

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 052 437**

(51) Int. Cl.:

<b>C08F 216/38</b>	(2006.01)	<b>C09J 133/06</b>	(2006.01)	<b>C09D 133/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/04</b>	(2006.01)	<b>C09J 137/00</b>	(2006.01)	<b>C09D 137/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/12</b>	(2006.01)	<b>C08F 218/08</b>	(2006.01)	<b>C09J 129/04</b>	(2006.01)
<b>C08F 224/00</b>	(2006.01)	<b>C08F 2/06</b>	(2006.01)	<b>C09J 133/02</b>	(2006.01)
<b>C09D 129/14</b>	(2006.01)	<b>C08F 216/38</b>	(2006.01)	<b>C09J 133/06</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/02</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/04</b>	(2006.01)	<b>C09J 137/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/06</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/12</b>	(2006.01)	<b>C08F 218/08</b>	(2006.01)
<b>C09D 137/00</b>	(2006.01)	<b>C08F 224/00</b>	(2006.01)	<b>C08F 2/06</b>	(2006.01)
<b>C09J 129/04</b>	(2006.01)	<b>C09D 129/14</b>	(2006.01)		
<b>C09J 133/02</b>	(2006.01)	<b>C09D 133/02</b>	(2006.01)		

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2023 PCT/EP2023/055959**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2023 WO23241833**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2023 E 23709235 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2025 EP 4511406**

(54) Título: **Método de producción de copolímeros degradables y de origen biológico por polimerización radical de acetales de ceteno y ácido crotónico o sus ésteres y copolímeros así producidos, así como usos de los mismos**

(30) Prioridad:

**14.06.2022 WO PCT/EP2022/066103**  
**14.06.2022 WO PCT/EP2022/066103**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.01.2026**

(73) Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY (100,00%)**  
**Barrio Sarriena s/n**  
**48940 Leioa (Bizkaia), ES**

(72) Inventor/es:

**ZANONI, ARIANNA;**  
**GABIRONDO AMENABAR, ELENA;**  
**BARQUERO SALABERRIA, AITOR;**  
**SARDON MUGURUZA, HARITZ y LEIZA, JOSE RAMON**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 3 052 437 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**

Método de producción de copolímeros degradables y de origen biológico por polimerización radical de acetales de ceteno y ácido crotónico o sus ésteres y copolímeros así producidos, así como usos de los mismos

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo técnico de los copolímeros y las composiciones poliméricas que comprenden estos copolímeros, que son al menos parcialmente de origen biológico y degradables en condiciones definidas, así como a los diversos usos de los mismos y a un método para su producción.

Particularmente, la presente invención se refiere al campo técnico de la producción de copolímeros y composiciones poliméricas que comprenden estos copolímeros, especialmente copolímeros y composiciones poliméricas respectivas, respectivamente, que son apropiados para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, pero también para muchas otras aplicaciones (tales como, p. ej., aditivación, compatibilización, etc.).

Especialmente, la presente invención se refiere al campo técnico de la producción de copolímeros de origen biológico y degradables y composiciones poliméricas, respectivamente, que comprenden estos copolímeros, particularmente a copolímeros de origen biológico y degradables y a las composiciones poliméricas respectivas, respectivamente, que son apropiados para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos, pero también para muchas otras aplicaciones (tales como, p. ej., aditivación y compatibilización).

Especialmente, la presente invención se refiere a un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno (cíclicos) y ésteres crotónicos (es decir, en otras palabras, un copolímero de acetal de ceteno/crotónico o, como sinónimos, un copolímero que comprende fracciones/unidades estructurales derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y fracciones/unidades estructurales derivadas de ésteres crotónicos), particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos, pero también para muchas otras aplicaciones (tales como aditivación y compatibilización), así como al copolímero así producido o así obtenible, así como a sus diversos usos, empleos y aplicaciones.

Es más, la presente invención también se hace referencia a una composición polimérica, particularmente apropiada para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos, en donde la composición polimérica comprende al menos un copolímero inventivo obtenible u obtenido por el método inventivo, así como a los diversos usos, empleos y aplicaciones de tal composición polimérica.

Por otra parte, la presente invención también se refiere a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, que es especialmente degradable o eliminable en condiciones neutras o básicas (es decir, alcalinas) y que comprende el copolímero inventivo obtenible u obtenido por el método inventivo o una composición polimérica que comprende el copolímero inventivo, respectivamente.

Además, la presente invención también hace referencia a un material de revestimiento (particularmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores), que es especialmente degradable o eliminable en condiciones neutras o básicas (es decir, alcalinas) y que comprende el copolímero inventivo obtenible u obtenido por el método inventivo o una composición polimérica que comprende el copolímero inventivo, respectivamente.

En última instancia, la presente invención también hace referencia a un producto seleccionado del grupo que consiste en lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos y aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos, especialmente en donde tal producto es degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), que comprende el copolímero inventivo obtenible u obtenido por el método inventivo o una composición polimérica que comprende el copolímero inventivo, respectivamente.

### **Antecedentes de la invención**

Uno de los retos más importantes del siglo actual es disminuir la cantidad de residuos y desechos producidos por el ser humano. El Banco Mundial prevé que la cantidad anual de residuos sólidos urbanos pase de 1,3 mil millones de toneladas a 2,2 mil millones de toneladas en 2025. Aparte del residuos de papel, metálicos y de vidrio, sobre todo los residuos orgánicos y de plástico representan una proporción considerable y sustancial de la cantidad total de residuos.

- 5 Ante todo, en el siglo XXI, los efectos de la contaminación ambiental y la emisión de gases de efecto invernadero han provocado un cambio claro y significativo en el estado del medio ambiente mundial. La producción y el empleo de plásticos contribuyen enormemente a esta crisis mundial, ya sea con la liberación de microplásticos por la degradación de los plásticos y/o con la liberación de CO<sub>2</sub> durante las etapas de producción y eliminación, desde la extracción del petróleo hasta la incineración (véase, p. ej., S. RameshKumar *et al.*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 2020, 21: 75-81 "Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends"; cf. también: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>). Esta crisis global, junto con el agotamiento de los recursos fósiles, da lugar a una creciente atención hacia los polímeros y plásticos degradables, especialmente biodegradables y/o de origen biológico.
- 10 20 De este modo, debido a la creciente preocupación por el medio ambiente, los procesos de reciclado son cada vez más importantes. Especialmente, el reciclado de materiales es particularmente eficaz cuando se separan los distintos tipos de materiales y se reciclan individualmente. En este contexto, es especialmente importante eliminar también, particularmente sin dejar residuos, etiquetas, revestimientos, cintas, etc. de las superficies respectivas (p. ej., de botellas, cajas, bolsas, envases, envoltorios, etc.) fabricados, p. ej., de acero inoxidable, vidrio o plásticos tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), polietilentereftalato (PET), etc.
- 15 25

En este contexto, existe una creciente demanda de materiales plásticos o poliméricos degradables (p. ej., usados como adhesivos, revestimientos, etc.) con el fin de poder eliminar tales materiales plásticos o poliméricos, posiblemente sin dejar residuos significativos, de las superficies y objetos a reciclar.

- 30 35 Sin embargo, a pesar de la creciente necesidad de materiales plásticos o poliméricos degradables (p. ej., para su uso como o en adhesivos, revestimientos, etc.), los respectivos métodos de su producción no suelen ser compatibles con los requisitos y limitaciones medioambientales (p. ej., dado que muchos métodos de producción usan ingredientes o materiales nocivos y/o tóxicos, tales como, p. ej., compuestos orgánicos volátiles, COVs, catalizadores metálicos, etc. y/o generan residuos muy contaminados). De manera adicional, la mayoría de los procesos convencionales de producción de tales materiales plásticos o poliméricos degradables requieren el uso de materias primas o materiales de partida a base de petróleo y un elevado consumo de energía, lo que conlleva una huella de carbono global perjudicial y elevada.
- 40 Particularmente, los plásticos o polímeros degradables suelen sintetizarse mediante reacciones de policondensación que por lo general requieren altas temperaturas y condiciones de presión reducida. En consecuencia, estos métodos de síntesis no sólo constituyen procesos que consumen energía, sino que también son difíciles de manipular o transferir a gran escala para su aplicación industrial.
- 45

Por otra parte, la mayoría de los procesos convencionales de producción de tales materiales plásticos o poliméricos degradables suelen dar lugar a productos con propiedades de rendimiento significativamente reducidas, que impiden su aplicabilidad universal.

- 50 Particularmente, con respecto al campo técnico de los adhesivos, existe una necesidad creciente de adhesivos degradables, ya que, debido a la creciente preocupación por el medio ambiente, los procesos de reciclado son cada vez más importantes cuando en el contexto de los procesos de reciclado es esencial poder eliminar, especialmente eliminar por completo, los adhesivos usados del sustrato respectivo en condiciones definidas o bajo demanda, especialmente usando métodos de eliminación económicos y respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los adhesivos convencionales no son completamente degradables, al menos no en condiciones leves o moderadas.

