

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A I
	⑫	455.921	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		15.2.77	

**PATENTE DE INVENCION**

⑨ PRIORIDADES:	⑭ PAIS
⑪ NUMERO	⑮ FECHA

⑯ FECHA DE PUBLICIDAD	⑰ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑱ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	

⑳ TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO SINTETICO ACTIVO QUE CONTIENE HIDROXILG".

㉑ SOLICITANTE (S)
BUSH BOAKE ALLEN LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra

㉒ INVENTOR (ES)
Robert David Dross

㉓ TITULAR (ES)
BUSH BOAKE ALLEN LIMITED

㉔ REPRESENTANTE	
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	P.-65.142

ANTE.

1 La presente invención se refiere a composicio-  
nes polímeras para la liberación controlada de ingredientes  
activos en un medio en el que aquéllos realizan una función  
útil. En particular, la invención se refiere al uso de po-  
5 límeros sintéticos que contienen hidroxilo como vehículos  
de ingredientes activos.

Se conocen polímeros hidrófilos sintéticos que  
comprenden hidroxialcoholésteres polimerizados de ácidos  
carboxílicos vinílicamente insaturados, los cuales políme-  
10 ros son capaces de absorber agua.

Se ha sugerido que una diversidad de ingredient  
tes activos podrían retenerse en tales polímeros hidrófi-  
los para su liberación en un medio en el que se requiere -  
que aquéllos realicen una función útil. Tales sistemas son  
15 aplicables a la introducción de ingredientes activos en me-  
dios acuosos, los cuales tienden a hinchar el polímero, fa-  
cilitando la liberación del ingrediente activo. Se ha pro-  
puesto también hacer el polímero soluble en agua. Sin em-  
bargo, la introducción controlada de ingredientes activos  
20 en otros medios, p.ej. la volatilización en la atmósfera,  
no ha resultado hasta ahora práctica por este método debido  
a la incapacidad de los ingredientes activos retenidos en  
el interior de un cuerpo polímero para emigrar a la super-  
ficie en ausencia de agua o disolventes añadidos para libe-  
25 rarlos.

Se ha descubierto ahora que puede incorporarse  
una gama muy amplia de ingredientes activos en resinas hi-  
drófilas sintéticas y subsiguientemente se puede liberar de  
ellas de modo gradual, por ejemplo por volatilización, a un  
30 ritmo que puede, en grado considerable, predeterminarse, si

1 está presente también un agente solubilizante apropiado.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición que comprende un polímero sintético que contiene hidroxilo que tiene al menos parcialmente disuelto en él un ingrediente activo volatilizable y un agente solubilizante como se define aquí.

Como se utiliza en esta memoria, el término - "agente solubilizante" denota un compuesto catiónico o no iónico orgánico que tiene tanto características hidrófilas como lipófilas y que es compatible con, o soluble en el polímero y que es más compatible con (p.ej. más miscible con, más soluble en, o más capaz de disolver) el ingrediente activo o un componente de éste que lo es el polímero. Típicamente, el agente solubilizante es un agente tensioactivo o hidrotropo no iónico o catiónico.

Los polímeros que contienen hidroxilo de la presente invención son preferiblemente polímeros de ésteres carboxílicos vinílicamente insaturados que poseen funciones hidrófilas tales como, por ejemplo, grupos alcoxi o, preferiblemente, grupos hidroxilo. Monómeros típicos son acrilato de hidroxietilo, o preferiblemente metacrilato de hidroxietilo, y los ésteres de hidroxipropilo, hidroxibutilo y glicerilo de los ácidos acrílico o metacrílico. Pueden utilizarse también derivados polioxialcoholados, de los monómeros anteriores, tales como acrilato de polioxietileno o monometacrilato de polioxipropilen-glicerilo. Usualmente el número de grupos oxialcoholeno es hasta 20, aunque pueden utilizarse alcoxilatos superiores y pueden preferirse para ciertas aplicaciones especializadas. Son menos preferidos los ésteres de los ácidos maleico y fumárico.

La mezcla de monómeros, adicionalmente, contiene preferiblemente agentes monómeros di- ó poliinsaturados que tienen dos o más funciones vinílicas. Por ejemplo, los diacrilatos y dimetacrilatos de etilenglicol o de 1,3-butilenglicol ó 1,6-hexanodiol son difuncionales y pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención, pero no tienen ninguna función hidrófila libre y son por esta razón menos preferidos que el diacrilato y dimetacrilato de glicerilo o de trimetilolpropano que tienen también dos funciones vinílicas, o hidroxíesteres de ácidos carboxílicos divinílicos, tales como el ácido butadieno-dicarboxílico. Los grupos trifuncionales incluyen triacrilato de glicerilo o de trimetilolpropano y, preferiblemente, el triacrilato de pentaeritrita, el cual es especialmente útil como agente de reticulación. Los monómeros poliinsaturados que tienen más de tres grupos vinílicos, p.ej. los agentes tetrafuncionales tales como el tetracrilato de pentaeritrita pueden utilizarse para conseguir una rigidez muy alta. Son también útiles los derivados alcoxilados de monómeros poli-  
funcionales que contienen hidroxilo, así como los ésteres de glicidilo.

El polímero puede contener opcionalmente algunos monómeros no hidroxílicos tales como metacrilato de etilo o acrilato de isobutilo. Puede también, menos preferiblemente, comprender pequeñas proporciones de otros monómeros vinílicos tales como alcohol vinílico, cloruro de vinilo y estireno. Generalmente, sin embargo, tales monómeros tienen a requerir una temperatura demasiado alta para iniciar la polimerización para que sea adecuada para uso en esta invención. Preferiblemente, sin embargo, el polímero contiene

1 al menos 50% en moles de grupos hidroxilo o menos preferi-  
blemente, de funcionalidad hidrófila equivalente basada en  
el monómero, lo más preferiblemente al menos 90%. Para el  
fin de esta memoria descriptiva, un grupo hidroxilo se pue-  
5 de considerar equivalente en funcionalidad hidrófila a cua-  
tro grupos oxietileno o seis grupos oxipropileno. La fun-  
cionalidad hidrófila puede, en cierto grado, variarse de -  
acuerdo con el ingrediente activo, siendo preferidos políme-  
ros menos altamente hidrófilos (esto es, menos polares) pa-  
10 ra ingredientes activos más altamente lipófilos (esto es,  
menos polares), con objeto de proporcionar mayor compati-  
bilidad.

