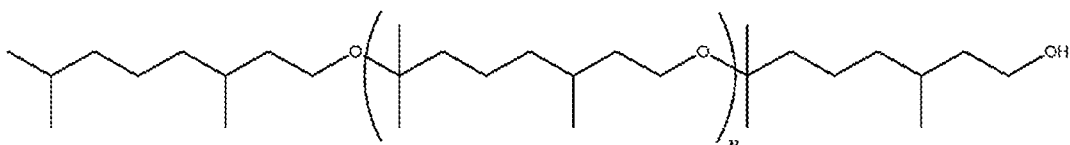
15 donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

1.42 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



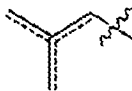
donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3), y en donde R² es como se define en cualquier realización anterior.

20 1.43 Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el compuesto de fórmula I es:



donde n: 0-20 (por ejemplo, 1-3).

Como se indica en los párrafos anteriores, el grupo terminal del Compuesto de Fórmula I es un grupo alquilo opcionalmente insaturado que tiene la estructura:



- 5 Este grupo puede ser, por tanto, un grupo isobutilo, un grupo 1-isobutenilo o un grupo 2-isobutenilo. En algunas realizaciones, este grupo es el grupo isobutilo completamente saturado. En tales realizaciones, la naturaleza saturada de este grupo es particularmente ventajosa porque proporciona estabilidad química, inercia y biocompatibilidad acrecentadas, ya que los alquenos, especialmente los alquenos terminales, pueden ser propensos a la oxidación y/o a la bioconjugación con aire.
- 10 En un segundo aspecto, la presente divulgación proporciona una composición (Composición 1), composición que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o cualquiera de sus sales, o cualquiera de sus mezclas, en combinación con al menos un disolvente, vehículo o excipiente adecuado. En realizaciones adicionales del segundo aspecto, la presente divulgación proporciona las siguientes composiciones:
- 15 1.1 Una composición de fragancia del Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o del Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o del Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 20 1.2 Una composición de perfume que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.3 Una composición de jabón que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 25 1.4 Una composición repelente de insectos que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos, por ejemplo, una composición repelente de mosquitos.
- 1.5 Una composición insecticida que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 30 1.6 Una composición detergente que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 35 1.7 Una composición de agente de limpieza doméstica que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.8 Una composición ambientadora que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 40 1.9 Una composición de pulverización de espacios interiores que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.10 Una composición para almohadillas perfumadas que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 45 1.11 Una composición para velas que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.12 Composición 1.11, en donde la composición comprende además una base de cera de parafina y/o de abejas.
- 50 1.13 Composición 1.12, en donde la composición consiste en el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los

mismos, o cualquier mezcla de los mismos, disperso dentro de la base de cera de parafina y/o de abejas, con una mecha adecuada embebida en la misma.

- 5 1.14 Una composición cosmética que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.15 Una composición de agua de baño que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 10 1.16 Una composición de loción para antes y después del afeitado que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.17 Una composición de talco en polvo que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 15 1.18 Una composición de producto para el cuidado del cabello que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 20 1.19 Una composición desodorante corporal que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.20 Una composición antitranspirante que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 25 1.21 Una composición de champú que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 1.22 Una composición de arena para mascotas que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 30 1.23 Una composición para el cuidado de la piel aplicada por vía tópica que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos, opcionalmente en donde la aplicación para el cuidado de la piel se puede seleccionar de agentes acondicionadores de la piel; agentes potenciadores de la penetración en la piel; protectores de la piel; agentes calmantes de la piel; agentes de curación de la piel; agentes de dispersión o absorbentes de la luz ultravioleta; secuestrantes; agentes antiacné; antiandrógenos; agentes depilatorios; agentes queratolíticos/agentes de descamación/exfoliantes tales como ácido salicílico; hidratantes de pantenol tales como D-pantenol; agentes hidratantes solubles o coloidalmente solubles tales como ácido hialurónico y poliacrilatos de sodio injertados con almidón; y filtros solares.
- 35 1.24 Composición 1.23, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un protector de la piel.
- 40 1.25 Composición 1.23, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un agente calmante de la piel.
- 1.26 Composición 1.23, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un filtro solar.
- 1.27 Una pintura o composición de revestimiento que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 45 1.28 Una composición lubricante que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.
- 50 1.29 Una composición para plásticos que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

1.30 Una composición antiespumante que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

5 1.31 Una composición para fluidos hidráulicos que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

1.32 Una composición antimicrobiana que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

10 1.33 Una formulación para el cuidado de cultivos que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, por ejemplo, en donde dicho compuesto es un adyuvante en la formulación para el cuidado de cultivos.

15 1.34 Una formulación para la recuperación mejorada del petróleo, fracturación y/u otras aplicaciones en campos petrolíferos que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, por ejemplo, en donde dicho compuesto es un lubricante o disolvente en dicha formulación.

20 1.35 Un producto que comprende cualquier composición anterior, en donde dicha composición se almacena o aloja en un receptáculo que comprende un elemento de calentamiento eléctrico, en donde la actuación del elemento de calentamiento da como resultado el calentamiento de la composición, la descomposición térmica del Compuesto y la liberación de sustancias volátiles.

1.36 Una fragancia de composición de perfume que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos, en donde dicho compuesto se usa como un agente de retención de fragancia, un fijador de fragancias o un vehículo de fragancias.

25 1.37 Una composición cosmética que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos, en donde dicho compuesto se usa como un sustituto de la silicona y/o como un sustituto del aceite blanco.

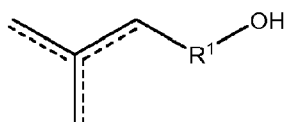
30 1.38 Una composición para esmaltes de uñas que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos o cualquier mezcla de los mismos.

1.39 Una composición para tintas de escritura o de impresión que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

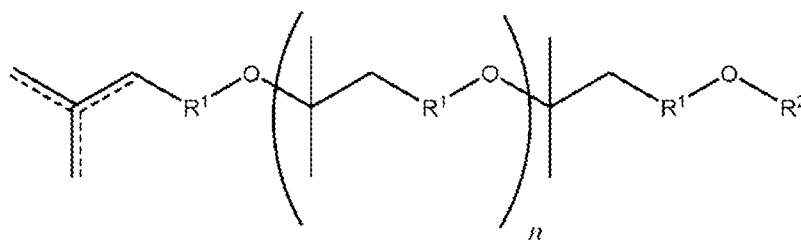
35 1.40 Una composición adhesiva que comprende el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, o el Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, o el Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos, en mezcla con una o más resinas naturales o sintéticas.

40 En otra realización, la presente divulgación proporciona el Compuesto 1, o cualquiera de 1.1-1.43, o el Compuesto 2, o cualquiera de 2.1-2.27, o el Compuesto 3, o cualquiera de 3.1-3.15, para su uso en la Composición 1, o cualquiera de 1.1-1.40.

En un tercer aspecto, la divulgación proporciona un método para preparar el Compuesto 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde R^2 es H, o una sal del mismo (Método 1), en donde el método comprende las etapas de (1) introducir en un reactor un compuesto de Fórmula A:



45 en donde, R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo); y (2) exponer dicho compuesto a una resina de intercambio iónico sólida, provocando de este modo la polimerización del compuesto de Fórmula A para producir un Compuesto 1 según la Fórmula I:



en donde, R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo); y en donde R^2 es H y n un número entero entre 0 y 20; y (3) aislar y/o purificar (por ejemplo, por destilación) el Compuesto 1, por ejemplo, un grupo de Compuestos 1 relacionados en donde n varía dentro de un intervalo, por ejemplo, en donde n es de 0-5, o de 5-10, o de 10-15, o de 15-20, o en donde n tiene cualquier valor particular dentro del intervalo de números enteros de 0-20.

En realizaciones adicionales del tercer aspecto, la divulgación proporciona lo siguiente:

1.1 Método 1, en donde la polimerización se produce sobre la resina de intercambio iónico a temperatura elevada (por ejemplo, entre 30 y 120 °C).

1.2 Método 1.1, en donde la polimerización se produce sobre la resina de intercambio iónico entre 40 y 90 °C.

1.3 Método 1.2, en donde la polimerización se produce sobre la resina de intercambio iónico a aproximadamente 50 °C.

1.4 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.4, en donde la resina de intercambio sólido es un catalizador ácido unido a una resina, por ejemplo, una resina funcionalizada con restos de ácido carboxílico o ácido sulfónico.

1.5 El método de cualquiera de los métodos anteriores, en donde la polimerización se produce en un reactor discontinuo.

1.6 El método de cualquiera de los métodos anteriores, en donde la polimerización se produce en un reactor continuo de lecho empaquetado.

1.7 El método de cualquiera de los métodos anteriores, en donde los monómeros de Fórmula A se polimerizan mediante catálisis ácida, seguido de destilación y reciclaje de cualquier monómero no polimerizado.

1.8 El método de cualquiera de los métodos anteriores, en donde el catalizador ácido unido a una resina se selecciona de ácido propanosulfónico de Silicycle, montmorillonita o Amberlyst® (por ejemplo, resinas macrorreticulares o celulares o sílice unida covalentemente a grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico).

1.9 El método de 1.7, en donde el catalizador es Amberlyst®.

1.10 El método de cualquiera de los métodos anteriores, en donde el Compuesto 1 se purifica por destilación fraccionada.

1.11 El método de cualquier método anterior, en donde el Compuesto 1 es un compuesto 1.8, o cualquier realización del mismo.

1.12 El método de cualquiera de los métodos anteriores, que comprende además la etapa de hacer reaccionar el Compuesto 1 de Fórmula I, en donde R^2 es H, con un reactivo adecuado para convertir R^2 en un resto éster de alquilo o éster de arilo (por ejemplo, para producir cualquiera de los Compuestos 1.13-1.20, o realizaciones de los mismos), por ejemplo, en donde R^2 de dicho éster de alquilo es metilo y la reacción usa ceteno como reactivo adecuado, o en donde R^2 de dicho éster de alquilo es metilo y la reacción utiliza anhídrido acético como reactivo adecuado, opcionalmente en ausencia de base o catalizador, y opcionalmente en condiciones continuas.

1.13 Procedimiento 1.12, en donde la esterificación es una transesterificación alcalina usando un éster funcionalizado.

1.14 Método 1, o cualquiera de 1.1-1.11, que comprende además la etapa de hacer reaccionar el Compuesto 1 de Fórmula 1, en donde R^2 es H, con un reactivo adecuado para formar un Compuesto 2 de Fórmula II.

1.15 Método 1.14, en donde la esterificación es una transesterificación alcalina usando un diéster funcionalizado.

1.16 Método 1, o cualquiera de 1.1-1.11, que comprende además la etapa de hacer reaccionar el Compuesto 1 de Fórmula 1, en donde R^2 es H, con un reactivo adecuado para convertir R^2 en un resto de alquil éter o aril éter (por ejemplo, para producir cualquiera de los Compuestos 1.9-1.12, o realizaciones de los mismos).

1.17 Método 1.16, en donde la eterificación es una reacción de eterificación de tipo Williamson que usa un haluro de alquilo adecuado y una base.

1.18 Cualquier método anterior, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal opcionalmente sustituido o alquilo C_1 - C_{12} ramificado opcionalmente sustituido.

5 1.19 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal no sustituido o alquilo C_3 - C_{12} ramificado.

1.20 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal no sustituido.

1.21 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es alquilo C_3 - C_{12} ramificado no sustituido.

1.22 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es CH_2 .

1.23 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es alquilo C_6 ramificado o lineal no sustituido.

10 1.24 Método 1 o cualquiera de 1.1-1.17, en donde R^1 es $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$.

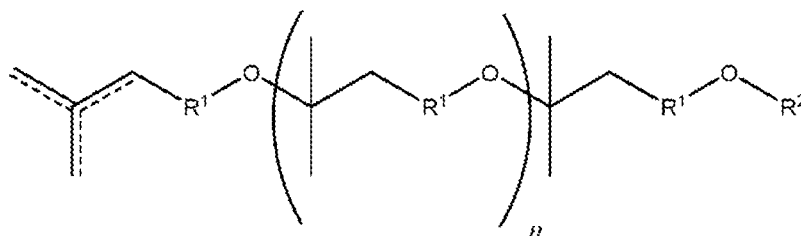
1.25 Método 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el método también produce un Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, o una sal de los mismos.