60 Pero, también para muchas otras aplicaciones y empleos de materiales plásticos o poliméricos, es importante que estos materiales sean degradables, especialmente en condiciones definidas y particularmente leves y/o que estos materiales puedan someterse a procesos de reciclado convencionales o eficientes, especialmente económicos y respetuosos con el medio ambiente, con el fin de cumplir los crecientes requisitos medioambientales. En este sentido, por ejemplo y de forma no limitativa, puede mencionarse la aplicación y el empleo de materiales plásticos o poliméricos en o como materiales de revestimiento (p. ej., materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores), lubricantes, productos agrícolas (p. ej., semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente los revestimientos de semillas o los acondicionadores del suelo), limpiadores domésticos (p.

ej., detergentes para ropa y lavados a mano), tintas, productos para el cuidado personal (p. ej., productos para el cuidado facial y corporal), cosméticos, productos farmacéuticos, envases (p. ej., envases alimentario y otros envases) o sistemas de suministro de fármacos (p. ej., para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas), aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos, etc.

5 Sin embargo, la mayoría de las técnicas convencionales de la técnica anterior no permiten producir plásticos o polímeros degradables en condiciones económicas y compatibles con el medio ambiente que también sean aplicables a requisitos industriales o a gran escala. Ante todo, estos plásticos o polímeros degradables están determinados para una aplicabilidad muy limitada, si no única, pero no para un uso generalizado o incluso universal.

10 Es más, la mayoría de los enfoques de la técnica anterior proporcionan polímeros que son meramente sintéticos o se basan en un contenido de origen biológico muy bajo o insignificante.

15 La patente europea EP 3 722 334 A1 se refiere a un método que comprende las etapas que consisten en poner en contacto en condiciones de polimerización en emulsión acetato de vinilo, un monómero de acetal de ceteno cíclico y un monómero de ácido monoetilénicamente insaturado o una sal del mismo para formar una dispersión acuosa de partículas de copolímero que comprenden unidades estructurales de acetato de vinilo, el acetal de ceteno cíclico y el monómero de ácido monoetilénicamente insaturado o sal del mismo.

20 Por otra parte, Hugo Fouilloux *et al.* "Production and Polymerization of Biobased Acrylates and Analogs", Macromolecular Rapid Communications, vol. 42, n.º 3, 12 de enero de 2021, página 2000530 se refiere a la producción y polimerización de acrilatos y análogos de origen biológico.

25 Ren L. *et al.* "Free-Radical Copolymerization Behaviour of 5,6-Benzo-2-Methylene-1,3-Dioxepane and Methacrylic Acid via the *in situ* Generation of 3-Methyl-1,5-Dihydrobenzo(e)(1,3)dioxepin-3-yl Methacrylate and 2-(Acetoxymethyl)benzyl Methacrylate", Macromolecules, American Chemical Society, EE. UU., vol. 40, n.º 22, 30 de octubre de 2007, páginas 7834-7841 se refiere al comportamiento de copolimerización por radicales libres de 5,6-benzo-2-metilen-1,3-dioxepano y ácido metacrílico mediante la generación *in situ* de 3-metil-1,5-dihidrobenzo[e][1,3]dioxepin-3-il-metacrilato y 2-(acetoximetil)bencil metacrilato.

30 El documento WO 2011/141522 A1 se refiere a un material superabsorbente que comprende un copolímero reticulado biodegradable, en donde el copolímero comprende al menos una unidad constitutiva A, en donde la unidad A se deriva de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, y al menos una unidad constitutiva adicional B, en donde la unidad B es adecuada para insertar al menos un punto de rotura predeterminado biológicamente escindible en la cadena principal del copolímero reticulado.

35 Por otra parte, Ding Dongdong *et al.* "A degradable copolymer of 2-methylene-1,3-dioxepane and vinyl acetate by photo-induced cobalt-mediated radical polymerization", Polymer Chemistry, vol. 7, n.º 33, 1 de enero de 2016, páginas 5258-5264 se refiere a un copolímero degradable de 2-metileno-1,3-dioxepano y acetato de vinilo mediante polimerización radical fotoinducida mediada por cobalto.

40 En última instancia, Sun L. F. *et al.* "Synthesis and Enzymatic Degradation of 2-Methylene-1,3-dioxepane and Methyl Acrylate Copolymers", Departamento de Química, Universidad de Wuhan, 30 de junio de 2003, páginas 2898-2904 se refiere a la síntesis y degradación enzimática de copolímeros de 2-metileno-1,3-dioxepano y acrilato de metilo.

45 De este modo, en la técnica anterior, no existen polímeros o composiciones poliméricas de alto rendimiento que sean apropiados para un uso generalizado o incluso universal y que sean degradables o eliminables en condiciones predefinidas, especialmente moderadas o leves, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que proporcionan, al mismo tiempo, propiedades de rendimiento suficientes o incluso mejoradas (p. ej., particularmente la adhesividad y la adherencia, así como la cohesividad en el caso de los adhesivos), especialmente para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes y/o para un uso universal.

## 55 **Objetos de la presente invención**

Por tanto, lo que se necesita son materiales poliméricos (es decir, polímeros o copolímeros, respectivamente, así como composiciones poliméricas que los comprenden), qué materiales poliméricos son especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, que permiten una multitud de empleos y aplicaciones diferentes) y qué materiales poliméricos son adicionalmente degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y cuyos materiales poliméricos poseen al mismo tiempo propiedades de alto rendimiento (tales como, p. ej., las propiedades de alto rendimiento de PSA en caso de uso para adhesivos, por ejemplo, adhesividad, etc.).

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método para producir copolímeros que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes), en donde las desventajas y/o inconvenientes de la técnica anterior antes mencionados deberían evitarse al menos parcialmente o incluso superarse al menos esencialmente.

5 Particularmente, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método para producir copolímeros que sean degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes),

10 Especialmente, a la vista de la técnica anterior descrita anteriormente, otro problema subyacente a la presente invención es especialmente proporcionar copolímeros que sean degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes), en donde tales copolímeros están destinados a evitar al menos parcialmente o incluso a superar al menos esencialmente las desventajas y/o inconvenientes de la técnica anterior antes mencionados.

15 20 Particularmente, otro problema particular más abordado por la presente invención es el de proporcionar copolímeros que sean especialmente apropiados para su uso como o en un adhesivo (p. ej., adhesivo sensible a la presión) o material de revestimiento, pero también para otras aplicaciones, cuyos copolímeros, especialmente para los diversos usos a los que pueden aplicarse, están destinados a proporcionar buenas o incluso excelentes propiedades de rendimiento y son, al mismo tiempo, degradables, especialmente biodegradables, cuando se someten a un tratamiento en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas).

25 30 35 Es más, aún objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método respectivo para producir copolímeros que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes) y que sean degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuyos copolímeros y su respectivo método de producción deberán ser compatibles con los requisitos y limitaciones medioambientales, evitando especialmente el uso de ingredientes o materiales nocivos y/o tóxicos (tales como, p. ej., los compuestos orgánicos volátiles, COVs, etc.) y no generando residuos altamente contaminados.

40 45 Por otra parte, otro objetivo más de la presente invención consiste en proporcionar un método para producir copolímeros que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes) y que sean degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuyos copolímeros deberán ser económicos y rentables en su producción y deberán ser fáciles y universales de usar y aplicar.

50 55 Especialmente, otro objetivo más de la presente invención consiste en proporcionar y/o desarrollar un método novedoso para producir copolímeros novedosos que sean especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes) y que sean degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuyos copolímeros muestran, al mismo tiempo, propiedades buenas o incluso excelentes de rendimiento (p. ej., adhesión especialmente buena o incluso mejorada cuando se usan como o en adhesivos, etc.), al tiempo que son compatibles con el medio ambiente, económicos y rentables en su producción, así como fáciles y universales de usar y aplicar.

60 65 En última instancia, también aún otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un producto polimérico o a base de polímero (especialmente un producto polimérico o a base de polímero seleccionado de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos, así como aditivos y agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos, qué producto polimérico o a base de polímero debe ser especialmente degradable, especialmente biodegradable o eliminable en condiciones definidas (particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuyo producto polimérico o a base de polímero muestra al mismo tiempo propiedades de rendimiento buenas o incluso mejoradas, a la vez que son compatibles con el medio

ambiente, económicos y rentables en su producción, así como fáciles y universales de usar y aplicar.

### Compendio de la invención

- 5 La presente invención, según un **primer** aspecto de la presente invención, se refiere a un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero permite múltiples aplicaciones y es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, según la reivindicación 1, respectivamente; otras realizaciones especialmente ventajosas del método inventivo son la materia objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes del método.
- 10 15 Es más, según un **segundo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos (= un copolímero acetal de ceteno/crotónico), particularmente a un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos, particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, como se define en las reivindicaciones 8 y 9, respectivamente, en donde otras realizaciones especialmente ventajosas del copolímero inventivo son la materia objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.
- 20 25

Por otra parte, según un **tercer** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a una composición polimérica, particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, como se define en la reivindicación 13.

- 30 35 De manera adicional, según un **cuarto** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a varios usos inventivos de los copolímeros de la presente invención y de la composición polimérica de la presente invención, respectivamente, como se define en las reivindicaciones 14 y 15.

- 40 Además, según un **quinto** aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), como se define en la reivindicación 16.

- 45 Por otra parte, según un **sexto** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un material de revestimiento, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), particularmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores, como se define en la reivindicación 17.

- 50 55 60 Es más, según un **séptimo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un producto como se define en la reivindicación 18, cuyo producto se selecciona del grupo que consiste en (i) lubricantes; (ii) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (iii) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (iv) tintas; (v) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (vi) cosméticos; (vii) productos farmacéuticos; (viii) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (ix) sistemas de suministro de fármacos.