La proporción de insaturación vinílica adicio-  
nal debida a la presencia de monómeros poliinsaturados en  
15 la mezcla de monómeros determina la cantidad de reticula-  
ción en los polímeros de la presente invención, la cual pue-  
de seleccionarse de acuerdo con la textura del polímero y  
el ritmo de liberación de ingrediente activo deseado. Cuan-  
to más altamente reticulado está el polímero, tanto menor  
20 será la movilidad del ingrediente activo, y tanto más lento  
el ritmo de su liberación. Inversamente, cuanto menor es  
la reticulación tanto más blando es el polímero y tanto más  
rápida la liberación del ingrediente activo. Generalmente,  
los polímeros de la presente invención tienen hasta 20% de  
25 reticulación basada en el número de unidades monómeras (es-  
to es, un total de seis grupos vinílicos por cada cinco -  
moles de monómero en la mezcla de polimerización). Los po-  
límeros pueden no tener reticulación alguna si se requiere  
una resina muy blanda. Preferiblemente, la cantidad de re-  
30 ticulación es hasta 10%. La reticulación se consigue por

la inclusión de monómeros poliinsaturados. Por ejemplo, una unidad de monómero difuncional por cada cuatro unidades monofuncionales proporciona 20% de reticulación.

El solubilizante es cualquier compuesto orgánico que tiene tanto características hidrófilas como lipófilas. Tiene que ser compatible con el polímero, p.ej. soluble en el mismo en la proporción de al menos 5% basada en el peso del polímero, y más compatible con el ingrediente activo que lo es el polímero. Preferiblemente, el solubilizante tiene un peso molecular menor que 1200, y lo más preferiblemente menor que 1000.

El agente solubilizante puede ser un agente tensioactivo, preferiblemente un agente tensioactivo no iónico, tal como, por ejemplo, un poli(óxido de alcoholeno), p.ej. poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) que tenga de 2 a 25 unidades oxialcoholeno o un condensado de polioxialcoholeno con un alcohol graso o alcohol fenol o con un éster de glicerina o de sorbita, o un éster de polioxialcoholeno de un ácido graso. Ejemplos típicos incluyen poli(esteartato de oxietileno), monooleato de poli(oxipropileno-sorbitán), monooleato de poli(oxietileno-glicerilo) y nonilfenoxi poli(etoxietanol). Los ésteres grasos de glicerilo y sorbitán propiamente dichos son similarmente útiles, como lo son los otros agentes tensioactivos no iónicos utilizados corrientemente, que incluyen alcoholaminas tales como monoetanolamina o dipropanolamina. Algunas veces es conveniente utilizar hidrotropos no iónicos de peso molecular inferior, tales como acetato de hidroxietilo, metil-hidroxietil-cetona, éter metil-hidroxietílico o propanodiol. Preferiblemente, el agente solubilizante tiene al menos un grupo

1 hidroxilo y al menos un grupo alcohol que preferiblemente  
tiene de 3 a 18, y lo más preferiblemente de 3 a 10 átomos  
de carbono. El agente solubilizante puede comprender adic-  
cionalmente, por ejemplo, grupos éter, cetona, éster, amida,  
5 amina, aril y/o ciclo-alifáticos. Se prefiere, para la ma-  
yoría de los fines, que el agente solubilizante sea suficien-  
temente no volátil para no evaporarse en un grado aprecia-  
ble del polímero. Sin embargo, para ciertos propósitos es-  
pecializados se ha descubierto que puede haber alguna ven-  
10 taja en la utilización de agentes solubilizantes que com-  
prenden sustancias volátiles. A menudo es conveniente uti-  
lizar mezclas de agentes solubilizantes, especialmente mez-  
clas de agentes solubilizantes que tengan valores HLB nota-  
blemente diferentes.

15 La selección del agente solubilizante óptimo de-  
pende de la naturaleza del ingrediente activo, así como del  
carácter hidrófilo o de otro tipo de la resina. Por ejem-  
plo, el agente solubilizante puede elegirse de acuerdo con  
su valor HLB a fin de que sea compatible con el ingrediente  
20 activo y con el polímero. Así, para ingredientes activos  
altamente lipófilos es deseable emplear los agentes solubi-  
lizantes más lipófilos, y preferiblemente, hacer el polímero  
de carácter más lipófilo disminuyendo la proporción de gru-  
pos hidroxilo, o bien utilizar una mezcla de un solubilizan-  
25 te relativamente lipófilo y uno relativamente hidrófilo.

Aunque son muy preferidos los solubilizantes no  
iónicos, algunas veces es posible o incluso ventajoso em-  
plear agentes tensioactivos o hidrotropos catiónicos al me-  
nos como una parte del solubilizante, tales como sales de  
30 amonio cuaternario, o imidazolininas.

1 La proporción de solubilizante se elige, prefe-  
riblemente dentro del intervalo de 4 a 200 por ciento basado  
en la cantidad de monómero utilizada para preparar el polí-  
mero, de acuerdo con los requerimientos del sistema que in-  
5 cluyen la compatibilidad relativa del ingrediente activo y  
el polímero, la cantidad de ingrediente activo a incorporar  
y la rigidez deseada del polímero así como el ritmo deseado  
de liberación del ingrediente activo. Las cantidades mayo-  
res de solubilizante tienden a ablandar el polímero, aumen-  
tar la capacidad de admisión de ingrediente activo y su rit-  
10 mo de liberación y la facilidad de formación de una resina  
clara.