15 1.26 Método 1 o cualquiera de 1.1 y siguientes, en donde el método comprende además la etapa de reducir el grupo 1-isobutenilo o 2-isobutenilo terminal de un compuesto de Fórmula I para producir un compuesto de Fórmula I que tiene un grupo isobutilo terminal.

20 1.27 Método 1.26, en donde dicha reducción comprende hidrogenación sobre un catalizador de metal de transición (por ejemplo, platino, paladio, rodio, rutenio o níquel), opcionalmente a presión (por ejemplo, 0,10-6,89 Mpa (15-1000 psi), o 0,21-3,44 (30-500 psi), 0,35-3,44 MPa (50-500 psi), 0,69-3,44 MPa (100-500 psi), 1,38-3,44 MPa (200-500 psi), 1,73-3,44 MPa (250-500 psi), 2,07-3,44 MPa (300-500 psi), 2,42-3,11 MPa (350-450 psi), o aproximadamente 2,76 MPa (400 psi)).

1.28 Método 1.27, en donde la reducción comprende un disolvente alcohólico (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, s-butanol, t-butanol, o una mezcla de los mismos).

En un aspecto particular del Método 1 o cualquiera de 1.1-1.28, según sea apropiado, la presente divulgación proporciona además un método para preparar un Compuesto 1A tipo éster (Método 3), según la Fórmula I:



25 en donde, R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo); y en donde R^2 es $(C=O)$ alquilo C_{1-4} (por ejemplo, metilo), y n es un número entero entre 0 y 20;

30 en donde el método comprende hacer reaccionar el Compuesto 1 alcohólico de Fórmula I, en donde R^2 es H, con un anhídrido de alquilo de la fórmula $R^2O(C=O)OR^2$, en donde R^2 es $(C=O)$ alquilo C_{1-4} (por ejemplo, metilo), y en donde la reacción se realiza en condiciones de flujo continuo (por ejemplo, en un reactor de flujo continuo) en ausencia de una base o catalizador.

En realizaciones adicionales de este aspecto del Método 3, la presente divulgación también proporciona:

3.1 Método 3, en donde R^2 se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, isobutilo o t-butilo.

35 3.2 Método 3 o 3.1, en donde R^2 es metilo o etilo, por ejemplo metilo.

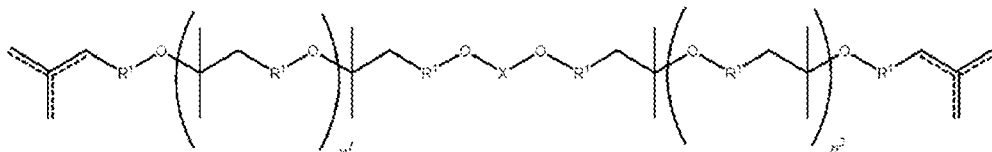
3.3 Método 3 o cualquiera de 3.1-3.2, en donde n es 0-15, por ejemplo, n es 0-10, o 1-4, o 3-6, o aproximadamente 2.

3.4 Método 3 o cualquiera de 3.1-3.3, en donde la temperatura de la reacción es de 50 °C a 200 °C, por ejemplo, de 75 °C a 150 °C, o de 100 °C a 120 °C.

3.5 Método 3 o cualquiera de 3.1-3.4, en donde el producto de reacción del reactor de flujo se recicla a través del reactor al menos una vez para mejorar el rendimiento, por ejemplo, 1-5 veces, por ejemplo, aproximadamente 5 veces.

En otro aspecto más, el Compuesto 1 y siguientes, por ejemplo, como se produce por el Método 1, y siguientes, puede someterse a una modificación adicional que tiene el beneficio de más que duplicar el peso molecular de los mono y poliéteres. En este aspecto, los éteres producidos según el Método 1, y siguientes, se someten a tratamiento con diácidos, o incluso más preferiblemente a través de transesterificación con diésteres. Como se muestra en la Tabla 1, los éteres pueden esterificarse en cada lado de un diácido para generar polímeros alargados y modificados.

Por tanto, en un cuarto aspecto, la presente divulgación proporciona compuestos tipo diéster de éteres y poliéteres, que son derivados de los polímeros del Compuesto 1, según la Fórmula II (Compuesto 2):

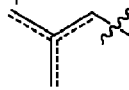


o una sal de los mismos, en donde,

R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo);

n^1 y n^2 son cada uno independientemente un número entero entre 0 y 20; y

X es un resto diácido de la fórmula $-C(O)-R^3-C(O)-$, en donde R^3 es alquilo C_{1-22} opcionalmente sustituido, alqueno C_{2-22} opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Se entiende que  representa un doble enlace

opcional (es decir, un enlace sencillo o doble), y por tanto el grupo terminal  puede tener uno cualquiera de los tres enlaces opcionales indicados presentes (es decir, un doble enlace) o todos los enlaces opcionales ausentes (es decir, todos los enlaces sencillos).

En realizaciones adicionales del cuarto aspecto, la divulgación proporciona cualquiera de los siguientes:

2.1 Compuesto 2, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal opcionalmente sustituido o alquilo C_1 - C_{12} ramificado opcionalmente sustituido.

2.2 Compuesto 2, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal no sustituido o alquilo C_3 - C_{12} ramificado.

2.3 Compuesto 2, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal no sustituido.

2.4 Compuesto 2, en donde R^1 es alquilo C_3 - C_{12} ramificado no sustituido.

2.5 Compuesto 2, en donde R^1 es CH_2 .

2.6 Compuesto 2, en donde R^1 es alquilo C_6 no sustituido, lineal o ramificado.

2.7 Compuesto 2, en donde R^1 es $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$.

2.8 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alquilo C_{1-22} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-22} lineal no sustituido o alquilo C_{1-22} ramificado no sustituido.

2.9 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alquilo C_{1-16} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-16} lineal no sustituido o alquilo C_{1-16} ramificado no sustituido.

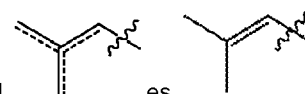
2.10 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alquilo C_{1-10} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-10} lineal no sustituido o alquilo C_{1-10} ramificado no sustituido.

2.11 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alquilo C_{1-6} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-6} lineal no sustituido o alquilo C_{1-6} ramificado no sustituido.

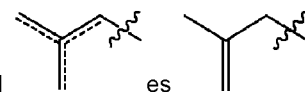
2.12 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 se selecciona de metileno ($-CH_2-$), etileno ($-CH_2CH_2-$), propileno ($-CH_2CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH(CH_3)-$), butileno (por ejemplo, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ o $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$).

- 2.13 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alqueno C_{2-22} no sustituido, por ejemplo, alqueno C_{2-22} lineal no sustituido o alqueno C_{2-22} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde cualquiera de dichos alqueno es monoinsaturado.
- 5 2.14 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alqueno C_{2-16} no sustituido, por ejemplo, alqueno C_{2-16} lineal no sustituido o alqueno C_{2-16} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde cualquiera de dichos alqueno es monoinsaturado.
- 2.15 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alqueno C_{2-10} no sustituido, por ejemplo, alqueno C_{2-10} lineal no sustituido o alqueno C_{2-10} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde cualquiera de dichos alqueno es monoinsaturado.
- 10 2.16 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es alqueno C_{2-6} no sustituido, por ejemplo, alqueno C_{2-6} lineal no sustituido o alqueno C_{2-6} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde cualquiera de dichos alqueno es monoinsaturado.
- 2.17 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 se selecciona entre etileno ($-\text{CH}=\text{CH}-$), propileno ($-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)-$), butileno (por ejemplo, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2-$).
- 15 2.18 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1-2.7, en donde R^3 es arilo, por ejemplo, fenilo sustituido o no sustituido.
- 2.19 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y/o n^2 es 1.
- 2.20 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y/o n^2 es mayor que 1 (por ejemplo, entre 2 y 20).
- 2.21 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y/o n^2 es 2.
- 2.22 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y/o n^2 es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.
- 20 2.23 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y/o n^2 es 2 o 3.
- 2.24 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde n^1 y n^2 son el mismo número entero.

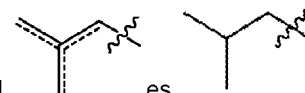
2.25 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde el grupo terminal



2.26 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde el grupo terminal



2.27 Compuesto 2 o cualquiera de 2.1 y siguientes, en donde el grupo terminal



25 En algunas realizaciones, el Compuesto 2 puede describirse como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de diésteres formados a partir de citronelol y oligómeros derivados de prenol.

	Diésteres en donde R = cualquier poliéter derivado de prenol o de citronelol y $n = 1-22$
	Diésteres en donde R = cualquier poliéter derivado de prenol o de citronelol
	Diésteres en donde R = cualquier poliéter derivado de prenol o de citronelol

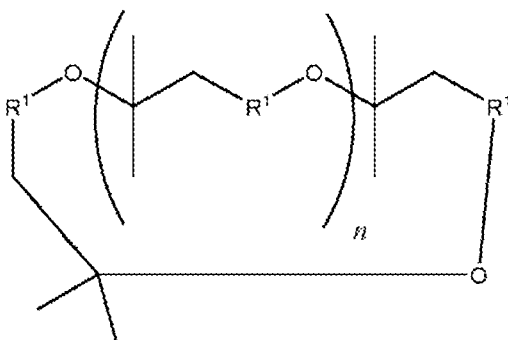
	Diésteres en donde R = cualquier poliéter derivado de prenol o de citronelol y X = un grupo alquilo C ₂ -C ₂₀ insaturado

- 5 En un quinto aspecto, el Compuesto 1 y siguientes, por ejemplo, como se producen por los Métodos 1 y siguientes, pueden formar moléculas cíclicas durante sus respectivas reacciones de polimerización, donde las moléculas cíclicas que se forman tienen potencialmente propiedades útiles de quelación, lubricidad y emolientes. En algunas realizaciones, estos compuestos pueden aislarse por destilación o usarse tal cual. Ejemplos de estas moléculas se muestran en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Dímero cíclico de tipo prenol	Trímero cíclico de tipo prenol	Tetrámero cíclico de tipo prenol	Dímero cíclico de tipo citronelol

- 10 Por tanto, en el quinto aspecto, la presente divulgación proporciona un compuesto cíclico según la Fórmula III (Compuesto 3):



o una sal del mismo, en donde,

R¹ es alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₁₂ o arilo); y

- 15 n es un número entero entre 0 y 20.

En realizaciones adicionales del quinto aspecto, la invención proporciona cualquiera de los siguientes:

3.1 Compuesto 3, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal opcionalmente sustituido o alquilo C₁-C₁₂ ramificado opcionalmente sustituido.

3.2 Compuesto 3, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal no sustituido o alquilo C₃-C₁₂ ramificado.

- 20 3.3 Compuesto 3, en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ lineal no sustituido.

3.4 Compuesto 3, en donde R¹ es alquilo C₃-C₁₂ ramificado no sustituido.

3.5 Compuesto 3, en donde R¹ es CH₂.

3.6 Compuesto 3, en donde R¹ es alquilo C₆ no sustituido, lineal o ramificado.

3.7 Compuesto 3, en donde R¹ es CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂.

3.8 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es de 0 a 10.

5 3.9 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es de 0 a 5.

3.10 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 0.

3.11 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 1.

3.12 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 2.

3.13 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 0, 1, 2, 3 o 4.

10 3.14 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 0, 1, 2 o 3.

3.15 Compuesto 3 o cualquiera de 3.1 y siguientes, en donde n es 0, 1 o 2.

15 En algunas realizaciones, los restos absorbentes de radiación UV incluyen, pero no se limitan a, ésteres aromáticos conjugados, éteres aromáticos conjugados y olefinas conjugadas. Los ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido cinámico, derivados del ácido cinámico, ácido salicílico, derivados del ácido salicílico, ácido dimetilaminobenzoico, ácido para-aminobenzoico, ácido benzoico, 3,3-difenilcianoacrilato, benzoato de dietilamino hidroxibenzoilo y ácido metoxicinámico.

En algunas realizaciones, los restos antienviejecimiento y/o antioxidantes incluyen, pero no se limitan a, ácido hialurónico, ácido ascórbico, ácido azelaico, carnosina, ácido glicólico, ácido nicotínico, ácidos fenólicos, éteres fenólicos, benzofenonas, sulfitos, sulfonas, sulfonatos y fosfatos.