Antes de describir con más detalle a continuación en el presente documento la presente invención, se dan las siguientes observaciones generales:

65 Se apreciará y no hace falta decir que, en lo que sigue, las características, realizaciones, configuraciones o similares que se describen o citan en lo sucesivo en el presente documento para un solo aspecto de la presente invención o con el fin de evitar repeticiones, por supuesto, también se aplican correspondientemente y *mutatis mutandis* en relación con todos los otros aspectos de la presente invención.

Por otra parte, cualquier valor, número, figura, intervalo, parámetro y similares indicados a continuación en el presente documento pueden determinarse o verificarse, en principio, mediante métodos de determinación normalizados o expresamente especificados o bien mediante métodos de determinación bien conocidos per se por los expertos en la técnica.

5

Además, en relación con cualquier indicación relativa o basada en porcentajes que se mencione a continuación, en particular, cantidades basadas en el peso, huelga decir que estas indicaciones, en el contexto de la presente invención, deben ser seleccionadas y/o combinadas por un experto en la técnica, de tal manera que la suma total resultante, incluyendo, en su caso, otros componentes/ingredientes, sea siempre del 100 % o del 100 % en peso, respectivamente.

10

Ante todo, en este sentido, huelga decir que se prefieren las combinaciones de las características descritas a continuación que caracterizan la presente invención y que tienen el mismo nivel de preferencia (p. ej., combinaciones de los mismos niveles de preferencia para definiciones de diferentes sustituyentes de la misma fórmula química, combinaciones de los mismos niveles de preferencia para la indicación de cantidades o relaciones de diferentes unidades estructurales o fracciones, etc.).

15

Habiendo dicho esto y con estas disposiciones, la presente invención se describirá con más detalle a continuación en el presente documento.

20

### **Descripción detallada de la invención**

25

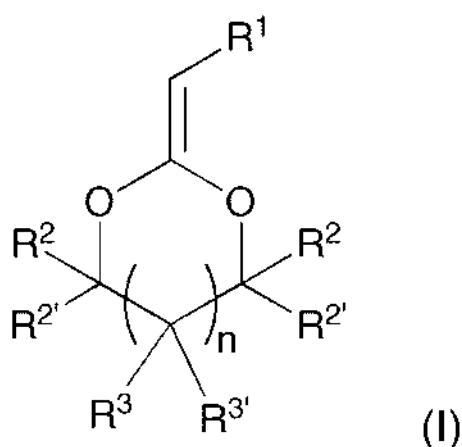
Según un **primer** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos,

30

en donde el método comprende producir, mediante polimerización radical, un copolímero obtenible por copolimerización de monómeros (fracciones) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

35

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos según la fórmula general (I)



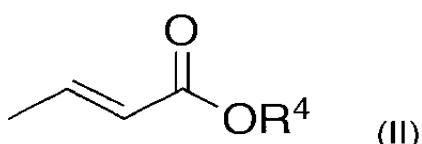
en donde en la fórmula general (I):

40

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R¹ indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R² y R²', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R² y R²' forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R²' forman parte de un doble enlace o ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R²' es hidrógeno;

5 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;

10 (ii) al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II)



15 en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y aún más preferiblemente indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

20 (iii) opcionalmente, al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado que sea diferente de (i) y (ii) y que comprenda al menos un enlace etilénicamente insaturado;

25 en donde la polimerización radical se realiza como una polimerización radical por abertura de anillo alternante con abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos según la fórmula general (I);

30 en donde la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar para el 10 % al 99 % de (i) los al menos uno de los primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cíclicos según la fórmula general (I),

en donde la polimerización radical se realiza como polimerización en masa o se realiza en al menos un disolvente orgánico aprótico exento de agua.

35 De este modo, en el caso de la presente invención, el método inventivo da lugar a un copolímero que comprende, dentro del copolímero (es decir, dentro de la estructura copolimérica), unidades estructurales derivadas de los monómeros definidos anteriormente (i) y (ii) y opcionalmente (iii).

40 Sorprendentemente, como han descubierto inesperadamente los solicitantes, las especies monoméricas mencionadas anteriormente (i) y (ii) (es decir, el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos (i), por una parte, y el al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de compuestos crotónicos (ii), por otra parte, y opcionalmente el al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado (iii) definido anteriormente), en nombre del método inventivo, se someten a copolimerización con elevadas tasas de conversión y con altos rendimientos. Esto es aún más sorprendente si se tiene en cuenta que los respectivos monómeros (i) y (ii) experimentan cada uno una homopolimerización con tasas de conversión muy bajas y rendimientos muy bajos solamente. En otras palabras, aunque los monómeros (i) y (ii), en nombre de la homopolimerización, apenas reaccionan consigo mismos, sorprendentemente copolimerizan según el método inventivo con excelentes tasas de conversión y rendimientos.

50 55 Es más, lo que también resulta sorprendente es el hecho de que las especies monoméricas mencionadas anteriormente (i) y (ii) y, opcionalmente, (iii) se copolimerizan de forma alterna, dando lugar así a los denominados copolímeros alternantes donde las unidades estructurales derivadas de los monómeros definidos anteriormente (i) y (ii) y opcionalmente (iii) se disponen de forma alterna en el copolímero resultante. Esto da lugar a las características específicas de los copolímeros inventivos resultantes, que poseen así las propiedades de rendimiento requeridas distribuidas uniformemente por toda la estructura copolimérica, lo que resulta particularmente ventajoso para los diversos empleos y aplicaciones de los copolímeros inventivos. Debido al proceso de copolimerización radical alternante en nombre del presente método, las unidades monoméricas (i) y (ii) y opcionalmente (iii) se distribuyen uniformemente por toda la estructura copolimérica.

- Ante todo, según el método inventivo, la polimerización radical se realiza con apertura de anillos parcial (es decir, sólo parcial, es decir, no completa) de la estructura monomérica (i) seleccionada de acetales de ceteno cílicos, cuya apertura de anillos parcial da lugar a fracciones de éster lineales y, ante todo, degradables, especialmente biodegradables, dentro de la estructura copolimérica. La apertura de anillos parcial significa que la apertura de anillos no se produce por completo, es decir, no para todos los monómeros (i) seleccionados de acetales de ceteno cílicos y que participan en la reacción de polimerización; en otras palabras, para esta parte (fracción) restante o residual de monómeros (i) seleccionados de acetales de ceteno cílicos la polimerización se produce bajo retención anular.
- 5 Esto significa, en otras palabras, que, según el método inventivo, la polimerización radical se realiza sólo con apertura de anillo parcial de la estructura monomérica (i) seleccionada de acetales de ceteno cílicos (es decir, excluyendo la apertura de anillo completa, es decir, excluyendo que para todas las especies de monómeros (i) se produzca la apertura de anillo durante la polimerización) por lo que para la parte (fracción) residual o restante de los monómeros (i) la polimerización radical se realiza bajo retención de anillo de los acetales de ceteno cílicos de las especies de monómeros (i). En otras palabras, el término "parcial" con respecto a la apertura de anillo se refiere a la cantidad total de monómeros (i), es decir, sólo una cierta parte (fracción) de la cantidad total de monómeros (i) experimenta la apertura de anillo de la estructura de acetal cílico (es decir, del anillo de acetal) durante la polimerización, mientras que la parte (fracción) residual o restante de los monómeros (i) se polimeriza bajo retención de anillo.
- 10 Particularmente, debido al hecho de que, en nombre del método inventivo, sólo se induce la apertura de anillo parcial de la estructura de acetal de ceteno cílico del monómero (i), los copolímeros inventivos resultantes comprenden tanto unidades estructurales derivadas del monómero (i) definido anteriormente con una cadena lineal como consecuencia de la apertura de anillo como, adicionalmente, unidades estructurales derivadas del monómero (i) definido anteriormente con todavía una estructura anular, ya que la apertura de anillo sólo se induce parcialmente. Esto da lugar a un perfil muy particular y único de características y propiedades de los copolímeros resultantes, que están determinadas por estas dos unidades estructurales diferentes derivadas del monómero (i) anteriormente definido (es decir, fracciones lineales que comprenden enlaces éster degradables o escindibles, por una parte, y las fracciones que comprenden la estructura anular no escindible mantenida, por otra parte).
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- El hecho de que, según el método inventivo, la polimerización radical se realiza sólo con apertura de anillo parcial de la estructura monomérica (i) seleccionada de acetales de ceteno cílicos (es decir, no para todos los monómeros (i) usados como material de partida, sino sólo para una cierta parte (es decir, fracción) de la cantidad inicial global de monómeros (i)) conduce al hecho de que la degradabilidad del copolímero resultante no es demasiado excesiva, ya que debido a la polimerización de retención de anillo parcial de la especie monomérica (i) también se obtiene en el copolímero resultante una estructura anular no escindible y/o no degradable resultante del monómero (i). Ante todo, controlando la reacción de polimerización es posible controlar el grado o porcentaje de apertura de anillo y, por tanto, el grado de degradabilidad y/o el grado de escisión del copolímero resultante.
- De este modo, en nombre del método inventivo, la polimerización radical se realiza como una copolimerización radical alternante de apertura de anillo parcial con apertura de anillo parcial de la estructura de acetal de ceteno cílico del monómero (i).
- Como se describirá a continuación en el presente documento, más detalladamente, el porcentaje o grado de apertura de anillo de la estructura monomérica (i) puede controlarse de forma intencionada. Por ello, la polimerización radical alternante de los monómeros de acetato de ceteno cílicos (i) bajo apertura de anillo parcial permite un acceso eficiente a copolímeros de poliéster funcionales ajustables o personalizables de la presente invención.
- Debido a la estructura específica del copolímero resultante, creada por la apertura de anillo parcial de la estructura de acetal de ceteno cílico de los monómeros (i), el copolímero resultante es degradable, especialmente biodegradables, en condiciones definidas, ya que los grupos de éster funcionales creados por la reacción de apertura de anillo pueden escindirse fácilmente en condiciones definidas.
- La degradabilidad de los copolímeros inventivos resultantes puede controlarse fácilmente, entre otros, por el grado o porcentaje de apertura de anillo y/o por las relaciones molares de los monómeros de partida (i) y (ii) y opcionalmente (iii) usados. Por ejemplo, mayores grados de apertura de anillo y mayores cantidades molares de estructura monomérica (i) provocan una mayor degradabilidad o escindibilidad del copolímero resultante, mientras que en caso de menores grados de apertura de anillo y menores cantidades molares de estructura monomérica (i) provocan una tendencia reducida del copolímero resultante en cuanto a degradabilidad o escindibilidad.