El ingrediente activo puede ser cualquier sus-  
tancia volátil o volatilizable que se desee liberar a par-  
15 tir del polímero en la atmósfera que lo rodea con objeto de  
realizar una función útil. La invención es particularmente  
aplicable a perfumes con inclusión de perfumes naturales,  
aceites esenciales y perfumes sintéticos, y mezclas de los  
mismos. Ejemplos típicos de composiciones de perfumería  
20 que pueden utilizarse como ingrediente activo, o más usual-  
mente, como parte del ingrediente activo, incluyen deriva-  
dos de 2,6-dimetil-2-alcoxi-octan-7-ol (como se ha descrito  
en la Patente Británica Nº 1414458, del mismo autor), acei-  
te de vetivert, vetiverol, acetato de vetiverilo, esencia  
25 de madera de guayaco, acetato de madera de guayaco, cumari-  
na, cetona de almizcle, aldehido láurico, acetato de bencilo,  
aceite de limón, dimetil-bencil-carbinol, acetato de dime-  
til-bencil-carbinilo, rosa absoluta, jazmín absoluto, iononas,  
acetato de isonónilo, acetato de metilfenilo, acetato de es-  
30 tiralilo,  $\beta$ -fenil-etanol, citronelol, citronalal, hidroxil

1 citronelal, esencia de geranio, geraniol, linalol, nerol,  
esencia de lavandina, acetato de linalilo, esencia de pat-  
chouli, esencia de petitgrain, esencia de bergamota, helio  
5 do cinámico, salicilato de bencilo, alcohol cinámico, esen-  
cia de yema de clavo, esencia de laurel, esencia de nuez mos-  
cada, esencia de baya de pimienta, terpineol, esencia de -  
ylang, benzoato de bencilo, esencia de madera de sándalo,  
esencia de salvia silvestre, salicilato de amilo, resina de  
10 láudano, metil-iononas, dihidromircenol, esencia de naranja,  
vanillina, etilvanillina, resina de olibanum, ambarcillo de  
almizcle, rodinol, esencia de mandarina, metil-nonil-acetal-  
dehido, esencia de neroli, cedrol, acetato de cedrilo, ace-  
til-cedreno, musgo de roble, isovalanona, eugenol, isoeuge-  
15 nol, esencia de madera de cedro, acetato de p-terc-butil  
ciclohexilo, aldehido amil-cinámico y aldehido hexil-cinámi-  
co. Los ingredientes activos de la presente invención com-  
prenden típicamente al menos cinco, usualmente al menos diez  
de los anteriores, y/o otros compuestos y composiciones de  
20 perfumería.

Alternativa o adicionalmente, el ingrediente ac-  
tivo puede comprender un insecticida volátil y/o una sustan-  
cia sinérgica con los insecticidas, tal como pelitre, o un  
bacteriostático o feromona, o un ingrediente activo que se  
25 volatilice por calentamiento, tal como los ablandadores vo-  
latilizables para tejidos del tipo que puede volatilizarse  
cuando se calienta la resina en, por ejemplo, un secador de  
vestidos, para reblandecer los tejidos en el mismo.

La proporción de ingrediente activo puede variar  
30 desde la concentración efectiva mínima, la cual dependerá del

1 ingrediente activo particular, hasta la cantidad máxima que  
se puede incorporar en la resina, dependiendo de la compati-  
bilidad del ingrediente activo con el polímero y de la natu-  
raleza y cantidad del agente solubilizante. De acuerdo con  
5 la invención, se ha encontrado posible incorporar hasta 200  
% de algunos ingredientes activos, basado en el peso del po-  
límero. Otros ingredientes activos pueden proporcionar re-  
sultados útiles en proporciones tan pequeñas como 100 partes  
por millón o incluso menos. Típicamente, sin embargo, la  
10 proporción de ingrediente activo está comprendida entre 2,5%  
y 100% basado en el peso del polímero, p.ej. de 5 a 50%.

Las composiciones de la presente invención con-  
tienen opcionalmente agua. La presencia de al menos algo  
de agua es generalmente deseable como vehículo para el sis-  
15 tema catalizador utilizado en la preparación del polímero.  
Sin embargo, con algunos catalizadores se ha encontrado po-  
sible preparar polímeros sustancialmente anhidros. La pre-  
sencia de agua tiende a acelerar la volatilización del in-  
grediente activo por coevaporación, y por esta razón es fre-  
cuentemente deseable en cantidades de hasta la capacidad má-  
20 xima del sistema, la cual en la práctica es usualmente apro-  
ximadamente 50% en peso del polímero. Típicamente, la can-  
tidad de agua está comprendida entre 1 y 40% en peso del  
polímero.

25 Las composiciones de la presente invención pue-  
den contener adicionalmente aditivos relativamente no volá-  
tiles tales como colorantes. Usualmente, las composiciones  
de la presente invención contienen residuos del catalizador  
de polimerización o sus productos de degradación.

30 Los nuevos polímeros de la presente invención se

1 preparan convenientemente por mezcla conjunta del monómero,  
el agente solubilizante y los ingredientes activos, junto  
con la cantidad de agua que se requerirá, y preferiblemente,  
un catalizador de polimerización. Algunas veces es posi-  
5 ble polimerizar la mezcla sin un catalizador, por ejemplo  
por calentamiento o dejando la mezcla en reposo durante un  
tiempo suficiente, pero para la mayoría de los fines prác-  
ticos es necesario añadir un catalizador. Un problema im-  
portante encontrado hasta ahora cuando se han añadido in-  
10 gredientes activos volátiles a polímeros en la etapa de po-  
limerización es que usualmente se requieren temperaturas  
elevadas para iniciar la polimerización en un tiempo comer-  
cialmente aceptable. Esto, junto con el calor desprendido  
durante la reacción de polimerización exotérmica, puede dar  
15 como resultado una volatilización prematura de los ingre-  
dientes activos o la degradación de materiales sensibles  
al calor. Se han ideado ahora sistemas de catalizador que  
son operativos a temperaturas más bajas y que, en algunos  
casos preferidos, trabajan satisfactoriamente a la tempera-  
20 tura ambiente o por debajo de ésta. La reacción se puede  
catalizar por fuentes de radicales libres, o preferiblemen-  
te agentes oxidantes o agentes reductores y, lo más prefe-  
rible, mezclas de ambos, esto es, catalizadores rédox. Ge-  
neralmente se prefiere utilizar agentes oxidantes orgáni-  
25 cos, especialmente peróxidos orgánicos tales como peróxido  
de benzoílo, 2,5-dimetil-2,5-bis-(2-etil-hexanoil-peroxi)he-  
xano, peróxido de hexanoílo o peroctato de isobutilo. Son  
también operativos los peróxidos inorgánicos tales como  
persulfatos de potasio o de amonio, pero son menos prefe-  
30 ridos debido a la formación de residuos inorgánicos en el

1 polímero. Sin embargo, un agente oxidante inorgánico particularmente preferido es el peróxido de hidrógeno, que se reduce para formar agua.