20 En algunas realizaciones, los restos hidrófobos incluyen acetato, propionato, ácidos grasos lineales o ramificados, cadenas de alquilo lineales o ramificadas, organosiliconas, fluoroalcanos y derivados de grafeno. Los restos hidrófilos incluyen sulfonatos, etoxilatos, poliglicerol, polipropilenglicol, hidratos de carbono y ácidos carboxílicos y otros polioles.

25 El Compuesto 1 y siguientes, por ejemplo, poliéteres de citrónelol y prenol, por ejemplo, tal como se producen según el Método 1, y siguientes, también podrían conectarse a (por ejemplo, esterificarse o eterificarse a) otras moléculas biológicamente activas, tales como compuestos antimicrobianos, compuestos farmacéuticos, compuestos para la cicatrización de la piel y moléculas sensibles, tales como agentes refrescantes, agentes antiinflamatorios y/o agentes de calentamiento.

30 El Compuesto 1, y siguientes, el Compuesto 2, y siguientes, y el Compuesto 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, podrían usarse para muchas aplicaciones. Se pueden usar en formulaciones cosméticas, en pinturas o revestimientos, en productos para el cuidado personal, en productos domésticos, por ejemplo, en productos de limpieza, en electrónica, en lubricantes, en plásticos, en antiespumantes, en recuperación mejorada de petróleo y gas (incluyendo la fracturación y otras aplicaciones en campos petrolíferos), en aplicaciones farmacéuticas, en formulaciones para el cuidado de cultivos y en fluidos hidráulicos. Los compuestos divulgados en la presente memoria son adecuados como reemplazamientos o sustitutos de tensioactivos, polímeros, siliconas y disolventes en estas diversas aplicaciones. Estos materiales, particularmente las moléculas de menor peso molecular, también se pueden usar beneficiosamente como repelentes de insectos. Por ejemplo, el Compuesto 1, y siguientes, el Compuesto 2, y siguientes, y el Compuesto 3, y siguientes, por ejemplo, tal como se producen mediante los métodos del Método 1 y siguientes, pueden usarse o incorporarse con insecticidas, repelentes de insectos e ingredientes bioactivos. En algunas realizaciones, el Compuesto 1, y siguientes, el Compuesto 2, y siguientes, y el Compuesto 3, y siguientes, por ejemplo, tal como se producen mediante los métodos del Método 1 y siguientes, pueden ser particularmente útiles para la retención de fragancias, la fijación de fragancias o como vehículo de fragancias; como agente que contrarresta el mal olor; en pinturas y revestimientos; como adyuvante para el control de cultivos; como ingrediente cosmético (por ejemplo, como sustituto de silicona o sustituto del aceite blanco); en esmaltes de uñas; en tintas de escritura o impresión; como resina o sustituto de resina; como repelente de insectos (por ejemplo, repelente de mosquitos); y en formulaciones para el bloqueo solar.

50 En un sexto aspecto, la presente divulgación proporciona un método para usar el Compuesto 1 y siguientes, el Compuesto 2, y siguientes, y/o el compuesto 3, y siguientes, por ejemplo, un Compuesto de Fórmula I, producido por el Método 1, y siguientes, en una composición (por ejemplo, la Composición 1, y siguientes, por ejemplo, una composición de fragancia, un perfume, un jabón, un repelente de insectos e insecticida, un detergente, un agente de limpieza doméstica, un ambientador, un pulverizador de espacios interiores, una almohadilla perfumada, una vela, un cosmético, agua de baño, una loción para antes y después del afeitado, talco en polvo, un producto para el cuidado del cabello, un desodorante corporal, un antitranspirante, un champú, aplicaciones para el cuidado de la piel, productos

farmacéuticos, antimicrobianos, arena para mascotas, una formulación para el cuidado de cultivos o un campo petrolífero, fracturación o recuperación mejorada de petróleo).

Por lo tanto, la presente divulgación proporciona un método (Método 2) de uso del Compuesto 1, o cualquiera de 1.1-1.43, o el Compuesto 2, o cualquiera de 2.1-2.27, o el Compuesto 3, o cualquiera de 3.1-3.15, o cualquier combinación de los mismos, en la fabricación de la Composición 1, o cualquiera de las Composiciones 1.1-1.40.

En realizaciones adicionales del sexto aspecto, el Método 2 puede proporcionar cualquiera de los siguientes:

2.1 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una composición de fragancia.

2.2 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un perfume.

2.3 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un jabón.

2.4 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un repelente de insectos.

2.5 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un insecticida.

2.6 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un detergente.

2.7 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un agente de limpieza doméstica.

2.8 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un ambientador.

2.9 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un pulverizador ambiente.

2.10 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una almohadilla perfumada.

2.11 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una vela.

2.12 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un cosmético.

2.13 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en agua de baño.

2.14 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una loción para antes y después del afeitado.

2.15 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un polvo de talco.

2.16 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un producto para el cuidado del cabello.

2.17 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un desodorante corporal.

2.18 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un antitranspirante.

2.19 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un champú.

2.20 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una arena para mascotas.

- 2.21 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I, producido por el Método 1, y siguientes), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una aplicación para el cuidado de la piel, en donde la aplicación para el cuidado de la piel se puede seleccionar de agentes acondicionadores de la piel; agentes potenciadores de la penetración en la piel; protectores de la piel; agentes calmantes de la piel; agentes de cicatrización de la piel; agentes absorbentes o dispersantes de la luz ultravioleta; secuestrantes; agentes antiacné; antiandrógenos; agentes de depilación; agentes queratolíticos/agentes de descamación/exfoliantes tales como el ácido salicílico; hidratantes de pantenol tales como D-pantenol; agentes hidratantes solubles o coloidalmente solubles tales como el ácido hialurónico y los poliacrilatos de sodio injertados con almidón; y filtros solares.
- 2.22 El método del Método 2.21, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un protector de la piel.
- 2.23 El método del Método 2.21, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un agente calmante de la piel.
- 2.24 El método del Método 2.21, en donde la aplicación para el cuidado de la piel es un filtro solar.
- 2.25 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una pintura o revestimiento.
- 2.26 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un lubricante.
- 2.27 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un plástico.
- 2.28 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en un producto farmacéutico.
- 2.29 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una formulación para el cuidado de cultivos, por ejemplo, en donde dicho compuesto es un adyuvante en la formulación para el cuidado de cultivos.
- 2.30 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una formulación para una recuperación mejorada de petróleo, fracturación y/u otras aplicaciones en campos petrolíferos, por ejemplo, en donde dicho compuesto es un lubricante o disolvente en dicha formulación.
- 2.31 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa como un agente de retención de fragancias, un fijador de fragancias o como un vehículo de fragancias (por ejemplo, en una composición de fragancia o una composición de perfume).
- 2.32 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa como un sustituto de silicona y/o como un sustituto de aceites blancos (por ejemplo, en una composición cosmética).
- 2.33 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una composición para esmaltes de uñas.
- 2.34 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una composición para tintas de escritura o de impresión.
- 2.35 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa en una composición adhesiva (por ejemplo, en mezcla con una o más resinas naturales o sintéticas).
- 2.36 El método del Método 2, en donde cualquiera del Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citrónelol y/o prenol de Fórmula I), o del Compuesto 2-2.27, o del Compuesto 3-3.15, se usa como un agente para contrarrestar el mal olor (por ejemplo, en una fragancia, perfume, antitranspirante, desodorante u otra composición de cuidado personal).
- Un beneficio adicional de estos materiales descritos en el presente documento es que se espera que sean completamente biodegradables y biocompatibles.
- Durante el transcurso de la evaluación de estos poliéteres, se observó sorprendentemente que la despolimerización para dar el monómero de partida ocurría espontáneamente a ~180 °C para los polímeros de tipo citrónelol. Esta propiedad de despolimerización térmica, o propiedades de despolimerización enzimáticas y/o catalizadas por ácido

similares, podrían usarse beneficiosamente para suministrar monómero de citronelol de una manera controlada a lo largo del tiempo.

En un aspecto, la despolimerización térmica podría usarse para suministrar monómero al aire en una liberación controlada. En un aspecto, la invención contempla el uso de los compuestos del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, por ejemplo, en velas o dispensadores térmicos usados para el control de olores y/o de mosquitos, en limpiadores industriales de bajo pH que podrían liberar el ingrediente monómero despolimerizado con el tiempo para promover un olor beneficioso, y en detergentes para lavado de ropa que podrían usar enzimas para digerir los polímeros a lo largo del tiempo para tener un olor fresco durante períodos más largos.

En otro aspecto, las composiciones de fragancia de la presente solicitud, que comprenden los compuestos del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, y la composición de fragancia se seleccionan de: perfumes, jabones, repelentes de insectos e insecticidas, detergentes, agentes de limpieza doméstica, ambientadores, pulverizadores de espacios interiores, almohadillas perfumadas, velas, cosméticos, aguas de baño, lociones para antes y después del afeitado, polvos de talco, productos para el cuidado del cabello, desodorantes corporales, antitranspirantes, champú, colonia, gel de ducha, pulverizador para el cabello y arena para mascotas.

En otro aspecto, los compuestos del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, pueden usarse en una composición antifúngica. En un aspecto, la composición antifúngica comprende un poliéter del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, y al menos un tipo de compuesto que demuestra efectos sinérgicos en presencia del componente de fragancia anterior seleccionado del grupo que consiste en aldehídos alifáticos o aromáticos, alcoholes, acetales y ésteres alifáticos o aromáticos, haciendo posible de este modo reducir las cantidades contenidas de principios activos a una cantidad menor que en el caso de usar cada uno solo.

En otro aspecto, los compuestos del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1, y siguientes, pueden usarse por vía tópica en una aplicación para el cuidado de la piel. Por ejemplo, la aplicación para el cuidado de la piel puede seleccionarse de agentes acondicionadores de la piel; agentes potenciadores de la penetración en la piel; protectores de la piel; agentes calmantes de la piel; agentes cicatrizantes de la piel; agentes de dispersión o absorbentes de la luz ultravioleta; secuestrantes; agentes antiacné; antiandrógenos; agentes de depilación; agentes queratolíticos/agentes de descamación/exfoliantes tales como el ácido salicílico; hidratantes de pantenol tales como el D-pantenol; agentes hidratantes solubles o coloidalmente solubles tales como el ácido hialurónico y poliácridatos de sodio injertados con almidón; y filtros solares.

En otro aspecto, los mono y/o poliéteres del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, tal como se producen mediante el Método 1 y siguientes, pueden usarse en un sistema de administración, por ejemplo, en cualquier sistema de administración de fragancias en donde se desea una liberación definida y prolongada de los compuestos fragantes mencionados anteriormente. Por ejemplo, los sistemas de administración de fragancias como se describe en la presente memoria pueden usarse, por ejemplo, en perfumería funcional, en artículos que están expuestos a la luz del día cuando están en uso o que se aplican a otros artículos que después están expuestos a la luz del día.

Realizaciones adicionales, la presente divulgación proporciona el Sistema de Administración 4.0 que incluye, por ejemplo, ambientadores en forma líquida y sólida, con el sistema de administración de la presente invención. Otros ejemplos más incluyen sistemas de administración que administran limpiadores de ventanas y domésticos, limpiadores multiuso y pulimento de muebles. Las superficies que han sido limpiadas con tales limpiadores. En un ejemplo adicional, el sistema de administración de la presente invención también puede contener detergentes y suavizantes de tejidos, y la ropa lavada o tratada con dichos detergentes o suavizantes.

En otro aspecto más, los mono y/o poliéteres del Compuesto 1, y siguientes, y/o del Compuesto 2 o 3, y siguientes, por ejemplo, como se producen por el Método 1 y siguientes, pueden usarse en un sistema de administración de fármacos. En ciertas realizaciones, el sistema de administración 4.0 puede comprender cualquiera de los siguientes sistemas de administración:

4.1 Un sistema de administración de fármacos que comprende un Compuesto de Fórmula I de cualquiera de los Compuestos 1-36, (por ejemplo, un polímero de citronelol y/o prenol de Fórmula I), los Compuestos 2-2.27, o los Compuestos 3-3.15, o cualquier sal de los mismos, o mezclas de los mismos.