De manera adicional, el emparejamiento adicional de los monómeros (i) y (ii) definidos anteriormente con un tercer monómero (iii) definido anteriormente en nombre del proceso de copolimerización inventivo permite una flexibilidad estructural aún mayor en cuanto a los copolímeros resultantes. Esto mejora la posibilidad de ajustar o adaptar los copolímeros con respecto a sus respectivas aplicaciones. Esto también da la oportunidad de producir copolímeros que tengan la capacidad de degradarse fácilmente, lo que resulta particularmente interesante en muchas aplicaciones donde se pretende un único uso de los materiales poliméricos.

En su conjunto, el método inventivo proporciona, por primera vez, una técnica eficaz y de alto rendimiento para proporcionar copolímeros degradables del tipo mencionado anteriormente en condiciones económicas y compatibles con el medio ambiente.

Por otra parte, los copolímeros de la presente invención pueden producirse con altos contenidos de materiales de partida de origen biológico, sobre todo con respecto a los monómeros crotónicos (ii). De este modo, los copolímeros resultantes de la presente invención son al menos parcialmente de origen biológico, en particular comprendiendo un alto contenido de origen biológico y, por tanto, poseen una alta compatibilidad medioambiental y una alta biocompatibilidad (particularmente dado que, además, los copolímeros también son degradables, especialmente biodegradables, como ya se ha explicado anteriormente).

A parte de esto, la presente invención, especialmente el método inventivo y los copolímeros obtenibles a partir del mismo, así como sus diversos usos y aplicaciones, se une a multitud de ventajas y particularidades adicionales, que son un claro indicio de patentabilidad, particularmente la inventiva.

El método inventivo produce copolímeros que son especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes), en donde las desventajas y/o inconvenientes de la técnica anterior antes mencionados deberían evitarse al menos parcialmente o incluso superarse al menos esencialmente.

Particularmente, el método inventivo produce copolímeros que son degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (p. ej., particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y que son especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, para una multitud de empleos y aplicaciones diferentes). De manera adicional, como se describió anteriormente, los copolímeros poseen un alto contenido de origen biológico.

Especialmente, el método inventivo de producción es compatible con los requisitos y limitaciones medioambientales, evitando especialmente el uso de ingredientes o materiales nocivos y/o tóxicos (tales como, p. ej., los compuestos orgánicos volátiles, COVs, etc.) y no generando residuos altamente contaminados. En caso de que el método inventivo se realice como un proceso de polimerización en masa, puede evitarse incluso cualquier tipo de disolvente. Es más, el método inventivo es económico y rentable y puede aplicarse y realizarse fácilmente incluso a nivel industrial o a gran escala.

De manera adicional, el método inventivo puede realizarse en condiciones relativamente leves o moderadas, especialmente con temperaturas moderadas, por lo que es bastante moderado en cuanto al consumo de energía si se compara con los métodos de la técnica anterior.

Los copolímeros resultantes proporcionan un rendimiento y unas propiedades de aplicación buenos o incluso superiores, al tiempo que son respetuosos con el medio ambiente, fáciles de usar y aplicar, y se pueden producir de forma económica.

Ante todo, los copolímeros resultantes son especialmente apropiados para un uso generalizado o incluso universal (es decir, permiten una multitud de empleos y aplicaciones diferentes) y además son degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (particularmente, en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y, al mismo tiempo, poseen propiedades de rendimiento buenas o incluso superiores.

Según una realización preferida de la presente invención, el monómero (i) anteriormente definido puede ser 2-metileno-1,3-dioxepano (MDO) y el monómero (ii) es un éster de ácido crotónico.

El monómero 2-metileno-1,3-dioxepano (MDO) pertenece al grupo de los acetales de ceteno cíclicos, es decir, un grupo de monómeros que tienen la capacidad de experimentar β-escisión (es decir, polimerización de abertura de anillo) e incorporación radical en dobles enlaces carbono-carbono (es decir, dobles enlaces C=C) de otros monómeros vinílicos, creando de este modo enlaces éster en la cadena principal del copolímero mediante un mecanismo radical. Además de la polimerización radical de abertura de anillo, los acetales de ceteno cíclicos también podrían polimerizarse por polimerización por retención de anillo, que no produce grupos éster en la cadena principal y, por tanto, se forman polímeros no degradables. Los ciclos de seis miembros en

la estructura de los acetales de ceteno cílicos (CKAs) y las temperaturas más altas favorecen la polimerización por abertura de anillo frente a la retención de anillo, así como el uso de comonómeros vinílicos. La presencia de una estructura similar a la poli(caprolactona) en la cadena principal confiere a los copolímeros de MDO la capacidad de degradarse por hidrólisis. Sin embargo, la reactividad de la MDO con monómeros comerciales comunes es muy desfavorable (véase, p. ej., F. Wenzel *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60 (29), 10479-10488 "Kinetics of Radical Ring Opening Polymerization of the Cyclic Ketene Acetal 2-Methylene-1,3-dioxepane with Vinyl Monomers"; cf. también: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04117>) y, por lo tanto, hace que la producción de copolímeros homogéneos (una cualidad esencial para su degradabilidad) sea todo un reto. Sin embargo, como descubrieron de forma totalmente sorprendente los solicitantes, en nombre de la presente invención, MDO junto con monómeros crotónicos copolimeriza con excelentes tasas de conversión y rendimientos bajo abertura de anillo parcial (es decir, así, a su vez, bajo retención de anillo parcial) para producir copolímeros de MDO/CA alternantes.

Por otro lado, el ácido crotónico (CA) es un ácido carboxílico insaturado. En realidad, es un isómero del ácido metacrílico, que es el precursor de los monómeros de acrilato que, de nuevo, se usan para producir una gran variedad de materiales poliméricos. Curiosamente, el ácido crotónico puede obtenerse a partir de la degradación térmica de poli-(3-hidroxibutirato), que es sintetizado por bacterias a partir de biomasas y, por lo tanto, puede obtenerse fácilmente al 100 % a partir de fuentes renovables (véase, p. ej., A. Parodi *et al.*, Green Chemistry 2021, 23(9), 3420-3427 "Bio-based crotonic acid from poly-hydroxybutyrate: synthesis and photocatalyzed hydroacylation"; cf. también: <https://doi.org/10.1039/d1gc00421b>). De forma similar a sus homólogos derivados del petróleo (p. ej., ácido metacrílico), el ácido crotónico puede functionalizarse con alcoholes de bajo peso molecular (sobre todo de origen biológico) para producir ésteres conocidos como ésteres de ácido crotónico o, como sinónimos, crotonatos, que pueden utilizarse en polimerizaciones radicales como monómeros procedentes de fuentes totalmente de origen biológico. Desafortunadamente, los crotonatos son difícilmente polimerizables y, como mucho, entonces sólo en presencia de catalizadores (véase, p. ej., Y. Takenaka *et al.*, Macromolecules 2019, 52, 11, 4052-4058 "Group-Transfer Polymerization of Various Crotonates Using Organic Acid Catalysts"; cf. también: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00272>). Es más, los polímeros a base de ácido crotónico y éster de crotonato no son biodegradables. Los intentos de copolimerización sólo se han realizado con monómeros no biodegradables que, además, tienen reactividades muy desfavorables.

Los derivados de MDO y CA apenas reaccionan ni consigo mismos ni con monómeros comerciales tales como los acrilatos, metacrilatos y vinilacetatos. Sin embargo, inesperadamente, los solicitantes han descubierto que los derivados de MDO y CA son capaces de formar un copolímero al menos esencialmente perfectamente alternante cuando se copolimerizan juntos (y esto incluso a altos niveles de conversión en tiempos cortos y con excelentes rendimientos). Este hallazgo inesperado abre la posibilidad de sintetizar copolímeros degradables cuya temperatura de transición vítreo pueda ajustarse modificando la estructura de los acetales de ceteno cílicos o la cadena lateral del crotonato.

Por ejemplo, los solicitantes pudieron sintetizar varios copolímeros de MDO/crotonato biodegradables y con al menos un 50 % de origen biológico, a partir de los cuales se pueden explotar diversas aplicaciones.