5 El agente oxidante se utiliza preferiblemente en combinación con un agente reductor tal como tiosulfato de sodio o preferiblemente un agente reductor orgánico tal como ácido ascórbico o ácido araboascórbico (ácido eritórbi-  
10 co). Estos dos últimos son especialmente efectivos y su empleo como catalizadores de polimerización preferiblemente en combinación con un agente oxidante, especialmente un per-  
15 sulfato, o lo más preferiblemente, peróxido de hidrógeno, constituye una característica importante en esta invención.

Las mezclas de ácido ascórbico y peróxido de hidrógeno son capaces de iniciar la polimerización rápidamente a la temperatura ambiente, evitándose así un calentamiento excesivo del polímero. Los catalizadores pueden ver-  
20 se ayudados por la presencia de ciertas unidades monómeras que reaccionan de modo particularmente fácil y actúan así como iniciadores secundarios, por ejemplo triacrilato de pentaeritrita. Son también útiles los cocatalizadores que incluyen aminas y sales de metales de transición tales como cobalto, hierro, níquel y manganeso.

25 La proporción de catalizador de polimerización no es crítica, aunque las proporciones más altas producirán longitudes medias de cadena más cortas. Para fines prácticos, usualmente no es conveniente añadir más que aproximadamente 5% en peso de catalizador basado en la mezcla total preferiblemente de 0,1 a 2,5%.

30 La polimerización se efectúa preferiblemente en una atmósfera inerte de, por ejemplo, CO<sub>2</sub> o nitrógeno, o -

1       bajo películas de cierre estancas al aire para evitar la  
inhibición de la polimerización en la superficie por el  
oxígeno. La mezcla de polimerización es preferiblemente  
neutra o ligeramente ácida con respecto al agua, y puede  
5       ser ventajosa la adición de pequeñas cantidades de un ácido  
mineral fuerte, especialmente cuando se utiliza como siste-  
ma catalizador ácido ascórbico y peróxido de hidrógeno. Por  
ejemplo, unas cuantas gotas de cualquier ácido mineral fuer-  
te que no afecta desfavorablemente al ingrediente activo o  
10       al polímero pueden añadirse a la mezcla de polimerización,  
siendo usualmente el más conveniente el ácido clorhídrico.

La invención proporciona una flexibilidad particu-  
lar en la elevación del ingrediente activo, carga, rit-  
mo de liberación y la naturaleza física y el aspecto de la  
15       composición. Esto es de importancia particular con los in-  
gredientes activos volátiles, los cuales pueden variar des-  
de un carácter muy lipófilo hasta relativamente hidrófilo,  
y que, especialmente en el caso de los perfumes son usual-  
mente mezclas complejas de compuestos cuyas afinidades den-  
20       tro del campo antes citado varían ampliamente. El agente  
solubilizante hace que aumente la compatibilidad del ingre-  
diente activo con el polímero, y permite que al menos una  
parte sustancial del ingrediente activo esté presente en la  
composición en solución. Esto hace que aumente la capaci-  
25       dad del polímero para el ingrediente activo y permite que  
éste último emigre a la superficie del primero. Además, el  
solubilizante tiende a aflojar la estructura del polímero,  
incrementando adicionalmente la movilidad del ingrediente  
activo en aquél, y proporcionando una composición más blan-  
30       da. La movilidad incrementada tiende a hacer que aumente

1 el ritmo o la velocidad con que el ingrediente activo se libera de la composición.

5 Si se requiere una carga elevada de ingrediente activo en el polímero sin reblandecer demasiado la composición, el efecto del solubilizador sobre la dureza de la composición puede compensarse aumentando la cantidad de monómero polifuncional. Un contenido alto de agua favorece la volatilización rápida del ingrediente activo debido a la co-evaporación; para una liberación más lenta puede interesar una cantidad de agua y/o solubilizante relativamente baja.

10 Una ventaja particular de la invención es que la misma permite que se obtengan cantidades útiles de ingrediente activo disueltas en el polímero de un modo prácticamente total, permitiendo así que se obtenga una composición transparente y clara, la cual tiene extensas aplicaciones para piezas moldeadas decorativas.

15 La proporción de agua influye en la estabilidad dimensional de la composición. Una proporción alta de agua puede ocasionar la contracción de la composición cuando se evapora aquélla. Proporciones menores permiten obtener composiciones más estables dimensionalmente.

20 La invención es especialmente adecuada para producir una amplia gama de artículos perfumados, tales como pomos aromáticos, purificadores de ambientes, flores artificiales, etcétera. Alternativa o adicionalmente, la invención se puede utilizar como matamoscas, repelente de insectos y/o cebo para los mismos, por incorporación, respectivamente, de insecticidas, repelentes de insectos y/o feromonas como ingrediente activo o como una parte de éste. Es

25

30

1 posible utilizar los polímeros para la liberación controlada de ingredientes volátiles farmacéuticamente activos.

5 Alternativamente, se pueden utilizar los polímeros para impartir una mayor verosimilitud a las imitaciones sintéticas de materiales naturales tales como madera, cuero tejidos, hojas de plantas, flores o moscas de pescador al proporcionar un aroma auténtico.