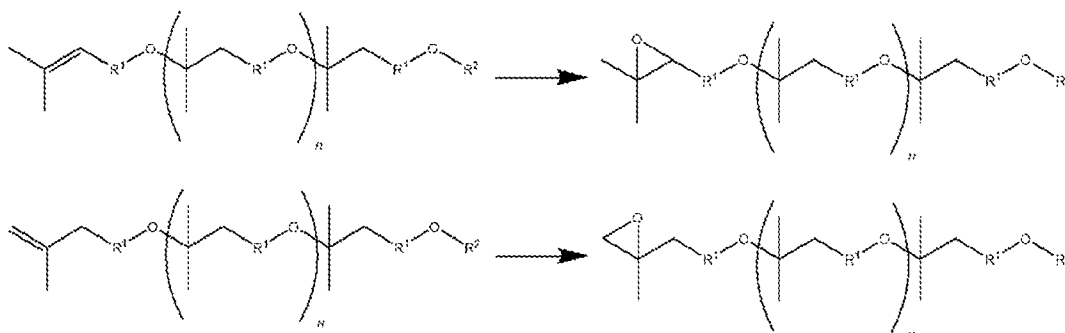
4.2 Un sistema de administración de fragancias que comprende un Compuesto de Fórmula I de cualquiera de los Compuestos 1-36, (por ejemplo, un polímero de citronelol y/o prenol de Fórmula I), los Compuestos 2-2.27, o los Compuestos 3-3.15, o cualquier sal de los mismos, o mezclas de los mismos.

4.3 Un sistema de administración de detergentes que comprende un Compuesto de Fórmula de cualquiera de los Compuestos 1-36, (por ejemplo, un polímero de citronelol y/o prenol de Fórmula I), los Compuestos 2-2.27, o los Compuestos 3-3.15, o cualquier sal de los mismos, o mezclas de los mismos.

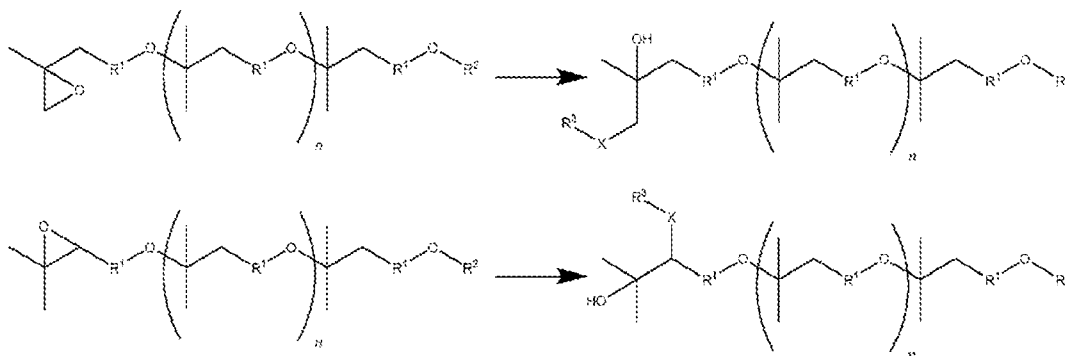
4.4 Un sistema de administración de limpiadores domésticos que comprende un compuesto de Fórmula I de cualquiera de los compuestos 1-36 (por ejemplo, un polímero de citronelol y/o prenol de fórmula I), los Compuestos 2-2.27 o los Compuestos 3-3.15, o cualquier sal de los mismos, o mezclas de los mismos.

En otro aspecto, se divulga un método de epoxidación del doble enlace de cualquier compuesto según la fórmula Y, por ejemplo, cualquier Compuesto 1-1.43 (por ejemplo, un polímero de citronelol y/o prenol de Fórmula I), o Compuesto 2-2.27, para formar un epóxido. Dicho derivado epoxídico también puede ser útil para cualquiera de los usos divulgados en el presente documento para cualquier Compuesto 1 o 1.1-1.43, o Compuesto 2 o 2.1-2.27, y puede usarse en cualquier método descrito por el Método 2 o cualquiera de 2.1 a 2.36. Dicho derivado epóxido también puede ser útil como compuesto intermedio para producir compuestos adicionales que por sí mismos pueden ser útiles para cualquiera de los usos divulgados en la presente memoria para cualquier Compuesto 1 o 1.1-1.43, o Compuesto 2 o 2.1-2.27, y se puede usar en cualquier método descrito por el Método 2 o cualquiera de 2.1 a 2.36.

Por ejemplo, en una realización de este aspecto, la presente invención proporciona un método de epoxidación de un Compuesto 1, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, para producir un Compuesto 1E epoxídico:



Dicho epóxido puede ser útil, por ejemplo, como un compuesto intermedio en reacciones de apertura de anillo tipo epóxido, para producir derivados poliméricos tales como éteres, aminas y ésteres, que pueden ser útiles para cualquiera de los usos descritos en la presente memoria para cualquier Compuesto 1 o 1.1-1.43, o Compuesto 2 o 2.1-2.27, y se pueden usar en cualquier método descrito por el Método 2 o cualquiera de 2.1 a 2.36. Tales reacciones de apertura de anillo incluyen, pero no se limitan a, hidrólisis, alcoholólisis, aminólisis y aperturas de anillo tipo carboxilato. Así, por ejemplo, tales reacciones de apertura de anillo pueden generar productos como sigue (o cualquier regioisómero de adición al doble enlace de los mismos):



en donde R^1 y R^2 son como se definen para el Compuesto 1, y en donde X es O, NH o NR^3 , y R^3 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen en la descripción adjunta a continuación. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva.

A menos que se indique lo contrario, debe entenderse que la terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante. En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a varios términos, que se definirán para tener las definiciones que se exponen a continuación.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el(la)" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a "un reaccionante" incluye no solo un reaccionante único sino también una combinación o mezcla de dos o más reaccionantes diferentes, la referencia a "un sustituyente" incluye un único sustituyente, así como dos o más sustituyentes, y similares.

- Como se usa en el presente documento, las frases "por ejemplo", "tal(es) como" o "que incluye(n)" pretenden introducir ejemplos que aclaren adicionalmente la materia objeto más general. Estos ejemplos se proporcionan solo como una ayuda para comprender la divulgación, y no pretenden ser limitantes de ninguna manera. Además, como se usa en el presente documento, los términos "puede(n)", "opcional", "opcionalmente" o "puede(n) opcionalmente" significan que la circunstancia descrita posteriormente puede ocurrir o no, de modo que la descripción incluye casos en donde ocurre la circunstancia y casos en donde no ocurre. Por ejemplo, la frase "opcionalmente presente" significa que un objeto puede o no estar presente y, por lo tanto, la descripción incluye casos en donde el objeto está presente y casos en donde el objeto no está presente.
- En algunas fórmulas de la presente solicitud uno o más centros quirales se identifican por un asterisco colocado junto al carbono quiral. En otras fórmulas no se identifica ningún centro quiral, pero los isómeros quirales están sin embargo cubiertos por estas fórmulas.
- Algunos compuestos de la presente invención pueden existir en una forma tautómera que también pretende estar incluida dentro del alcance de la presente invención.
- "Tautómeros" se refiere a compuestos cuyas estructuras difieren notablemente en la disposición de los átomos, pero que existen en equilibrio fácil y rápido. Debe entenderse que los compuestos de la invención pueden representarse como tautómeros diferentes. Debe entenderse también que cuando los compuestos tienen formas tautómeras, se pretende que todas las formas tautómeras estén dentro del alcance de la invención, y la denominación de los compuestos no excluye ninguna forma tautómera. Además, incluso aunque se pueda describir un tautómero, la presente invención incluye todos los tautómeros de los presentes compuestos.
- Como se usa en el presente documento, el término "sal" puede incluir sales de adición de ácidos que incluyen hidroclouros, hidrobromuros, fosfatos, sulfatos, hidrógeno-sulfatos, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, acetatos, benzoatos, citratos, maleatos, fumaratos, succinatos, lactatos y tartratos; cationes de metales alcalinos tales como Na^+ , K^+ , Li^+ , sales de metales alcalinotérreos tales como Mg^{2+} o Ca^{2+} o sales de aminas orgánicas o sales orgánicas de fosfonio.
- El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado monovalente o bivalente, ramificado o no ramificado, que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, que contiene típicamente, aunque no necesariamente, de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo y similares.
- El término "alquenilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbonado insaturado monovalente o bivalente, ramificado o no ramificado, que contiene típicamente, aunque no necesariamente, de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono y 1-10 dobles enlaces carbono-carbono, tales como etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, t-butileno, octileno y similares.
- El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado monovalente o bivalente, ramificado o no ramificado, que contiene típicamente, aunque no necesariamente, de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono y 1-8 triples enlaces carbono-carbono, tales como etino, propino, butino, pentino, hexino, heptino, octino y similares.
- El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto de hidrocarburo aromático que comprende al menos un anillo aromático de 5-6 átomos de carbono, incluyendo, por ejemplo, un hidrocarburo aromático que tiene dos anillos condensados y 10 átomos de carbono (es decir, naftaleno).
- Por "sustituido" como en "alquilo sustituido", "alquenilo sustituido", "alquinilo sustituido" y similares, se entiende que en el resto alquilo, alquenilo, alquinilo u otro, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono está reemplazado con uno o más sustituyentes que no son hidrógeno, por ejemplo, por un grupo funcional.
- Los términos "ramificado" y "lineal" (o "no ramificado") cuando se usan en referencia a, por ejemplo, un resto alquilo de C_a hasta C_b átomos de carbono, se aplica a aquellos átomos de carbono que definen el resto alquilo. Por ejemplo, para un resto alquilo C_4 , una realización ramificada del mismo incluiría un isobutilo, mientras que una realización no ramificada del mismo sería un n-butilo. Sin embargo, un isobutilo también se calificaría como un resto alquilo C_3 lineal (un propilo) él mismo sustituido por un alquilo C_1 (un metilo).
- Los ejemplos de grupos funcionales incluyen, sin limitación: halo, hidroxilo, sulfhidrilo, alcoxi C_1 - C_{24} , alqueniloxi C_2 - C_{24} , alquiniloxi C_2 - C_{24} , ariloxi C_5 - C_{20} , acilo (incluyendo alquilo C_2 - C_{24} -carbonilo (-CO-alquilo) y arilo C_6 - C_{20} -carbonilo (-CO-arilo)), aciloxi (-O-acilo), alcoxi C_2 - C_{24} -carbonilo (-CO-O-alquilo), ariloxi C_6 - C_{20} -carbonilo (-CO-O-arilo), halocarbonilo (-CO)-X donde X es halo), alquilo C_2 - C_{24} -carbonato (-O-(CO)-O-alquilo), arilo C_6 - C_{20} -carbonato (-O-(CO)-O-arilo), carboxi (-COOH), carboxilato (-COO⁻), carbamoilo (-CO-NH₂), alquilo C_1 - C_{24} -carbamoilo monosustituido (-CO-NH(alquilo C_1 - C_{24})), alquilcarbamoilo disustituido (-CO-N(alquilo C_1 - C_{24})₂), arilcarbamoilo monosustituido (-CO-NH-arilo), tiocarbamoilo (-CS-NH₂), carbamido (-NH-(CO)-NH₂), ciano (-C≡N), isociano (-N⁺≡C⁻), cianato (-O-C≡N), isocianato (-O-N⁺≡C⁻), isotiocianato (-S-C≡N), azido (-N=N⁺=N⁻), formilo (-CO-H), tioformilo (-CS-H), amino (-NH₂), mono- y di-(alquilo C_1 - C_{24})-amino sustituido, mono- y di-(arilo C_5 - C_{20})-amino sustituido, alquilo C_2 - C_{24} -amido (-NH-(CO)-alquilo), arilo C_5 - C_{20} -amido (-NH-(CO)-arilo), imino (-CR=NH donde R = hidrógeno, alquilo