Por otra parte, el emparejamiento de monómeros de crotonato y MDO permite una copolimerización aún más eficaz con un tercer monómero (si se compara con su incorporación individual). Esto abre la cartera de copolímeros que pueden producirse con la capacidad de ser degradados, lo que de nuevo es de gran interés en muchas aplicaciones que requieren un único uso de materiales poliméricos.

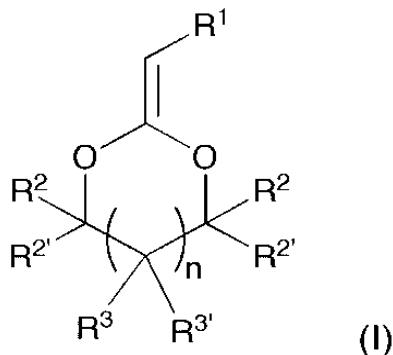
Una vez dicho esto, la presente invención y sus realizaciones particulares se explicarán con más detalle a continuación.

De este modo, en lo que sigue, la presente invención, en concreto, en primer lugar, el método inventivo, se explicará con más detalle.

Como se describió anteriormente, según un primer aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos,

en donde el método comprende producir, mediante polimerización radical, un copolímero obtenible por copolimerización de monómeros (fracciones) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I)



en donde en la fórmula general (I):

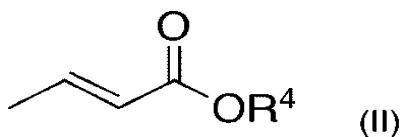
5

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- 10 • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- 15 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo spiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 20

25

(ii) al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II)

25



30

en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y aún más preferiblemente indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

35

(iii) opcionalmente, al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado que sea diferente de (i) y (ii) y que comprenda al menos un enlace etilénicamente insaturado;

40

en donde la polimerización radical se realiza como una polimerización radical por abertura de anillo alternante con abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I);

45

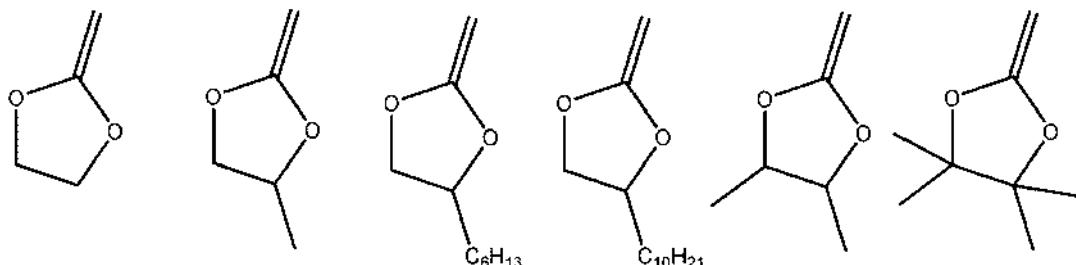
en donde la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar para el 10 % al 99 % de (i) los al menos uno de los primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I),

en donde la polimerización radical se realiza como polimerización en masa o se realiza en al menos un disolvente orgánico aprótico exento de agua.

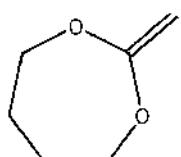
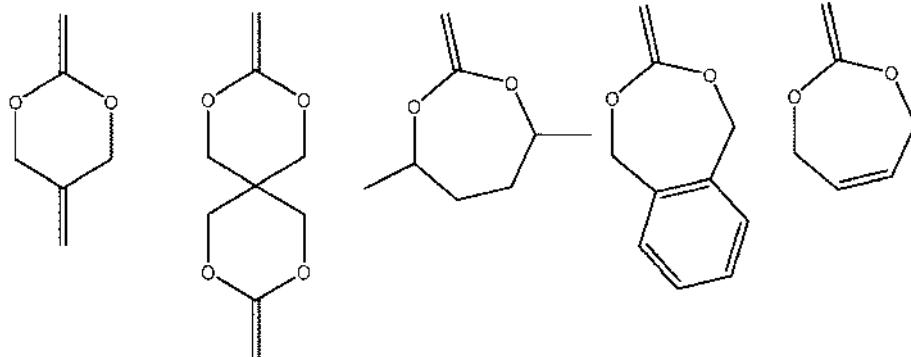
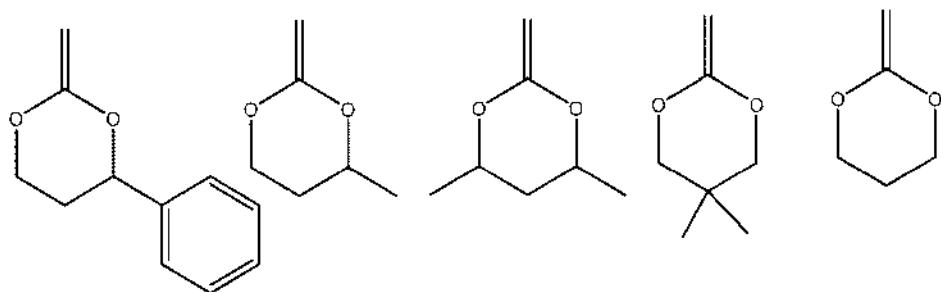
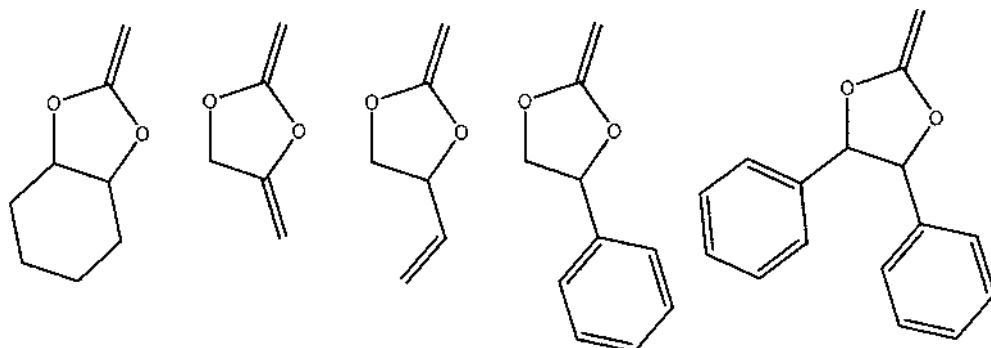
Las realizaciones particulares y preferidas del método de la presente invención que se describen a continuación permiten una implementación particularmente económica y de alto rendimiento del método inventivo, lo que conduce especialmente a altas tasas de conversión y/o altos rendimientos, al mismo tiempo, siendo además eficiente desde el punto de vista energético y compatible con el medio ambiente.

5

Según una realización particular de la presente invención, se prefiere el monómero (fracción) (i) cuando (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos segú la fórmula general (I) se selecciona de los siguientes compuestos:

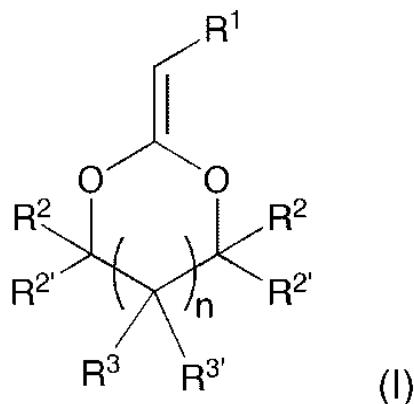


10



15

Es más, según otra realización particular de la presente invención, también se prefiere el monómero (fracción) (i) cuando (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona de acetales de ceteno cílicos segúna la fórmula general (I)

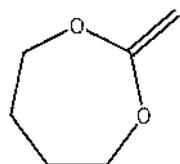


5

en donde en la fórmula general (I):

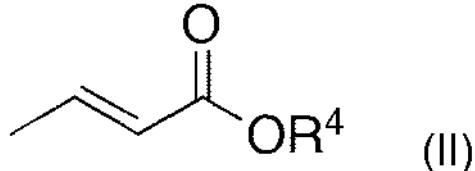
- n es 2;
- 10 • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;
- 15 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno.
- 20

Por otra parte, según otra realización particular más de la presente invención, también se prefiere el monómero (fracción) (ii) cuando (ii) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos segúna la fórmula general (I) es 2-metileno-1,3-dioxepano (MDO):



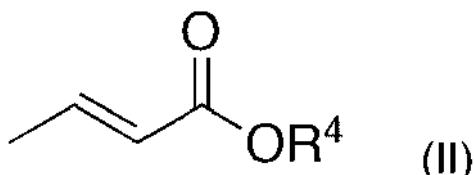
30 Cuando se realizan las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero (fracción) (i), se alcanzan tasas de conversión y/o rendimientos especialmente elevados. Es más, al realizar las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero (fracción) (i), se obtienen copolímeros de alto rendimiento, especialmente con respecto a sus usos y aplicaciones previstos, como se ha definido anteriormente en el presente documento.

35 Según la presente invención, el monómero (fracción) (ii) es



en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

Es más, según otra realización particular de la presente invención, se prefiere el monómero (fracción) (ii) cuando (ii) el al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II) es



en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.

Por otra parte, según otra realización particular más de la presente invención, se prefiere el monómero (fracción) (ii) cuando (ii) el al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II) es al menos parcialmente de origen biológico y/o al menos parcialmente no basado en el petróleo, preferiblemente (completamente) de origen biológico y/o (completamente) no basado en el petróleo. Esto garantiza una excelente compatibilidad medioambiental y un alto grado de sostenibilidad.