10 Los polímeros pueden solidificarse en moldes para producir una diversidad de formas utilitarias o decorativas, tales como figurinas o adornos similares. Los polímeros pueden sufrir cambios visibles, por ejemplo, pueden incorporarse indicadores que cambian de color, p.ej. cuando el contenido de agua cae por debajo de un nivel dado, o bien tiras bilaminares pueden comprender polímeros de contenido 15 de agua diferente, las cuales cambian de forma por contracción diferencial. El primer efecto es útil para producir, por ejemplo, una indicación del grado de agotamiento del ingrediente activo, mientras que el último efecto se puede utilizar, por ejemplo, en la construcción de flores cuyos 20 pétalos se abren al dejarlas en reposo.

25 En algunos casos puede ser practicable volver a cargar el polímero con ingrediente activo después que el mismo se ha agotado, dejando que aquél absorba el ingrediente activo. El ritmo de liberación del ingrediente activo puede controlarse también "rellenando" periódicamente la resina con agua.

30 Es posible también incorporar humectantes (p.ej. glicerina) o sales delicuescentes (p.ej. cloruro de calcio) en los sistemas de tal modo que, cuando las proporciones de agua caen por debajo de un cierto punto crítico, en un am-

1 biente de baja humedad, la composición pueda absorber enton  
ces humedad del ambiente con lo que su humedad relativa se  
hace de nuevo mayor, lo cual proporciona una liberación ma-  
5 yor renovada de ingrediente activo. Una tal característica  
es particularmente valiosa en lugares tales como cuartos  
de baño, los cuales están sometidos a fuertes variaciones  
de humedad. Adicionalmente, si se desea que el producto  
exhiba un cambio físico acusado (esto es, una contracción  
acusada) concomitante con la liberación del ingrediente ac-  
10 tivo, puede hacerse uso de los solubilizantes de peso mole-  
cular inferior, los cuales pueden codestilar con el ingre-  
diente activo y el agua durante su empleo.

La invención se ilustrará por medio de los ejem-  
plos siguientes:

#### 15 EJEMPLO I

##### Disco Auto-Adhesivo

Se mezclaron 81,4 mg de ácido ascórbico con 12,5  
ml de metacrilato de hidroxietilo, 9,8 ml de polietilengli-  
col (PM 400), y 1,5 ml de concentrado de esencia de rosas.  
20 Se disolvieron separadamente 0,125 g de persulfato de pota-  
sio en 6 ml de agua, y se mezclaron después las dos solucio-  
nes rápidamente. Se vertió el líquido en una cubeta cilín-  
drica hasta una altura de 6,35 mm, y se puso en una cámara  
de vacío a una presión de 17,5 cm de mercurio y una tempe-  
ratura de 25°C. Al cabo de 30 minutos se retiró el disco  
25 polimerizado, que contenía 5% de esencia de rosas. Dicho  
disco era claro, incoloro, y tenía una superficie pegajosa.

#### EJEMPLO II

##### Disco No Adhesivo

30 Se mezclaron 40,7 mg de ácido eritórbito con 12,5

1 ml de metacrilato de hidroxipropilo, 9,8 ml de polietilenglicol (PM 400) y 7,1 ml de esencia de rosas en un baño de hielo. Se mezclaron separadamente 62,5 mg de persulfato de potasio con 6 ml de agua, y se enfriaron en un baño de hielo. Después de ello se mezclaron las dos soluciones. Se preenfrió un plato cilíndrico a 0°C, y la mezcla líquida se vertió en el mismo hasta una altura de 6,35 mm. Se puso el plato en un baño de hielo bajo una atmósfera de dióxido de carbono y se retiró al cabo de 1 hora, para obtener un disco no pegajoso que contenía 20% de esencia de rosas.

### EJEMPLO III

#### Disco Auto-Adhesivo

Se mezclaron 40,7 mg de ácido d-araboascórbico con 9,8 ml de polietilenglicol (PM 600), 6,2 ml de metacrilato de hidroxietilo, 6,2 ml de metacrilato de glicidilo, y 3,1 ml de una esencia aromática de flores mixta, y se enfrió en un baño de hielo. Se añadió una mezcla preenfriada de 62,5 mg de persulfato de potasio en 6,0 ml de agua, y la mezcla se vertió en cubetas cilíndricas preenfriadas hasta una altura de 3,18 mm. Las cubetas se pusieron en un baño de hielo bajo una atmósfera enriquecida en nitrógeno con bajo contenido de oxígeno y se dejaron curar durante 45 minutos. Los discos resultantes eran claros, pegajosos, y contenían 10% de la esencia de perfume.

### EJEMPLO IV

#### Hoja Auto-Adhesiva

Se mezclaron 0,107 g de ácido ascórbico, 12 ml de agua, 25 ml de metacrilato de hidroxietilo, 19,6 ml de polietilenglicol (PM 400), y 0,25 ml del iniciador 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoil-peroxi)hexano, y se calentaron

1 a 50°C, con agitación, hasta que la mezcla comenzó a espe-  
sarse; se añadieron, con agitación, 6,3 ml de esencia de  
pino, y se vertió la mezcla en un molde rectangular hasta  
5 una altura de 6,35 mm, dejándose luego solidificar en una  
atmósfera de dióxido de carbono a la temperatura ambiente.  
Al cabo de 1 hora, la hoja curada, que contenía 10% de esen-  
cia de pino, se retiró y se introdujo entre dos piezas de pa-  
pel separable.

#### EJEMPLO V

##### Tira Auto-Adhesiva

10 0,43 g de ácido eritórbito, 100 ml de agua, 100  
ml de metacrilato de hidroxipropilo, 78,5 ml de polietilen-  
glicol (PM 400), 10 ml de esencia de menta verde destilada,  
y 1 ml del catalizador UV "Trigonal 14" se vertieron en un  
15 plato rectangular hasta una altura de 6,35 mm y se irradi-  
aron, en una atmósfera enriquecida en nitrógeno con bajo con-  
tenido de oxígeno, con luz ultravioleta de onda larga a la  
temperatura ambiente. Al cabo de 4 horas se retiró la hoja  
que contenía 3,5% de aromatizante, se cortó en tiras de 2,5  
20 cm de anchura, se puso entre tiras de polietileno de 2,5  
cm de anchura por 25,4 micras de espesor, y se enrolló so-  
bre un distribuidor de rodillo de "cinta scotch".