C₁-C₂₄, arilo C₅-C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, aralquilo C₆-C₂₀, etc.), alquilimino (-CR=N(alquilo), donde R = hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, etc.), arilimino (-CR=N(arilo), donde R = hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, etc.), nitro (-NO₂), nitroso (-NO), sulfo (-SO₂-OH), sulfonato (-SO₂-O⁻), alquilo C₁-C₂₄-sulfanilo (-S-alquilo; también denominado "alquiltio"), arilsulfanilo (-S-arilo; también denominado ariltio), alquilo C₁-C₂₄-sulfinilo (-SO-alquilo), arilo C₅-C₂₀-sulfinilo (-SO-arilo), alquilo C₁-C₂₄-sulfonilo (-SO₂-alquilo), arilo C₅-C₂₀-sulfonilo (-SO₂-arilo), fosfono (-P(O)(OH)₂), fosfonato (-P(O)(O⁻)₂), fosfinato (-P(O)(O⁻)), fosfo (-PO₂), -fosfino (-PH₂), mono- y di-(alquilo C₁-C₂₄)-fosfino sustituido, mono y di-(arilo C₅-C₂₀)-fosfino sustituido; y los restos hidrocarbilo tales como alquilo C₁-C₂₄ (incluyendo alquilo C₁-C₁₈, que incluye además alquilo C₁-C₁₂, y que incluye además alquilo C₁-C₆), alquenilo C₂-C₂₄ (incluyendo alquenilo C₂-C₁₈, incluyendo además alquenilo C₂-C₁₂, e incluyendo además alquenilo C₂-C₆), alquinilo C₂-C₂₄ (incluyendo alquinilo C₂-C₁₈, incluyendo además alquinilo C₂-C₁₂, e incluyendo además alquinilo C₂-C₆), arilo C₅-C₃₀ (incluyendo arilo C₅-C₂₀, y que incluye además arilo C₅-C₁₂) y aralquilo C₆-C₃₀ (incluyendo aralquilo C₆-C₂₀, y que incluye además aralquilo C₆-C₁₂). Además, los grupos funcionales mencionados anteriormente pueden, si un grupo particular lo permite, sustituirse adicionalmente con uno o más grupos funcionales adicionales o con uno o más restos hidrocarbilo tales como los enumerados específicamente anteriormente. Por ejemplo, el grupo alquilo o el alquenilo pueden ser ramificados. Por ejemplo, el "sustituyente" es un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo metilo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "composición de fragancia" significa una mezcla de ingredientes de fragancias, por ejemplo, que incluye los compuestos de poliéter del Método 1, y siguientes, y del Método 2, y siguientes, que incluyen sustancias auxiliares si se desea, disueltos en un disolvente adecuado o mezclados con un sustrato en polvo, usada para proporcionar el olor deseado a un producto.

Los compuestos poliéter del Compuesto 1, y siguientes, Método 1, y siguientes, y Método 2, y siguientes, pueden usarse con, por ejemplo, perfumes, jabones, repelentes de insectos e insecticidas, detergentes, agentes de limpieza doméstica, ambientadores, pulverizaciones para espacios interiores, almohadillas perfumadas, velas, cosméticos, aguas de baño, lociones para antes y después del afeitado, polvos de talco, productos para el cuidado del cabello, desodorantes corporales, antitranspirantes, champús, colonias, gel de ducha, pulverizador del cabello y arena para mascotas.

La fragancia y los ingredientes y mezclas de ingredientes de fragancias que se pueden usar en combinación con el compuesto divulgado para la fabricación de composiciones de fragancias incluyen, pero no se limitan a, productos naturales que incluyen extractos, productos animales y aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas y hormigones, y materiales de fragancias sintéticos que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, acetales, fenoles, éteres, lactonas, furanos, cetales, nitrilos, ácidos e hidrocarburos, que incluyen compuestos tanto saturados como insaturados y compuestos carbocíclicos y heterocíclicos alifáticos, y productos animales.

En la presente memoria descriptiva, la fórmula estructural de los compuestos representa un cierto isómero por conveniencia en algunos casos, pero la presente invención incluye todos los isómeros, tales como isómeros geométricos, isómeros ópticos basados en un carbono asimétrico, estereoisómeros, tautómeros y similares. Además, para los compuestos representados por la fórmula puede estar presente un polimorfismo cristalino, se observa que cualquier forma cristalina, mezcla de formas cristalinas o anhídridos o hidratos de las mismas está incluida en el alcance de la presente invención.

Todos los porcentajes usados en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, son en volumen.

Todas las relaciones usadas en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, son en molaridad.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de polímeros de citronelol

Se combina citronelol (250 g) puro con 5 g de resina catiónica Amberlyst y se agita durante 5 días a temperatura ambiente. Se observa que por ¹H-RMN ha tenido lugar >80% de polimerización (obsérvese que el tiempo de reacción puede reducirse drásticamente aumentando la concentración de catalizador y la temperatura). La mezcla de reacción se diluye entonces con hexano y se filtra para eliminar el catalizador. La fase orgánica se lava después con una disolución acuosa de bicarbonato sódico para eliminar cualquier ácido residual, y después con agua DI una vez. El hexano se retira después en un evaporador rotatorio a presión reducida. Resultaron 269 g de material que luego se sometió a destilación adicional.

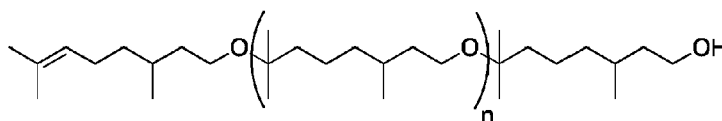
Se obtiene una fracción (37,5 g) que contiene citronelol bastante limpio de la destilación a 0,5-1,5 mbares y temperatura de cabeza de 60-65 °C. Se obtiene una segunda fracción que contiene 46,9 g de dímero de citronelol puro >95% de la destilación a 0,2-0,45 mbares y una temperatura de cabeza de 115-132 °C. El resto del material permanece en el recipiente de destilación y parece ser un poliéter de PM superior.

Ejemplo 2. Polimerización continua de citronelol sobre una resina de intercambio catiónico

Un tubo de acero inoxidable de diámetro interior liso de 0,635 cm (0,25 pulgadas), de 1,83 m (6 pies) de largo, con un espesor de pared de 0,254 mm (0,01 pulgadas), se rellena con resina Amberlyst y se transforma en una bobina y se

equipa con tubos de PTFE en cada extremo para flujo continuo. La bobina se calienta a 50 °C en un baño de aceite y se bombean 300 g de citronelol a través de la bobina empaquetada a un caudal de 2 mL/min. El material que sale de la bobina ha alcanzado un alto grado de polimerización, como se muestra mediante el análisis de ¹H-RMN. La RMN indica un aumento drástico en el número de protones asociados con grupos metileno adyacentes a átomos de oxígeno de éter (~3,3 ppm) en comparación con los protones asociados con grupos metileno adyacentes a átomos de oxígeno de alcohol (~3,6 ppm). Se encuentra que la relación integrada es de aproximadamente 1:1 para estos dos conjuntos diferentes de protones.

El tubo se enjuaga luego con una cantidad mínima de hexano y el material aislado se lava con una disolución acuosa de carbonato de sodio al 10%. El hexano se separa a continuación por destilación al vacío, dando como resultado un residuo que pesa 315 g. Este material se destila adicionalmente al vacío (0,7 mbars) a temperatura elevada (hasta 160 °C) para separar especies monómeras y dímeros, dando como resultado un líquido transparente e inodoro identificado como sigue, en donde n es 1-4 en promedio:

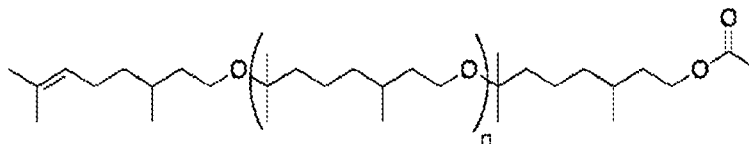


Se encuentra que el compuesto del Ejemplo 2 tiene una viscosidad de 238,5 mPa a 25 °C, un índice de refracción de 1,47 a 20 °C y una tensión superficial de 30,1 mN/m.

Además, otras fracciones de destilación producen otros oligómeros de citronelol, incluyendo dímero de citronelol, y polímero de citronelol en donde n es 3-6 de promedio.

Ejemplo 3. Acetato de polímero de citronelol

A 702 g del compuesto del Ejemplo 2 (polímero de citronelol, n=1-4) se añaden 1,0 L de tetrahidrofurano (THF) y 18,33 g de N,N-dimetilaminopiridina (DMAP). La solución se agita y se enfría en un baño de hielo. Se añade anhídrido acético (229 g) gota a gota, y después la solución se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante una noche. Mediante cromatografía en capa fina (TLC) se encuentra que la reacción ha finalizado y se inactiva con la adición lenta de 100 mL de agua. Después de agitar durante tres horas, el THF se separa a presión reducida en un evaporador rotatorio y la fase orgánica se diluye con MTBE y se lava con carbonato de sodio al 10% hasta que el pH es 8. Las fases se dividen, la fase orgánica se seca con sulfato sódico y se filtra. El material se decolora con carbón activado y se destila adicionalmente a presión reducida para eliminar las trazas de disolvente, para producir 676 g de un líquido inodoro transparente identificado como sigue, en donde n es 1-4 en promedio:

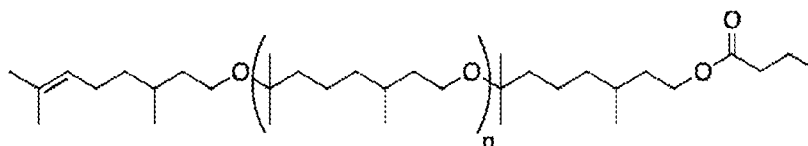


Se encuentra que el compuesto del Ejemplo 3 tiene una viscosidad de 39,3 mPa a 25 °C, un índice de refracción de 1,4575 a 20 °C y una tensión superficial de 27,2 mN/m.

Según un procedimiento análogo, el compuesto del Ejemplo 2 (polímero de citronelol, n = 3-6) se hace reaccionar con anhídrido acético y DMAP en disolvente THF y se purifica para producir acetato de polímero de citronelol, en donde n es 3-6 en promedio.

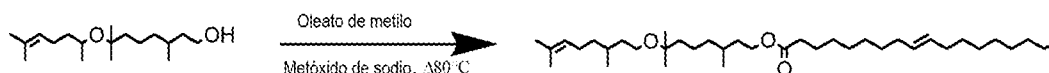
Ejemplo 4. Butirato de polímero de citronelol

Siguiendo el procedimiento sustancialmente como se describe en el Ejemplo 3, el éster butanoato correspondiente se prepara sustituyendo el anhídrido acético por el anhídrido butírico. Un líquido inodoro transparente identificado como sigue, en donde n es 1-4 en promedio:



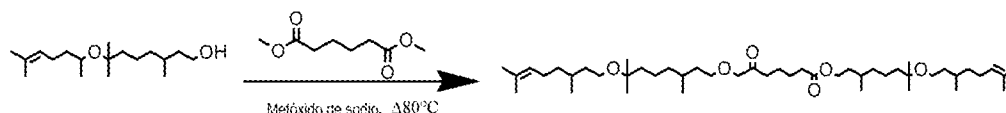
Se encuentra que el compuesto del Ejemplo 4 tiene una viscosidad de 55,7 mPa a 25 °C, un Índice de refracción de 1,4882 a 20 °C y una tensión superficial de 27,8 mN/m.

Ejemplo 5: Oleato dímero de citronelol



Se mezclan bien 10 g de dímero de citronelol (producido en el Ejemplo 1) y 9 g de oleato de metilo agitando en un matraz de 250 mL. Se añaden lentamente 0,1 g de metóxido sódico a la mezcla de reacción. La reacción se agita a 80 °C durante 5 horas, durante las cuales el metanol se separó de la reacción continuamente por destilación. Se usan TLC, GC y RMN para monitorizar la terminación de la reacción. La reacción se inactiva usando ácido acético al 50% en dH₂O. La mezcla de reacción se extrae con hexano y se concentra a presión reducida. Se obtienen 16 g de un producto bruto y se purifica adicionalmente usando cromatografía en columna. Después de la cromatografía se aíslan 3 g de producto puro, identificado por RMN como el éster oleato del dímero de citronelol.

Ejemplo 6. Diéster adipato del dímero de citronelol



Se mezclaron bien 10 g de dímero de citronelol y 3 g de adipato de dimetilo agitando en un matraz de 250 mL. Se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 0,1 g de metóxido sódico. La reacción tuvo lugar a 80 °C durante 4 horas. Durante la reacción, el metanol se separó por destilación de la reacción. Se usaron TLC, GC y RMN para seguir la reacción. La reacción se inactivó usando ácido acético al 50% en dH₂O. La mezcla de reacción se extrajo con hexano y se concentró.