También, según una realización particular adicional de la presente invención, se prefiere el monómero (fracción) (ii) cuando (ii) el al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II) el radical R<sup>4</sup> es de origen biológico y/o derivado de un alcohol de origen biológico. Como se manifestó anteriormente, esto garantiza una excelente compatibilidad medioambiental y un alto grado de sostenibilidad.

Cuando se realizan las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero (fracción) (ii), se alcanzan tasas de conversión y/o rendimientos especialmente elevados. Es más, al realizar las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero (fracción) (ii), se obtienen copolímeros de alto rendimiento, especialmente con respecto a sus usos y aplicaciones previstos, como se ha definido anteriormente en el presente documento. También se garantiza una excelente compatibilidad medioambiental y un alto grado de sostenibilidad.

Según una realización particular de la presente invención, se prefiere el monómero opcional (fracción) (iii) cuando (iii) el al menos un tercer monómero opcional etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (i) y (ii) y que comprende al menos un enlace etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en monómeros acrílicos, metacrílicos, vinílicos y estirénicos.

Según otra realización particular de la presente invención, se prefiere el monómero opcional (fracción) (iii) cuando (iii) el al menos un tercer monómero opcional etilénicamente insaturado que es diferente de los monómeros (i) y (ii) y que comprende al menos un enlace etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilatos y vinilacetatos y estirenos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), preferiblemente (met)acrilatos y vinilacetatos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

Cuando se realizan las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero opcional (fracción) (iii), se alcanzan tasas de conversión y/o rendimientos especialmente elevados. Es más, al realizar las realizaciones preferidas definidas anteriormente en cuanto al monómero (fracción) opcional (iii), se obtienen copolímeros de alto rendimiento, especialmente con respecto a sus usos y aplicaciones previstos, como se ha definido anteriormente en el presente documento.

Como se explicó anteriormente, el método de la presente invención comprende producir, mediante polimerización radical, un copolímero obtenible copolimerizando los monómeros (fracciones) (i) y (ii) y, opcionalmente, (iii) definidos anteriormente.

En este sentido, según la presente invención, la polimerización radical se realiza con abertura de anillo parcial (es decir, sólo parcial, es decir, no completa) de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior. En otras palabras, como ya se explicó anteriormente, la abertura de anillo parcial (es decir, sólo parcial) de la estructura cíclica (es decir, de la estructura de anillo de acetal) presente en los acetales de ceteno cílicos de los monómeros (i) durante la polimerización significa que para la parte (fracción) residual o restante de los monómeros (i) (es decir, la parte o fracción que no experimenta polimerización por abertura de anillo) la polimerización se realiza bajo retención de anillo. Según la presente invención, sólo se pretende y se desea una polimerización por abertura de anillo parcial ya que esto evita una degradabilidad y/o escindibilidad excesivas de los copolímeros resultantes, puesto que las unidades copoliméricas presentes en el copolímero obtenido y resultantes de la polimerización por retención de anillo del monómero (i) no pueden escindirse o degradarse (es decir, en contraste con los enlaces de (poli)éster de las unidades copoliméricas presentes en el copolímero obtenido y resultantes de la polimerización por abertura de anillo del monómero (i)).

En otras palabras, según la presente invención, durante la polimerización radical se induce y/o realiza la abertura de anillo parcial (es decir, sólo parcial o no completa) de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior.

Esto da lugar a la estructura particular del copolímero resultante y, de este modo, a las características y propiedades particulares del mismo, ya que el copolímero resultante comprende, en consecuencia, tanto unidades estructurales derivadas del monómero (i) anteriormente definido con una cadena lineal como consecuencia de la abertura de anillo como, adicionalmente, unidades estructurales derivadas del monómero (i) definido anteriormente con todavía una estructura anular, ya que la abertura de anillo sólo se induce y/o se realiza parcialmente. Esto da lugar a un perfil muy particular y único de características y propiedades del copolímero resultante, que están determinadas por las dos unidades estructurales antes mencionadas derivadas del monómero (i) anteriormente definido.

Cabe señalar que es, en particular, la unidad estructural derivada del monómero (i) definido anteriormente, que tiene una cadena lineal como consecuencia de la abertura de anillo, la que determina las propiedades de degradabilidad del copolímero resultante, ya que los enlaces de éster presentes en esta cadena lineal permiten una escisión intencionada en condiciones definidas, lo que conduce a una degradabilidad del copolímero. En consecuencia, controlando el grado o porcentaje de abertura de anillo durante la polimerización, la degradabilidad o escindibilidad del copolímero resultante puede controlarse a propósito y, por tanto, adaptarse o ajustarse a propósito.

Como se explica además con más detalle a continuación en el presente documento, la abertura de anillo, especialmente el porcentaje de abertura de anillo (es decir, el grado de abertura de anillo durante la polimerización), puede controlarse y/o adaptarse y/o ajustarse mediante medidas definidas o específicas (tales como, p. ej., mediante las condiciones de polimerización, especialmente la temperatura y/o la presión y/o la duración de la polimerización, presencia o ausencia de disolvente, selección del iniciador de la polimerización y/o selección del tipo (es decir, naturaleza, especie) y cantidades y relaciones de cantidades de monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iii)). También la selección del tamaño de los anillos (es decir, estructuras cílicas) presentes en los acetales de ceteno cílicos de los monómeros (i) puede controlar el grado de abertura de los anillos durante la polimerización, como ya se explicó anteriormente (p. ej., los ciclos de seis miembros en la estructura de los acetales de ceteno cílicos favorecen la polimerización por abertura de anillo frente a la retención de anillo).

Según la presente invención, la polimerización radical se realiza como una polimerización radical por abertura de anillo alternante (parcial) con abertura de anillo parcial (es decir, sólo parcial) de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I). Como se explica además con más detalle a continuación en el presente documento, el término "alternante" a este respecto significa particularmente que las unidades estructurales derivadas de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii) definidos anteriormente están dispuestas de forma alternante en el copolímero resultante. Especialmente, esto puede controlarse y/o adaptarse y/o ajustarse aún más mediante la selección específica o intencionada de las respectivas cantidades y relaciones de cantidades de monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iii).

Como ya se mencionó anteriormente, según la presente invención, la polimerización radical se realiza con abertura de anillo parcial (es decir, sólo parcial) de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior. En otras palabras, según una realización típica de la presente invención, durante la polimerización radical se induce y/o realiza la abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior. Como ya se mencionó anteriormente, el término "parcial" con respecto a la abertura de anillo se refiere a la cantidad total de monómeros (i), es decir, sólo una cierta parte (fracción) de la cantidad total de monómeros (i) experimenta la abertura de anillo de la estructura de acetal cílico (es decir, del anillo de acetal) durante la polimerización, mientras que la parte

(fracción) residual o restante de los monómeros (i) se polimeriza bajo retención de anillo.

En este sentido, se induce y/o se produce la abertura de anillo durante al menos el 10 %, especialmente al menos el 15 %, preferiblemente al menos el 20 %, más preferiblemente al menos el 25 %, de (i) los al menos primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior (es decir, basándose en los monómeros (i) y/o es decir, basándose en el total de monómeros (i)).

Es más, en este sentido, la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar como máximo en el 99 %, especialmente como máximo el 98 %, preferiblemente como máximo el 95 %, más preferiblemente como máximo el 90 %, de (i) los al menos primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior (es decir, basándose en los monómeros (i) y/o es decir, basándose en el total de monómeros (i)).

Según el método de la presente invención, la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar entre el 10 % y el 99 %, especialmente del 15 % al 98 %, preferiblemente de 20 % al 95 %, más preferiblemente del 25 % al 90 %, de (i) los al menos primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) anterior (es decir, basándose en los monómeros (i) y/o es decir, basándose en el total de monómeros (i)).

Como ya se mencionó anteriormente, la abertura de anillo, especialmente el porcentaje de abertura de anillo (es decir, el grado de abertura de anillo durante la polimerización, es decir, qué fracción o parte de monómeros (i) del total de monómeros (i) experimenta la abertura de anillo), puede controlarse y/o adaptarse y/o ajustarse mediante las condiciones de polimerización, especialmente la temperatura y/o la presión y/o la duración de la polimerización, por la presencia o ausencia de un disolvente, mediante la selección del iniciador de la polimerización y/o mediante la selección del tipo (es decir, la naturaleza, la especie) y las cantidades y/o las relaciones de cantidades de monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iii), y/o mediante la selección del tamaño del anillo del monómero (i).

Según la presente invención, el grado o porcentaje de abertura de anillo puede determinarse fácilmente mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) (es decir, mediante los datos espectroscópicos de  $^1H$ -RMN del copolímero resultante). Como se manifestó anteriormente, el copolímero resultante comprende tanto unidades estructurales derivadas del monómero (i) definido anteriormente con una cadena lineal como consecuencia de la abertura de anillo como, adicionalmente, unidades estructurales derivadas del monómero (i) definido anteriormente con todavía una estructura anular, cuyas diferentes unidades estructurales generan diferentes señales o picos en el respectivo espectro de  $^1H$ -RMN, en donde a partir de la intensidad de estas señales o picos se puede calcular su ocurrencia relativa (es decir, el porcentaje) en el copolímero, que, de nuevo, se correlaciona directamente con el porcentaje de abertura de anillo. El método de determinación y cálculo como tal es un mero proceso rutinario para el profesional experto, por lo que no es necesario dar más detalles.