#### EJEMPLO VI

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II uti-  
lizando 7,1 ml de esencia de citronella en lugar de esencia  
de rosas. Esto produjo un disco no pegajoso adecuado para  
uso como repelente de insectos.

#### EJEMPLO VII

##### Pato Moldeado

30 80 ml de metacrilato de hidroxietilo, 80 ml de

1 nonilfenoxi-polietoxietanol (relación HLB 8,8), 5 ml de di-  
metacrilato de etilenglicol, y 10 ml de aldehído cinámico  
se mezclaron con 418 mg de ácido ascórbico disueltos en 5  
5 ml de agua y se agitaron luego con 320 mg de persulfato de  
amonio disueltos en 15 ml de agua; se añadió 1 gota de colo-  
rante acuoso de color pardo, y se vertió la mezcla en un  
molde de yeso de dos piezas con la figura de un pato. La  
base se cubrió con una hoja de material plástico impermea-  
ble al aire y se dejó que se produjera la solidificación du-  
10 rante 30 minutos. El producto transparente, de color cane-  
la, contenía 5% de perfume disuelto.

#### EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo II, con  
0,25 ml de dimetacrilato de etilenglicol añadidos al monóme-  
15 ro de metacrilato de hidroxipropilo. Se obtuvo así un pro-  
ducto que tenía una textura más rígida y un ritmo de libera-  
ción más lento que el producto del Ejemplo II debido al hi-  
droxietilo adicional introducido.

#### EJEMPLO IX

##### Objeto Decorativo Vítreo Coloreado

20 58,6 g de metacrilato de hidroxipropilo, 26,1 g  
de alcoholfenoxi-polietoxietanol (HLB 14), 3,4 g de triacri-  
lato de pentaeritrita, 10 g de esencia de perfume de fresa,  
y 1 gota de tinte rojo soluble en aceite se mezclaron con  
25 1,3 g de una solución 50:50 templada de ácido ascórbico en  
agua; se añadieron luego 0,3 g de peróxido de hidrógeno al  
35% y finalmente 0,2 g de ácido clorhídrico concentrado, y  
se vertió la mezcla en un molde termoformado de 4,76 mm de  
profundidad que contenía una montura metálica conformada en  
30 la forma de una fresa, que se cubrió luego con una hoja de

1 material plástico impermeable al aire y se curó durante 5  
minutos. El producto curado, que contenía menos de 1% de  
humedad, era un objeto decorativo rojo transparente colga-  
ble con montura metálica, que tenía el aspecto y el aroma  
5 de una fresa. Durante su uso, a lo largo de un período de  
varios meses, a medida que se evaporaba lentamente el 10%  
de la esencia de perfume, el producto no presentó agrieta-  
miento alguno ni contracción apreciable del material polí-  
mero con respecto a la montura de metal; como habría sido  
10 evidente en un producto con contenido de agua apreciablemen-  
te superior (mayor de aproximadamente 5%).

#### EJEMPLO X

##### Polímero Indicador

24 ml de metacrilato de hidroxipropilo, 7 ml de  
15 nonilfenoxi-polietoxietanol (HLB 12,5), 3 ml de triacrilato  
de pentaeritrita, 5,8 ml de esencia de perfume de rosas, 1  
ml de una solución acuosa al 14% de cloruro de cobalto hexa-  
hidratado, 13 ml de agua, y 2,5 ml de una solución acuosa  
al 23% de ácido ascórbico se mezclaron rápidamente en 1,3 ml  
20 de peróxido de hidrógeno al 3% y 0,1 ml de ácido clorhídri-  
co concentrado, se vertieron en una cápsula petri, y se in-  
trodujeron en una cámara de nitrógeno. El producto de color  
clavel resultante contenía 10% de perfume y 30% de agua. A  
medida que el agua y el perfume se coevaporaron durante un  
25 período de tiempo, los contenidos de agua y de perfume alcan-  
zaron un punto de agotamiento (para 5% de agua aproximadamen-  
te) para el cual el disco se volvió azul brillante (debido  
a la deshidratación de la sal de cobalto).

#### EJEMPLO XI

Cerezas Moldeadas

Se mezclaron 264 ml de metacrilato de hidroxietilo, 168 ml de un polioxietileno(10)poli(aril-fenol), 6 ml de dimetacrilato de etilenglicol, y 65 ml de esencia de perfume de cereza. Se añadió a esto una solución de 1,1 g de ácido eritórbito en 24 ml de agua, seguido por 0,85 g de persulfato de amonio en 120 ml de agua que contenía un tinte rojo, y la mezcla se vertió rápidamente en moldes de vidrio esféricos (de 40 ml de capacidad aproximadamente). Se insertaron varillas de material plástico de 2,5 cm en la mitad de su longitud en cada uno de los moldes de líquido. Se introdujeron los moldes en un ambiente de dióxido de carbono exento de oxígeno, y se curaron por espacio de 30 minutos. Las cerezas moldeadas transparentes contenían 10% de perfume de cereza y 22% de agua.

EJEMPLO XIIEstrella Bilaminar

12,5 ml de metacrilato de hidroxietilo, 9,8 ml de nonilfenoxi-polietoxietanol (HLB 13,0), 0,25 ml de tetraacrilato de pentaeritrita, y 14,8 ml de esencia de perfume de madreselva se mezclaron con 0,13 g de ácido ascórbico disueltos en 2 ml de agua, y se agitaron después con 0,10 g de persulfato de amonio disueltos en 10,0 ml de agua y 1 gota de tinte verde acuoso. Un molde en forma de estrella se llenó hasta su mitad con la mezcla, y se curó durante 20 minutos, sin taparlo. Se vertió sobre esto la mezcla siguiente: 12,5 ml de metacrilato de hidroxietilo, 9,8 ml de nonilfenoxi polietoxi etanol (HLB 13,0), 0,13 ml de dimetacrilato de etilenglicol, 14,8 ml de esencia de madreselva, 0,13 g de ácido ascórbico en 2 ml de agua, 0,10 g de persulfato de

1 amonio en 20 ml de agua y 1 gota de tinte verde acuoso. La  
mezcla se cubrió con poli(cloruro de vinilideno) y se dejó  
solidificar. La estrella bilaminar resultante, una vez sa  
cada del molde, se rizó lentamente con el tiempo a medida  
5 que la esencia de perfume y el agua se evaporaron lentamen  
te a lo largo de un período de varias semanas. (Un lado de  
la estrella contenía 30% de esencia de perfume y 24% de agua,  
el otro contenía 25% de esencia y 37% de agua).