Ejemplo 7. Dímero de citronelol cíclico

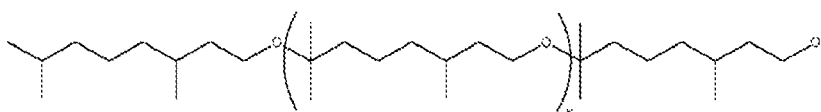
Se usan 8 g de la fracción de destilación bruta de polímero de citronelol del Ejemplo 2 para purificar el dímero de citronelol cíclico mediante cromatografía en columna. Se aislaron 0,2 g de dímero cíclico sólido puro y se confirmó la estructura por RMN.

Ejemplo 8. Evaluación de la repelencia de los insectos

El dímero de citronelol (Muestra A; producido según el Ejemplo 1), el acetato del dímero de citronelol (Muestra B; producido según el Ejemplo 3), y el acetato del polímero de citronelol (n=3-6) (Muestra C; producido según el Ejemplo 3) se comparan con el repelente de insectos estándar DEET (dietil-meta-toluamida) en un método in vitro que usa mosquitos hembra de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*). Los mosquitos se exponen a los tratamientos aplicados a membranas de colágeno de 3 cm de diámetro colocadas sobre pocillos llenos de sangre y calentados en una placa de múltiples pocillos. Los pocillos se precaldentan a 35,6-37,8 °C (96-100 °F), y después se vierte sangre completa citrada con ATP en cada pocillo para llenarlos completamente. La membrana se aplica y se asegura usando grasa de vacío. A cada membrana se aplican 25 microlitros de la solución de ensayo, y la solución se deja secar. La placa se coloca entonces en un recinto de caja de plástico que tiene 250 mosquitos hembra adultos. El número de casos de un mosquito que sonda la membrana se registra durante un período de 20 minutos. Se repite todo el procedimiento hasta que se completan cinco replicados. Las posiciones de tratamiento en las placas se rotan entre cada réplica para eliminar cualquier sesgo posicional. Se usan sangre fresca y nuevos mosquitos en cada réplica. El porcentaje de repelencia se calcula por comparación con una membrana de control negativo tratada solo con agua. Se ha encontrado que los tres derivados de citronelol dan como resultado una repelencia sustancialmente similar que DEET al 20% en disolución en isopropanol (los cuatro, aproximadamente 97-99% de repelencia), en comparación con un control positivo en agua.

Ejemplo 9. Reducción del homopolímero de citronelol insaturado

Tratamiento:	Agua	DEET	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Sondas de mosquito	39	0	0,4	0,6	0,6
% de repelencia	-	100%	99,1%	98,8%	98,1%



El homopolímero de citronelol obtenido sustancialmente según el Ejemplo 2, en donde n es 1-4 en promedio, se somete a hidrogenación catalítica para producir el compuesto saturado correspondiente, como se muestra anteriormente. En un reactor a presión se combinan 100 g del homopolímero de citronelol con paladio al 5% sobre

carbono (250 mg) en etanol (100 mL). La reacción se lleva a cabo con agitación bajo una atmósfera de 2,76 MPa (400 psi) de hidrógeno durante 72 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra a continuación a través de Celite, y el etanol se separa bajo destilación al vacío para producir un líquido incoloro (rendimiento cuantitativo). La RMN de protones confirma la ausencia completa de protones olefinicos en el producto.

5 Ejemplo 10. Repelencia de insectos de soluciones poliméricas de citronelol

El acetato de polímero de citronelol (n=3-6) (Muestra C; producido como una fracción en el Ejemplo 2) se disuelve en el disolvente alcohol isopropílico (IPA) en una concentración del 1%, 5% o 20% en peso. Esto se compara con una disolución de DEET en IPA al 20% en peso como control. El procedimiento es como el descrito para el ejemplo 8. Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

Tratamiento:	IPA	DEET (20%)	Muestra C al 1%	Muestra C al 5%	Muestra C al 20%
Sondas de mosquito	48	0	51	36	1,4
% de repelencia	0%	100%	12,2%	24,2%	94,8%

10

Los resultados demuestran una relación dosis-respuesta entre la concentración del polímero de citronelol y la eficacia repelente de mosquitos.

Ejemplo 11. Evaluación de composiciones para pinturas y revestimientos

15

Se mezclan acetato de polímero de citronelol (n = 3-6) (Muestra C; producida según el Ejemplo 3) o alcohol de polímero de citronelol (n = 3-6) (Muestra D; producida según el Ejemplo 2) en una relación de 1:1 o 3:1 con una de tres formulaciones de pintura base comerciales (Base A, Base B, Base C). Las mezclas se evalúan para determinar las propiedades físicas importantes en aplicaciones de pintura y revestimiento. Las composiciones de Base A, Base B y Base C se muestran en la Tabla siguiente:

	Base A	Base B	Base C
Descripción	Cepillo de alto brillo basado en agua sobre esmalte acrílico	Esmalte acrílico protector basado en aceite	Acabado y sellador tradicionales de goma laca
Resina de acrilato	1-20%	1-20%	
Goma laca			1-10%
Disolventes tipo hidrocarburos (por ejemplo, propano, butano, tolueno, etilbenceno, xileno)	25-75%		
Disolventes tipo cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, difenil cetona)	10-25%		
Disolventes tipo alcohol (por ejemplo, etanol, isopropanol)			70-95%
Destilado ligero hidrogenado		25-50%	
Nafta disolvente aromático ligero			
Dióxido de titanio	0,1-1,0%	0,1-1,0%	
Negro de humo	0,1-1,0%		
Metil etil cetoxima		0,1-1,0%	
Otros disolventes		25-50%	

20

Las mezclas se aplican lado a lado por triplicado a un cartón de pino con un solo golpe de cepillo hacia adelante y hacia atrás. Se analizaron los siguientes criterios: brillo, calidad del color, sensación de aceite, uniformidad del revestimiento, suavidad y repelencia al agua (formación de perlas). Los resultados de las comparaciones se muestran en la tabla siguiente:

Base	Comp.	Relación (base: comp.)	Propiedades físicas					
			Brillo	Color	Sensación de aceite	Revestimiento uniforme	Suavidad	Formación de perlas
A	-	-	Alto	Excelente	Ninguna	Medio	Media	Deficiente
A	Muestra D	1:1	Medio	Bueno	Baja	Bajo	Media	Deficiente
A	Muestra D	3:1	Medio	Excelente	Media	Alto	Alta	Deficiente
A	Muestra C	1:1	Medio	Bueno	Baja	Bajo	Media	Deficiente
A	Muestra C	3:1	Medio	Excelente	Baja	Alto	Alta	Deficiente
B	-	-	Alto	Excelente	Baja	Alto	Media	Excelente
B	Muestra D	1:1	Alto	Excelente	Alta	Bajo	Baja	Excelente
B	Muestra D	3:1	Alto	Excelente	Alta	Bajo	Baja	Excelente
B	Muestra C	1:1	Medio	Bueno	Alta	Ninguno	Ninguna	Buena
B	Muestra C	3:1	Alto	Excelente	Baja	Alto	Alta	Excelente
C	-	-	Medio	Excelente	Ninguna	Alto	Media	Excelente
C	Muestra D	1:1	Bajo	Deficiente	Baja	Bajo	Media	Excelente
C	Muestra D	3:1	Medio	Bueno	Baja	Alto	Media	Excelente
C	Muestra C	1:1	Ninguno	Deficiente	Ninguna	Medio	Baja	Excelente
C	Muestra C	3:1	Medio	Bueno	Ninguna	Alto	Media	Excelente

Los resultados demuestran que la adición de compuestos según la presente divulgación puede mejorar la uniformidad y la suavidad del revestimiento de las formulaciones de base tanto acrílica como de goma laca. Además, se ha encontrado que ambos polímeros de citronelol ensayados son libremente miscibles con cada una de las tres formulaciones base.

5

Ejemplo 12. Evaluación de las propiedades fijadoras de fragancias

Se realiza un estudio con papel secante para evaluar la retención de olor de dos ingredientes de fragancia comunes, linalol y formiato de 1-(3,3-dimetilciclohexil)etilo (Afermato). Una solución al 50% p/p de linalol en etanol o Afermato puro se mezcla en una proporción de aproximadamente 3:1 (fragancia:polímero) con acetato de polímero de citronelol (n=3-6) (Muestra C; producido según el Ejemplo 3) o alcohol de polímero de citronelol (n=3-6) (Muestra D; producido según el Ejemplo 2). Se dispensan aproximadamente 18-25 mg de cada muestra sobre un papel secante. El estudio se realiza en condiciones ambientales (interior, temperatura ambiente y humedad ambiente). La intensidad del olor aromático se evalúa periódicamente, los resultados se muestran en la tabla a continuación.

10

Muestra	Horas después de la transferencia							
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Linalol	5	5	4	3	2	2	0	0
Linalol/Muestra D	5	5	4	3	3	3	3	3
Linalol/ Muestra C	5	5	4	3	3	1	1	1
Afermato	5	5	4	3	3	2	0	0
Afermato /Muestra D	5	5	4	3	3	3	3	3
Afermato /Muestra C	5	5	4	3	2	1	1	1

Los resultados demuestran que las fragancias mezcladas con polímeros de citronelol según la presente divulgación conservan una cantidad significativa de olor fragante a las 5-7 horas que está ausente cuando se transfieren las composiciones puras.

5 Ejemplo 13. Evaluación de las propiedades de desencrespamiento

Se comparan acetato de polímero de citronelol puro (n = 3-6) (Muestra C; producido según el Ejemplo 3) y alcohol de polímero de citronelol puro (n = 3-6) (Muestra D; producido según el Ejemplo 2) con un producto comercial para el cuidado del cabello reductor del encrespamiento. Se lavan extensiones de cabello humano 100% puro comerciales, se lavan con champú y se secan con una toalla para eliminar el exceso de humedad. Las extensiones de cabello son todas sustancialmente las mismas en longitud, grosor, textura y apariencia. Una pequeña cantidad de la muestra (aproximadamente 150-200 mg) se distribuye a continuación uniformemente a través del cabello manualmente con ambas manos. Se toman observaciones inmediatamente después de que la muestra se haya distribuido a través del cabello, así como después de menos de 30 minutos de secado al aire adicional de las muestras de cabello (condiciones ambientales interiores). Según la etiqueta, el producto comercial comprende (en orden de concentración decreciente) una mezcla de ciclopentasiloxano, dimeticonal, polímero cruzado de dimeticona, benzofenona-3, fragancia, butanoato de bencilo y butilfenil metilpropional.

Se realizan las siguientes observaciones:

Muestra:	Aplicación inicial	Después del secado al aire
Sin tratar	El cabello está encrespado y seco al tacto y permanece sustancialmente igual durante todo el periodo de observación	
Producto comercial	La muestra es moderadamente viscosa y se aplica suavemente	El cabello parece y se siente seco, permanece encrespado, y en general el aspecto es similar al del control sin tratar
Muestra D	La muestra es menos viscosa que el producto comercial, se aplica suavemente, y la pequeña cantidad usada fue más que suficiente para una distribución uniforme a través del cabello	El cabello se siente muy aceitoso y suave; es evidente un menor encrespamiento en comparación con el producto comercial; algunos rizos en el cabello pierden parte de su textura
Muestra C	La muestra se aplica suavemente, y la pequeña cantidad usada fue más que suficiente para una distribución uniforme a través del cabello	El cabello se sintió suave e hidratado, pero no aceitoso (sin sensación de exceso de aceite); se observó menos encrespamiento en comparación con el producto comercial o la muestra D; todos los rizos se mantuvieron bien

Estos resultados muestran que ambos polímeros ensayados según la invención reducen el encrespamiento en el cabello humano natural en una extensión que es mejor que un producto comercial comparable, mientras que el polímero de la Muestra C proporcionó la mejor textura y sensación al cabello tratado.