Como es evidente para el profesional experto, las indicaciones anteriores sobre el grado o porcentaje de abertura de anillo se refieren a la cantidad total de anillos presentes (originalmente) en los acetales de ceteno cílicos de la especie monomérica (i) usada como monómero de partida. Por ejemplo, un porcentaje de abertura de anillo de, p. ej., el 35 % significa que el 35 % de la cantidad total de partida de monómeros (i) experimenta polimerización por abertura de anillo, mientras que el 65 % restante de la cantidad total de partida de monómeros (i) experimenta polimerización por abertura de anillo.

Especialmente, todas las indicaciones porcentuales anteriores relativas a la abertura de anillo se refieren al número (total) de especies moleculares del monómero (i) e indican, por tanto, una fracción numérica que, de nuevo, es idéntica a la fracción de cantidad molar (es decir, indicaciones porcentuales basadas en % en moles), ya que estas dos indicaciones (número de moléculas, por un lado, y cantidad molar de moléculas, por otro lado) son proporcionales.

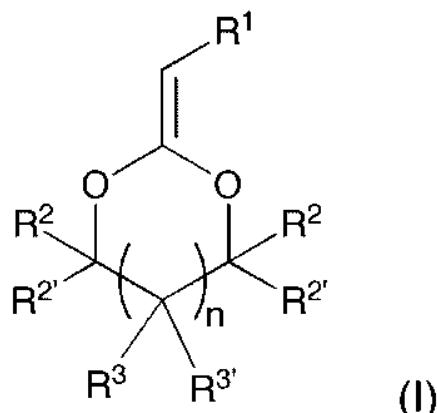
De este modo, como es evidente para el profesional experto, las indicaciones anteriores en cuanto al grado o porcentaje de abertura anular se determinan mediante espectroscopia de  $^1H$ -RMN (es decir por los datos espectroscópicos de  $^1H$ -RMN del copolímero resultante) y se basan en las cantidades o números totales de anillos que están (originalmente) presentes en el monómero (i) (es decir, que están (originalmente) presentes en los acetales de ceteno cílicos de la especie monomérica (i) usada como monómero de partida).

Según una realización particular de la presente invención, la presente invención hace referencia a un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos (= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende fracciones derivadas de acetales de ceteno y de ésteres crotónicos), cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos,

envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente al método según la descripción y definición anteriores,

en donde el método comprende producir, mediante polimerización radical, un copolímero obtenible por copolimerización de monómeros (fracciones) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I)



en donde en la fórmula general (I):

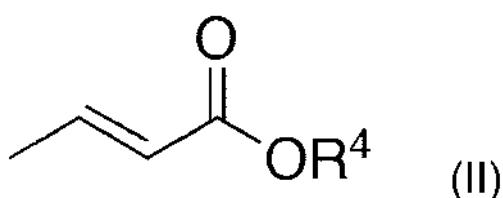
- 15      • n indica un número entero 0, 1 o 2;

      • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;

20      • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;

25      • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;

(ii) al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II)



en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y aún más preferiblemente indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>:

45 (iii) opcionalmente, al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado que sea diferente de (i) y (ii)

y que comprenda al menos un enlace etilénicamente insaturado (es decir, un doble enlace carbono-carbono);

5 en donde la polimerización radical se realiza con abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I); y/o en donde durante la polimerización radical se induce y/o se realiza la abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I);

10 en donde la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar entre el 10 % y el 99 %, especialmente del 15 % al 98 %, preferiblemente de 20 % al 95 %, más preferiblemente del 25 % al 90 %, de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I).

15 También en cuanto a esta realización particular de la presente invención, se aplican todas las definiciones y explicaciones anteriores, especialmente con respecto a la definición de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii) y con respecto a la polimerización como tal.

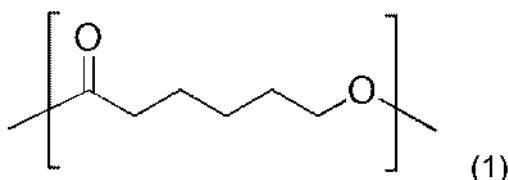
20 Según una realización particular del método inventivo, la polimerización radical puede realizarse en presencia (adicional) de (iv) al menos un reticulante (agente de reticulación). Esta realización particular tiene la ventaja de que, mediante el reticulante (agente de reticulación) se puede controlar la masa molecular del copolímero resultante, especialmente adaptarse y/o ajustarse, especialmente aumentarse de forma intencionada.

25 Especialmente, en este sentido, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede comprender al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono). Especialmente, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede ser un reticulante di- o polifuncional que comprenda al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono).

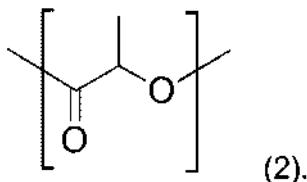
30 Es más, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede ser especialmente diferente de los monómeros (i) y (ii) y del monómero opcional (iii).

35 Por otra parte, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede seleccionarse del grupo que consiste en (i) di(met)acrilatos; (ii) (met)acrilatos de alilo, (iii) maleatos de dialilo; (iv) dicrotonatos; y (v) oligoésteres que comprenden al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprenden además fracciones (unidades) derivadas de  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), en particular como se define en el documento WO 2021/058122 A1 (este último se incorpora en la presente por referencia con su divulgación completa, especialmente en lo que respecta a la definición del reticulante); así como sus combinaciones.

40 Según una realización particular del método inventivo, donde la polimerización radical se realiza en presencia (adicional) de (iv) al menos un reticulante (agente de reticulación), se prefiere especialmente que el al menos un reticulante (agente de reticulación) sea un oligoéster, especialmente un (macro)monómero u oligómero, que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprende además fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), en particular como se define en el documento WO 2021/058122 A1, en donde las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona están representadas por la siguiente fórmula (1):



55 y que las fracciones (unidades) derivadas de la lactida están representadas por la siguiente fórmula (2):

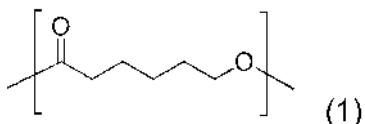


Como se describió anteriormente, el método inventivo puede comprender la producción, mediante polimerización radical, de un copolímero obtenible u obtenido por copolimerización de monómeros (fracciones)

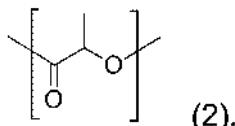
5 (i) y (ii) y opcionalmente (iii), cada uno según la definición anterior y cada uno diferente del otro, así como (iv) al menos un reticulante (agente de reticulación). Especialmente, en este sentido, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede comprender al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono). Especialmente, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede ser un reticulante di- o polifuncional que comprenda al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono). Es más, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede ser especialmente diferente de los monómeros (i) y (ii) y del monómero opcional (iii). Por otra parte, el al menos un reticulante (agente de reticulación) puede seleccionarse del grupo que consiste en (i) di(met)acrilatos; (ii) (met)acrilatos de alilo, (iii) maleatos de dialilo; (iv) dicrotonatos; y (v) oligoésteres que comprenden al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprenden además fracciones (unidades) derivadas de  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), en particular como se define en el documento WO 2021/058122 A1; así como sus combinaciones.

10 20 Según una realización particular del método inventivo, donde la polimerización radical se realiza en presencia (adicional) de (iv) al menos un reticulante (agente de reticulación), se prefiere especialmente que el al menos un reticulante (agente de reticulación) sea un oligoéster, especialmente un (macro)monómero u oligómero, que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprende además fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), en particular como se define en el documento WO 2021/058122 A1, en donde las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona están representadas por la siguiente fórmula (1):

25 30



y que las fracciones (unidades) derivadas de la lactida están representadas por la siguiente fórmula (2):



35

Según la presente invención, en nombre del método inventivo, la polimerización radical se realiza como polimerización por radicales libres (FRP) o como polimerización por radicales controlada (CRP), especialmente como polimerización por radicales controlada (CRP) en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA), especialmente seleccionado entre agentes RAFT, nitróxidos y agentes ATRP. Preferiblemente, la polimerización se realiza como una polimerización por radicales libres (FRP).

40 45

Por lo general, la polimerización radical puede realizarse en presencia de al menos un iniciador de la polimerización, especialmente en presencia de al menos un iniciador de la polimerización radical.

Especialmente, en este sentido, el al menos un iniciador de la polimerización, preferiblemente el al menos un iniciador de la polimerización radical, puede seleccionarse del grupo que consiste en iniciadores azo, peróxidos, fotoiniciadores y combinaciones de los mismos.