#### EJEMPLO XIII

##### Disco Contraíble

10 Se mezclaron juntamente 25 ml de metacrilato de  
hidroxietilo, 9,8 ml de 2-metoxietanol, 8,4 ml de propilen-  
glicol, 7,6 ml de acetato de 2-hidroxietilo, 0,25 ml de di  
metacrilato de etilenglicol, y 19 ml de esencia de perfume  
15 de rosas. Se incorporaron, con agitación, una solución de  
0,13 g de ácido ascórbico en 1 ml de agua seguida por 0,1  
g de persulfato de amonio en 2 ml de agua, y la mezcla se  
vertió en una cápsula y se cubrió con una película de poli(clo  
20 ruro de vinilideno) impermeable al aire durante 1 hora. El  
disco contenía 25% de esencia de perfume y un total de 42%  
de vehículos de esencia de perfume volátiles (con inclusión  
de agua) que se evaporaban a velocidades diferentes. Los  
tres vehículos orgánicos se caracterizaban por tener funci  
25 nalidad lipofílica e hidrofílica. Después de la evaporación  
total de todos los componentes volátiles, el disco se había  
contraído a un tercio de su tamaño original.

#### EJEMPLO XIV

##### Acondicionador de Manos Perfumado para Esponjas

30 10 ml de metacrilato de hidroxipropilo, 5 ml de  
nonilfenoxi-polietoxietanol (HLB 8,8), 0,25 ml de triacrilato

to de pentaeritritilo, 2,4 ml de esencia de perfume de madre selva, 5 ml de miristato de isopropilo, y 0,9 ml de una solución acuosa al 23% de ácido ascórbico se mezclaron con 0,1 ml de peróxido de hidrógeno al 35% y 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado, se vertieron en una cápsula petri de 8,75 cm de diámetro, y se cubrieron con una hoja impermeable de poli(cloruro de vinilideno). El disco contenía 10% de esencia de perfume y 21% de esencia de miristato de isopropilo; y se cortó en tiras de 12,7 mm x 2,5 cm para su inserción en rendijas practicadas en el centro de esponjas para uso doméstico (de celulosa o espuma de poliuretano). Durante su utilización, cuando las esponjas están húmedas, desprenden un aroma agradable y el aceite de miristato de isopropilo, sedante de la piel.

#### EJEMPLO XV

##### Jabonera Moldeada

57 ml de metacrilato de hidroxipropilo, 26 ml de nonilfenoxi-poliétoxietanol (HLB 12,5), 2,7 ml de triacrilato de pentaeritrita y 11 ml de esencia de perfume de lila se mezclaron con 4,4 ml de una solución acuosa al 23% de ácido ascórbico, y se agitaron con 1 gota de solución de cristal violeta y 0,48 ml de peróxido de hidrógeno al 35%; se mezclaron rápidamente con lo anterior 5 gotas de ácido clorhídrico concentrado, y la mezcla se vertió en un molde de jabonera, y se tapó con película de poli(cloruro de vinilideno). El producto resultante, después de 10 minutos de polimerización y enfriamiento, era ópticamente claro y duro, con grietas internas distribuidas al azar (consecuencia del grado relativamente alto de reticulación). Contenía 2,4% de agua y 11% de esencia de perfume. Cuando se emplea como

1 jabonera, el exceso de agua del jabón recién utilizado hace  
que la jabonera se hidrate parcialmente, y la evaporación  
subsiguiente de la humedad absorbida "acelera" el perfume  
de lila por encima de su ritmo (o velocidad) de evaporación  
5 normal.

#### EJEMPLO XVI

##### Disco Sensible a la Humedad

25 ml de metacrilato de hidroxietilo, 20 ml de  
nonilfenoxi-poliétoxietanol (HLB 12,5), 0,50 ml de dime-  
10 tacrilato de etilenglicol, 14,2 ml de esencia de lavanda  
y 1 g de cloruro de calcio (anhidro) en 8 ml de agua se  
mezclaron con 0,13 g de ácido ascórbico disueltos en 2 ml  
de agua, seguidos por 0,1 g de persulfato de amonio en 2  
ml de agua y 1 gota de tinte violeta, se vertieron en un  
15 molde termoformado con la figura de una flor y se cubrie-  
ron con una película de poli(cloruro de vinilideno) imper-  
meable al aire. Esta muestra era sensible a la humedad  
relativa existente en su ambiente. Después que algo de su  
contenido de humedad codestiló con el 20% de la esencia  
20 de perfume disuelta, el producto alcanzó una composición  
en la que por encima de humedades relativas ambiente de  
aproximadamente 35-40% el producto absorbía humedad del  
ambiente, la cual humedad codestilaba luego con la esencia  
de perfume cuando la humedad descendía proporcionando una  
25 "aceleración" al ritmo de evaporación normal de la esencia  
de perfume. Este efecto de "bomba de humedad" se repetía  
por sí mismo durante la vida efectiva del producto.

#### EJEMPLO XVII

##### Hoja de Roble Moldeada

30 16 ml de metacrilato de hidroxipropilo, 3 ml de

1 octilfenoxi-poli-etoxietanol (HLB 12), 1 ml de triacrilato  
de pentaeritrita, y 2,42 ml de una esencia de perfume paten-  
tada se mezclaron con una solución de 300 mg de ácido ascór-  
bico en 1 ml de agua, después de lo cual se añadió 1 ml de  
5 peróxido de hidrógeno al 3% y 1 gota de tinte verde acuoso,  
y finalmente 1 gota de ácido clorhídrico concentrado; se  
agitó y se vertió en un molde termoformado con la figura  
de una hoja (de 6,35 mm de espesor), se cubrió con película  
de poli(cloruro de vinilideno) impermeable al aire, y se  
10 curó. El producto se retiró del molde al cabo de 5 minutos  
y era transparente y rígido, conteniendo 10% de perfume y  
8% de agua, y se intercaló en un marco vertical como odori-  
zador de ambientes.