Ejemplo 14. Evaluación de la reducción del mal olor

Se prepara una composición maloliente combinando 60 microlitros de sulfuro de metilo y 60 microlitros de sulfuro de alilo en un vial de vidrio de 10 mL. A esta mezcla de mal olor pura se añade etanol para producir disoluciones que

- 5 tienen una concentración de 1 ppm o 100 ppm de compuestos odorizantes. Se prepara entonces una mezcla combinando o bien un aceite perfumado comercial, o bien acetato de polímero de citronelol ($n = 3-6$) (Muestra C; producido según el Ejemplo 3), o alcohol de polímero de citronelol ($n = 3-6$) (Muestra D; producido según el ejemplo 2), con la disolución de etanol maloliente en una razón de 9:1 p/p. También se usan para comparación una muestra del aceite perfumado comercial, así como muestras del aceite perfumado comercial mezclado con la Muestra C y D en una relación 9:1 p/p. Se sumerge una muestra de papel secante en cada una de las muestras de ensayo a la misma profundidad con el fin de absorber la misma cantidad de líquido sobre el papel. Cada papel secante se coloca entonces en su propio tarro con tapa de 400 g, y el tarro se sella y se deja durante una hora. A continuación, se abre el tarro y se evalúa inmediatamente el olor que proviene del tarro. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

	Muestra	Observación del olor a 1 hora
1	Aceite perfumado	Fuerte aroma agradable
2	Aceite perfumado con la Muestra D, 9:1 p/p	Fuerte aroma agradable, más fuerte que (1)
3	Aceite perfumado con la Muestra C, 9:1 p/p	Fuerte aroma agradable
4	Comp. de mal olor, 1 ppm.	Mal olor débil
5	Comp. de mal olor, 1 ppm, con aceite perfumado, 1:9 p/p	No hay mal olor
6	Comp. de mal olor, 1 ppm, con la Muestra D, 1:9 p/p	No hay mal olor
7	Comp. de mal olor, 1 ppm, con la Muestra C, 1:9 p/p	No hay mal olor
8	Comp. de mal olor, 100 ppm	Fuerte mal olor
9	Comp. de mal olor, 100 ppm, con aceite perfumado, 1:9 p/p	Fuerte mal olor
10	Comp. de mal olor, 100 ppm, con la Muestra D, 1:9 p/p	Mal olor más débil
11	Comp. de mal olor, 100 ppm, con la Muestra C, 1:9 p/p	Mal olor más débil

- 10 Los resultados demuestran que los polímeros según la presente divulgación pueden enmascarar o minimizar eficazmente el fuerte mal olor adverso causado por sulfuros orgánicos volátiles (es decir, olores de tipo huevos podridos). También se encuentra inesperadamente que el polímero de la Muestra D parecía potenciar el aroma de fragancia agradable del aceite perfumado comercial.

15 Ejemplo 15. Composiciones cosméticas

Se preparan una loción hidratante, una imprimación cosmética y un sellador cosmético usando acetato de polímero de citronelol ($n=3-6$) (Muestra C; producido según el ejemplo 3), según la tabla a continuación (los valores porcentuales mostrados son p/p):

Ingrediente	Propósito	Loción control	Loción	Imprimación	Corrector
Agua	Diluyente	77,75%	75,75%		60%
Miristato de isopropilo	Oclusivo	4,25%	4,25%		5%
Glicerina	Humectante	5,2%	4%		
Mezcla de triglicéridos	Espesante	4%	4%		10%
Estearato de glicerilo	Emulsionante	4%	4%		
Alcohol cetílico	Emulsionante	2%	2%		4%
Ácido esteárico	Emulsionante	2%	2%		
Fenoxietanol	Conservante	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Fragancia	Fragancia	QS	QS		0,3%
Muestra C	Agente calmante	-	3,5%	34,5%	10%

Propilenglicol	Emoliente			45%	4%
Sililato de dimetilo de sílice	Gelificante			20%	
Sílice	Texturizador				2%
Dióxido de titanio	Pigmento de color				3%
Óxido de hierro	Pigmento de color				1,20%

Cada composición de loción se prepara combinando primero el agua y el glicerol y calentando a aproximadamente 70-75 °C en un vaso de precipitados, y combinando las fases oleosas (alcohol cetílico, ácido esteárico, miristato de isopropilo, estearato de glicerilo, mezcla de triglicéridos, y Muestra C) en un segundo vaso de precipitados, y calentando también a aproximadamente 70-75 °C. A continuación, se añaden sucesivamente a un vaso de precipitados de plástico la fase oleosa caliente seguida de la fase acuosa caliente, y el vaso de precipitados se sumerge inmediatamente en un baño de agua fría y la mezcla se mezcla a alta velocidad con un mezclador eléctrico de mano. A la emulsión homogénea resultante se añade a aproximadamente 30-40 °C el conservante y la fragancia con mezcla suave. Ambas composiciones tienen un pH de 5 a 5,5.

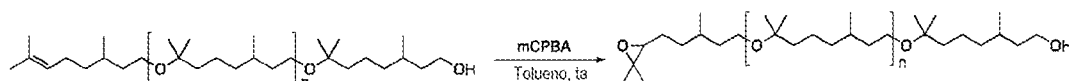
Se ha encontrado que la loción control es homogénea y tiene una textura ligeramente dura. Después de aplicarlo a la piel, se separa fácilmente por secado. Por el contrario, se ha encontrado que la composición de loción que contiene la Muestra C tiene una sensación más suave y tersa sobre la piel y no se separa por secado.

La composición de imprimación se prepara calentando el propilenglicol a 70-75 °C en un vaso de precipitados, luego añadiendo lentamente el sililato de dimetilo de sílice con agitación para formar un gel uniforme. La Muestra C se añade entonces lentamente con agitación, seguido de enfriamiento de la mezcla. El conservante se añade después de que la mezcla se haya enfriado por debajo de 40 °C. El producto resultante es un gel uniforme con una sensación similar al terciopelo después de la aplicación a la piel. En comparación con una imprimación comercial similar basada en silicona, la presente imprimación proporciona una apariencia más suave y más brillante sobre la piel.

La composición correctora se prepara combinando primero el agua y el glicerol y calentando a aproximadamente 70-75 °C en un vaso de precipitados, y combinando las fases oleosas (alcohol cetílico, mezcla de triglicéridos, sílice y Muestra C) en un segundo vaso de precipitados, y también calentando a aproximadamente 70-75 °C. Los colorantes de dióxido de titanio y óxido de hierro se muelen a continuación junto con un mortero y una mano de mortero, y después se combinan con el propilenglicol. La mezcla de propilenglicol/colorante se añade después a las fases oleosas y se mezcla. A continuación, se añaden sucesivamente en un vaso de precipitados de plástico la fase oleosa caliente seguida de la fase acuosa caliente, y el vaso de precipitados se sumerge inmediatamente en un baño de agua fría y se mezcla con una espátula mientras se enfría. Esto da como resultado una mezcla heterogénea de dos fases que comprende una fase oleosa y una emulsión mixta de aceite/agua.

Se ha encontrado que la fase oleosa presenta propiedades altamente pigmentadas y, por lo tanto, muestra una cobertura muy buena. Toda la formulación es mate y suave y tras la aplicación a la piel se obtiene una sensación de terciopelo suave. La composición se compara con un corrector comercial, el presente corrector muestra propiedades más mates que húmedas.

Ejemplo 16. Epoxidación del doble enlace



En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL se colocan 25,5 g (108,5 mmoles) del polímero del Ejemplo 2 ($n = 3-6$) y tolueno (100 mL). Se añade lentamente ácido 3-cloroperbenzoico (mCPBA, 10,5 g, 60,8 mmoles) como un sólido. La reacción se mantiene en agitación durante otras 15 horas a temperatura ambiente. Se añade una disolución saturada de sulfito sódico (50 mL) a la mezcla de reacción para inactivarla y se agita durante 2 horas. La fase orgánica se lava con disolución de carbonato de sodio (10%) hasta que el pH es 8. La fase orgánica se seca con sulfato sódico y se concentra para dar el producto epoxidado polimérico bruto. Para eliminar el ácido benzoico residual, el producto bruto se disuelve en MTBE (100 mL) y se agita con una solución de carbonato sódico (10%) (50 mL) durante 15 horas. El disolvente de la fase orgánica se evapora después de la separación de fases para dar el producto bruto final con un rendimiento de 23 g. La RMN de protones muestra los picos de epóxido de diagnóstico a aproximadamente 2,66 ppm (disolvente CDCl_3). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra que el epóxido reacciona a ~150-170 °C. Experimentos adicionales confirman que el producto epoxidado bruto reacciona con éxito con nucleófilos tipo amina en reacciones de apertura de anillo.

Ejemplo 17. Acilación continua mejorada del polímero de citronelol

200 g de alcohol polimérico de citronelol ($n=3-6$) (Muestra D; producido según el ejemplo 2) se combinan con 60,5 mL de anhídrido acético y se bombea a 10 mL/min a través de un tubo de acero inoxidable de 1,82 m (6 pies) de largo (0,63 cm (0,25 pulgadas) de diámetro) enrollado para encajar en un baño de aceite mantenido a 100-105 °C. El material se hace circular continuamente a través del tubo hasta que se determina que la reacción está completa en más del 97% (aproximadamente 5 pasos a través del serpentín). El producto se aísla disolviendo con producto bruto en hexano, lavando la fase orgánica con agua, después lavando con una disolución acuosa de carbonato sódico al 10%, seguido de la separación del disolvente al vacío. El producto se analiza y se encuentra que es consistente con el acetato de polímero de citronelol ($n = 3-6$) obtenido según el Ejemplo 3.

- 5
- 10 Alternativamente, en algunos experimentos, el ácido acético y el anhídrido acético residual pueden separarse directamente mediante destilación.

Ejemplo 18. Polimerización continua de isoprenol

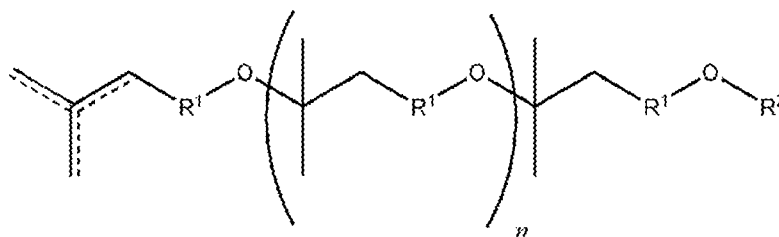
Se llena un tubo de acero inoxidable de 1,82 m (6 pies) de largo (0,63 cm (0,25 pulgadas) de diámetro) con resina de intercambio catiónico Amberlyst y se enrolla para encajar en un baño de aceite mantenido a aproximadamente 50 °C. Se hacen fluir 66 g de isoprenol a través del tubo a un caudal de 1,9 g/min. El análisis por ^1H -RMN (CDCl_3) del producto muestra un producto predominantemente polimerizado sin monómero residual y una cantidad traza de isopreno. Se observan picos de diagnóstico para el producto polimérico a 1,0-1,25 ppm para los picos de dimetilo geminales, 1,5-1,75 ppm para los picos de metileno adyacentes, y 3,5-3,75 ppm para los picos de metileno adyacentes al enlace éter. Después de la destilación de oligómeros de bajo punto de ebullición a 120 °C y 1,2 mbares la ^1H -RMN del residuo mostró que sólo estaban presentes trazas de protones olefínicos, sugiriendo un alto grado de polimerización.

- 15
- 20

En condiciones similares, se observa que el isoprenol experimenta una conversión mucho mejor en polímero que el prenol.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto según la Fórmula I



o una sal del mismo, en donde,

5 R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo);

R^2 es alquilo C_{1-20} (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C_{1-6}) o alquilo C_{1-12}), arilo (por ejemplo, fenilo), arilo-alquilo C_{1-2} (por ejemplo, bencilo), ésteres de alquilo opcionalmente insaturados (por ejemplo, $C(O)$ -alquilo C_{1-20}), o ésteres de arilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, $C(O)$ -arilo);

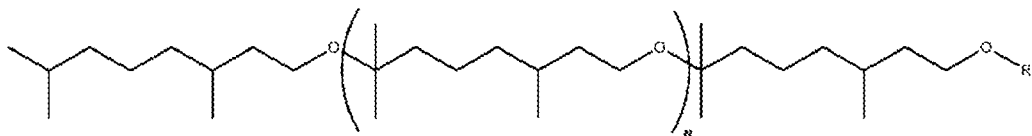
10 n es un número entero entre 0 y 20.

2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde R^1 es alquilo C_1 - C_{12} lineal no sustituido o alquilo C_3 - C_{12} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde R^1 es alquilo C_6 lineal o ramificado no sustituido, en donde opcionalmente además R^1 es $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$.

15 3. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde R^2 es alquilo (por ejemplo, alquilo inferior (por ejemplo, C_{1-6}), o C_{1-12}), u opcionalmente un éster de alquilo insaturado (por ejemplo, $C(O)$ -alquilo C_{1-20} , o $C(O)$ -alquilo C_{1-6}).

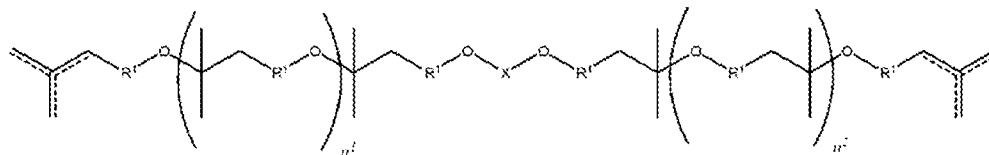
4. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde n es 0, 1, 2 o 3.

5. El compuesto según la reivindicación 1, en donde el compuesto es:



20 , en donde R^2 es alquilo C_{1-20} , arilo, arilo-alquilo C_{1-2} , ésteres de alquilo opcionalmente insaturados, o ésteres de arilo opcionalmente sustituidos; y n es un número entero entre 0 y 20.

6. Un compuesto según la Fórmula II:



o una sal del mismo, en donde,

25 R^1 es alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1 - C_{12} o arilo);

n^1 y n^2 son cada uno independientemente un número entero entre 0 y 20; y

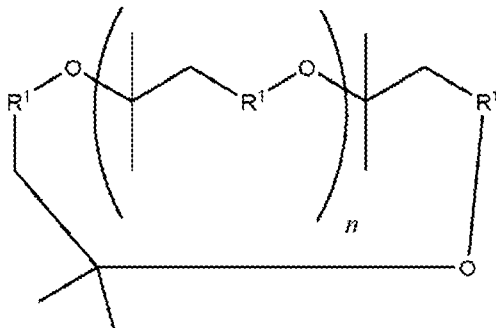
X es un resto diacilo de la fórmula $-C(O)-R^3-C(O)-$, en donde R^3 es alquilo C_{1-22} opcionalmente sustituido, alqueno C_{2-22} opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido.

30 7. El compuesto según la reivindicación 6, en donde R^1 es $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$.

8. El compuesto según la reivindicación 6 o 7, en donde R^3 es alquilo C_{1-10} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-10} lineal no sustituido o alquilo C_{1-10} ramificado no sustituido, o en donde R^3 es alquilo C_{1-6} no sustituido, por ejemplo, alquilo C_{1-6} lineal no sustituido o alquilo C_{1-6} ramificado no sustituido.

9. El compuesto según la reivindicación 6 o 7, en donde R^3 es alqueno C_{2-22} no sustituido, por ejemplo, alqueno C_{2-22} lineal no sustituido o alqueno C_{2-22} ramificado no sustituido, opcionalmente en donde cualquiera de dichos alqueno es monoinsaturado.

10. Un compuesto según la Fórmula III:



o una sal del mismo, en donde,

R^1 es alquilo C_1-C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1-C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1-C_{12} o arilo); y

n es 1, 2, 3 o 4.

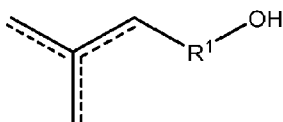
11. Una composición que comprende el compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o cualquiera de sus sales, o cualquiera de sus mezclas, en combinación con al menos un disolvente, vehículo o excipiente adecuado.

12. La composición según la reivindicación 11, que es una composición de fragancia, o una composición de perfume, o una composición de jabón, o una composición repelente de insectos, o una composición insecticida, o una composición detergente, o una composición de agente de limpieza doméstica, o una composición ambientadora, o una composición para la pulverización de espacios interiores, o una composición de almohadilla perfumada, o una composición de vela, o una composición cosmética, o una composición de agua de baño, o una composición de loción para antes o después del afeitado, o una composición de talco en polvo, o una composición de producto para el cuidado del cabello, o una composición desodorante corporal, o una composición antitranspirante, o una composición de champú, o una composición de arena para mascotas, o una composición para el cuidado de la piel aplicada tópicamente, o una composición de pinturas o revestimientos, o una composición lubricante, o una composición para plásticos, o una composición antiespumante, o una composición de fluidos hidráulicos, o una composición antimicrobiana.

13. Un método para preparar un compuesto según la reivindicación 1, o una sal del mismo,

en donde el método comprende las etapas de

(1) Introducir en un reactor un compuesto de Fórmula A:



en donde, R^1 es alquilo C_1-C_{12} opcionalmente sustituido (por ejemplo, alquilo C_1-C_{12} opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C_1-C_{12} o arilo); y

(2) Exponer dicho compuesto a una resina de intercambio iónico sólida, provocando de este modo la polimerización del compuesto de Fórmula A para producir un compuesto según la Fórmula I, en donde R^2 es H; y

(3) Aislar y/o purificar (por ejemplo, por destilación) dicho compuesto, por ejemplo, un grupo de Compuestos 1 relacionados en donde n varía dentro de un intervalo, por ejemplo, en donde n es de 0-5, o de 5-10, o de 10-15, o de 15-20, o en donde n tiene cualquier valor particular dentro del intervalo de números enteros de 0-20; y

(4) Hacer reaccionar el compuesto de Fórmula I, en donde R^2 es H, con un reactivo adecuado para convertir R^2 en un resto éter de alquilo o éster de arilo o un resto éter de alquilo o éter de arilo para proporcionar el compuesto de Fórmula I según la reivindicación 1.

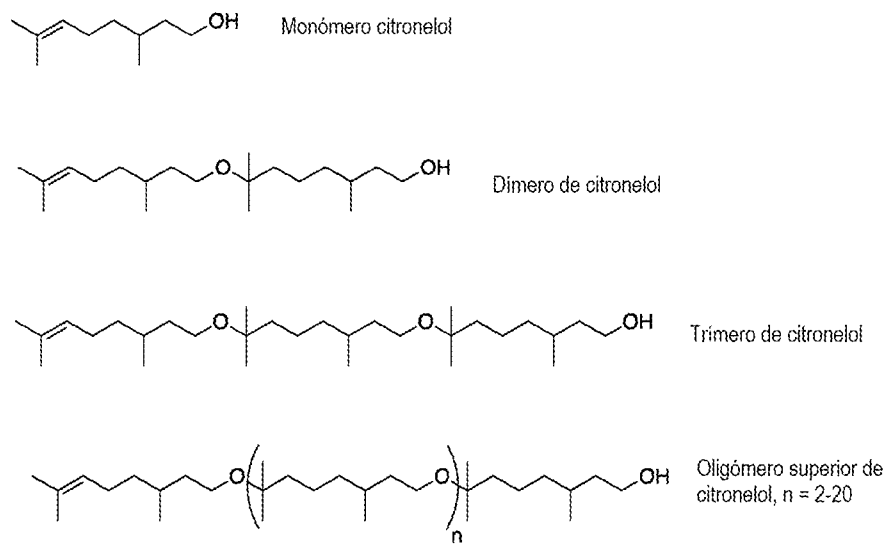


FIG. 1

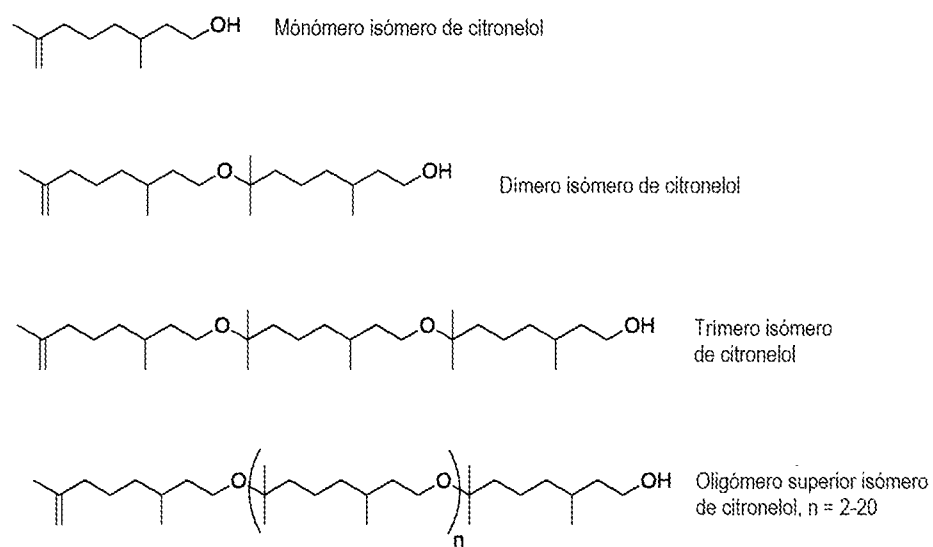


FIG. 2

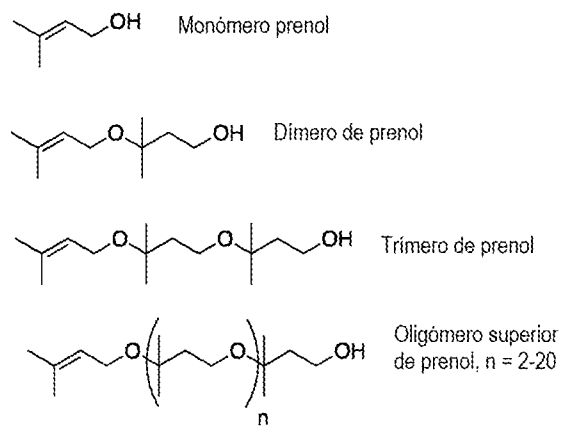


FIG. 3

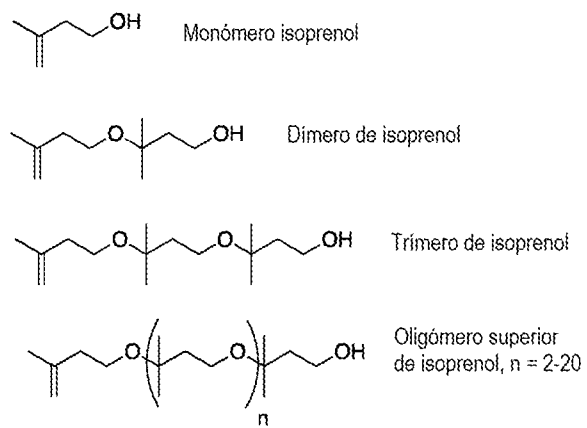


FIG. 4

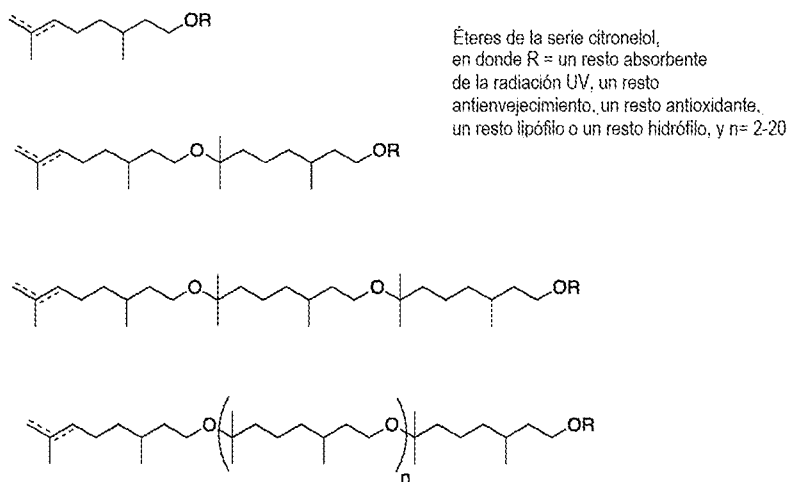


FIG. 5

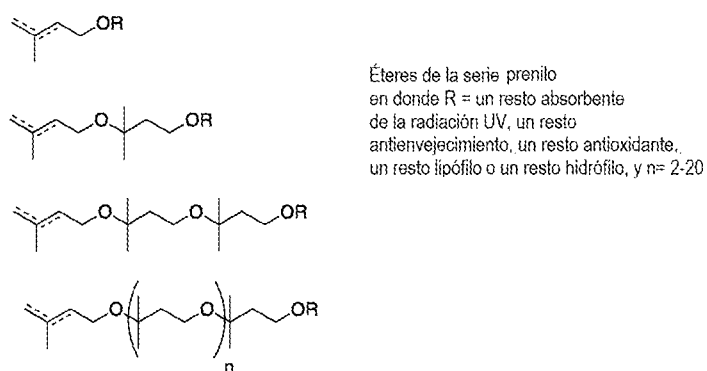


FIG. 6