#### EJEMPLO XVIII

##### Pollo Moldeado

15 65 ml de metacrilato de hidroxietilo, 67 ml de  
noniofenoxi-poli-etoxietanol (relación HLB 12,5), 3,1 ml de  
dimetacrilato de etilenglicol, y 37,5 ml de esencia de per-  
fume de rosas con 340 mg de ácido ascórbico disueltos en  
20 2,6 ml de agua se mezclaron con 260 mg de persulfato de amo-  
nio disueltos en 12 ml de agua, se vertieron en un molde de  
caucho de silicona en forma de pollo, se cubrieron con una  
hoja de poli(cloruro de vinilideno) de 25,4 micras de espe-  
sor, y se curaron durante 20 minutos. El producto resulta-  
25 te era un pollo transparente y sólido que contenía 20% de  
esencia de perfume de rosas.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Un método para la preparación de un polímero sintético activo que contiene hidroxilo, que comprende polimerizar un monómero vinílicamente insaturado que contiene hidroxilo en presencia de un ingrediente activo volatilizable y un agente solubilizante que consiste en un catión orgánico o un compuesto no iónico, que tiene características tanto hidrófilas como lipófilas, que es compatible con, o soluble en, el polímero y que es más compatible con el ingrediente activo o un ingrediente del mismo, que lo es el polímero, haciendo reaccionar conjuntamente dichas moléculas de monómero en presencia de un catalizador de polimerización.

2<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el polímero que contiene hidroxilo es un polímero de al menos un éster carboxílico vinílicamente insaturado que tiene al menos una función hidrófila.

3<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el que dichas funciones hidrófilas comprenden al menos un grupo hidroxilo.

4<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3<sup>a</sup>, en el que los monómeros utilizados para formar el

1 polímero comprenden ésteres de hidroxietilo, de hidroxipro-  
pilo, de hidroxibutilo y/o de glicerilo de los ácidos acrí-  
lico y/o metacrílico.

5 5<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros  
comprenden derivados polioxialcoholados de los ésteres espe-  
cificados en la reivindicación 4<sup>a</sup>.

10 6<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros  
comprenden una proporción de monómeros que tienen al menos  
dos funciones vinílicas.

15 7<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindica-  
ción 6<sup>a</sup>, en el que los monómeros comprenden diacrilatos y/o  
dimetacrilatos de etilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,6-hexa-  
nodiol, glicerina y/o trimetilolpropano.

8<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros  
utilizados para producir dicho polímero comprenden triacri-  
lato, y/o trimetacrilato de trimetilolpropano.

20 9<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros  
utilizados para producir dicho polímero comprenden triacri-  
lato y/o trimetacrilato de pentaeritrita.

25 10<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero con-  
tiene 50% de grupos hidroxilo o funcionalidad hidrofílica  
equivalente basada en la proporción molar de monómero.

30 11<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindi-  
cación 10<sup>a</sup>, en el que el polímero contiene al menos 90% de  
grupos hidroxilo basado en la proporción molar de monómero.

1 12<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero contiene hasta 20% de ramificación basado en el número de unidades de monómero.

5 13<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que el polímero tiene hasta 10% de ramificación basado en el número de unidades de monómero.

10 14<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el solubilizante tiene un peso molecular menor que 1200.

15 15<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el solubilizante es un agente tensioactivo o hidrotropo no iónico.

15 16<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que el agente solubilizante es un poli(óxido de alcoholeno) que tiene de 2 a 25 unidades de oxialcoholeno o un condensado de polioxialcoholeno con un alcohol graso o alcoholifenol o con un éster de glicerina o de sorbita, o con un ácido graso.

20 17<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, en el que el agente solubilizante es acetato de hidroxietilo, metil-hidroxietil-cetona, éter metil-hidroxietílico o propanodiol.

25 18<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, en el que el agente solubilizante es un agente tensioactivo catiónico.

30 19<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el solubilizante está presente en una proporción comprendida entre 4 y 200 por ciento en moles basado en la cantidad de monómero utilizada

1 para la preparación del polímero.

20<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente activo comprende un perfume.

5 21<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente activo comprende un insecticida volátil.

10 22<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente activo está presente en una proporción de 2,5% a 100% basado en el peso de monómero utilizado para la preparación del polímero.

15 23<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero contiene entre 1 y 40% en peso de agua basado en el peso de monómero utilizado para la preparación del polímero.

20 24<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende mezclar entre sí una mezcla de monómeros que contiene ésteres de hidroxialcohol de ácidos carboxílicos vinílicamente insaturados, un agente solubilizante como se define aquí y un catalizador de polimerización que comprende ácido ascórbico y/o ácido araboascórbico y agua suficiente para promover la polimerización.

25 25<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 24<sup>a</sup>, en el que el catalizador comprende un peróxido.

26<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 25<sup>a</sup>, en el que el peróxido es peróxido de hidrógeno.

30 27<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24<sup>a</sup> a 26<sup>a</sup>, en el que la mezcla de monó-

1 meros comprende un tri- y/o tetra-acrilato o metacrilato de  
pentaeritrita.

5 28<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones 24<sup>a</sup> a 27<sup>a</sup>, en el que la mezcla compren  
de un ingrediente activo volátil.

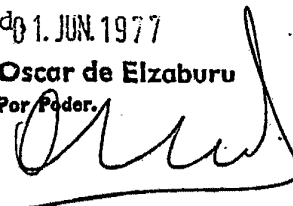
29<sup>a</sup>.- Un método para la preparación de un  
polímero sintético activo que contiene hidroxilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid 1. JUN. 1977

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Feder.



15

20

25

30