50

Especialmente, en este sentido, el al menos un iniciador de la polimerización, preferiblemente el al menos un iniciador de la polimerización radical, puede seleccionarse del grupo que consiste en (i) iniciadores azo, especialmente 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), 1,1'-azobis-(ciclohexanocarbonitrilo), dihidrocloruro de

2,2'-azobis(2-(2-imidazolin-2-il)propano), 2,2-azobis(2-metilpropionamidina)dihidrocloruro, 2,2'-azobis(2-amidin-propano)dihidrocloruro, 2,2'-azobis(2-metil-N-2-hidroxietil)propionamida, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(N-(2-carboxietil)-2-metilpropion-amidina)-n-hidrato, 2,2'-azobis(N-butil-2-metil-propionamida) (VAm-110), 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)dihidrocloruro, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-(2-imidazolin-2-il)propano); (ii) peróxidos, especialmente peróxido de benzoilo (BPO), Bis(*terc*-butilciclohexil)peroxidcarbonato, hidroperóxido de cumilo, dimetil-2,2'-azobis(isobutirato), peróxido de hidrógeno (solución), peróxido de *terc*-butilo, peroxybenzoato de *terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, perbenzoato de *terc*-butilo, ácido 3-cloroperbenzoico; (iii) fotoiniciadores, especialmente 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona, benzofenona, isopropil tioxantona, 2-etilhexil-(4-*N,N*-dimetilamino)benzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato; (iv) sistemas iniciadores redox oleosolubles, especialmente el peróxido arriba definido, tal como el peróxido de benzoilo y la *N,N*-dimetil anilina o la *N,N*-dimetil-p-toluidina; y combinaciones de los mismos.

Especialmente, según el método inventivo, el al menos un iniciador de la polimerización, preferiblemente el al menos un iniciador de la polimerización radical, puede seleccionarse del grupo que consiste en iniciadores térmicos de polimerización, iniciadores de polimerización redox y combinaciones de los mismos, especialmente persulfatos orgánicos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores y combinaciones de los mismos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos y/u orgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), particularmente seleccionados del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinos terreos y azobisisobutironitrilo (AIBN), más particularmente persulfato de potasio (KPS) o azobisisobutironitrilo (AIBN).

Según una realización particular de la presente invención, la polimerización radical puede realizarse como polimerización en masa y/o como polimerización en una masa. Esta realización tiene la ventaja de que no se usa ningún disolvente durante la polimerización, para que no haya que eliminar ningún disolvente al final del proceso de polimerización.

Sin embargo, según una realización alternativa del método inventivo, la polimerización radical también puede realizarse en al menos un disolvente orgánico aprótico exento de agua, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en 2,2,5,5-terrametiloxolano (TMO), acetona, acetonitrilo, benceno, cloroformo, ciclohexano, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, acetato de etilo, metil etil cetona, tetrahidrofurano, tolueno y xileno. Realizar la polimerización radical en al menos un disolvente, está ligada a la ventaja de que la polimerización puede controlarse de forma más intencionada y/o permite un control de la distribución de la masa molecular, especialmente la polidispersidad.

Por lo general, la polimerización radical puede realizarse a temperaturas elevadas. Particularmente, la polimerización radical puede realizarse a temperaturas de al menos 40 °C, especialmente de al menos 45 °C, preferiblemente de al menos 50 °C. Especialmente, la polimerización radical puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente en el intervalo de 45 °C a 175 °C, preferiblemente en el intervalo de 50 °C a 150 °C, más preferiblemente en el intervalo de 55 °C a 100 °C, más preferiblemente en el intervalo de 60 °C a 95 °C.

En este sentido, la polimerización radical puede realizarse a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa).

Es más, en este sentido, la polimerización radical puede realizarse durante un tiempo en el intervalo de 0,01 a 48 horas, especialmente en el intervalo de 0,1 a 36 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,75 y 24 horas, aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 24 horas, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 horas.

Según una realización habitual de la presente invención, los monómeros (i) y (ii) pueden usarse en una relación molar de [monómero (i)]: [monómero (ii)] en el intervalo de 25:75 a 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

Por otra parte, según una realización habitual adicional de la presente invención, los monómeros (i), (ii) y (iii) pueden usarse en una relación molar de [monómeros (i) y (ii)]: [monómero (iii)] en el intervalo de 10:80 a 99:1, especialmente en el intervalo de 20:70 a 95:5, preferiblemente en el intervalo de 30:60 a 90:10, más preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 80:30; particularmente, sin embargo, con la condición de que los monómeros (i) y (ii) se usen en una relación molar de [monómero (i)]: [monómero (ii)] en el intervalo de 25:75 a 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

Como ya describió anteriormente, el método de la presente invención da lugar a la producción de un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero comprende (i) unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y (ii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos.

5 En este sentido, el copolímero comprende especialmente (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por un lado, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de los ésteres crotónicos, por otro lado, al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante; en otras palabras, especialmente, (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por un lado, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de los ésteres crotónicos, por otro lado, se disponen, al menos parcialmente, de forma alternante dentro del copolímero.

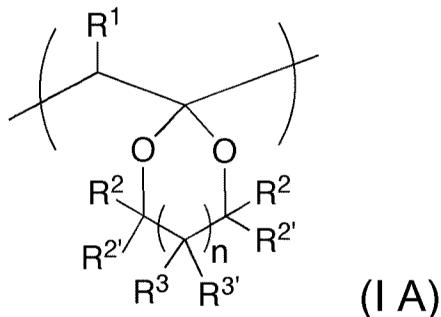
10 Especialmente, el copolímero puede comprender (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos en una relación molar de [unidades estructurales derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) (i)]: [unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos (ii)] en el intervalo de 25:75 a 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

15 20 Especialmente, el copolímero puede comprender, como (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno cíclicos, unidades estructurales de cadena abierta y unidades estructurales con un sustituyente espirocíclico; preferiblemente en donde, basándose en el copolímero, las unidades estructurales de cadena abierta y las unidades estructurales que comprenden un sustituyente espirocíclico están presentes en una relación molar de [unidad estructural que comprende un sustituyente espirocíclico]: [unidad estructural de cadena abierta] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

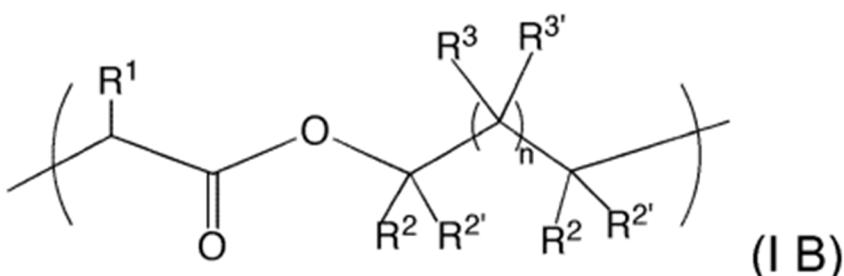
25 30 Especialmente, el copolímero puede comprender además, como unidades estructurales (fracciones) opcionales, (iii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de monómeros acrílicos, metacrílicos, vinílicos o estirénicos, especialmente derivados de (met)acrilatos, vinilacetatos o estirenos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), preferiblemente (met)acrilatos y vinilacetatos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

35 Según una realización particular del método inventivo, el método inventivo permite producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero comprende las siguientes unidades estructurales:

(I) unidades estructurales de fórmula general (I A) y unidades estructurales de fórmula general (I B)

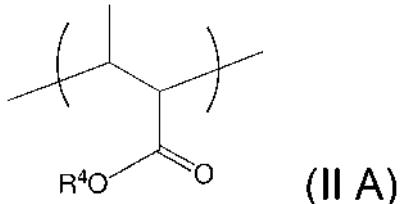


40 y



en donde en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- 5 • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- 10 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 15 • R<sup>4</sup> indica:
- 20 (II) unidades estructurales de fórmula general (II A)

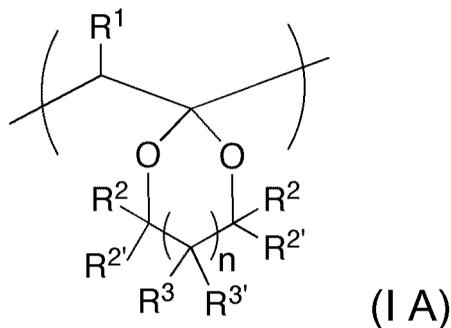


en donde en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica:

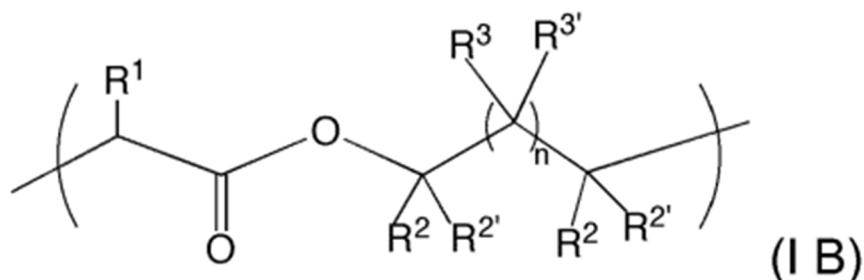
- 25 • un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
- 30 • un radical aromático o no aromático cíclico,
- un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o -CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
- 35 • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 40 • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R'2 donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
- 45 • un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R''2 donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (N-imidazolilo).

50 Según una realización particular adicional del método inventivo, el método inventivo permite producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero comprende las siguientes unidades estructurales:

(I) unidades estructurales de fórmula general (I A) y unidades estructurales de fórmula general (I B)



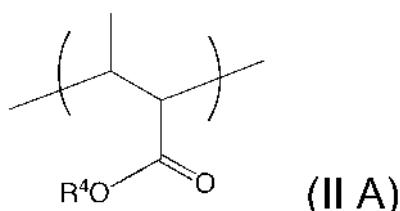
y



5 en donde en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;

(II) unidades estructurales de fórmula general (II A)

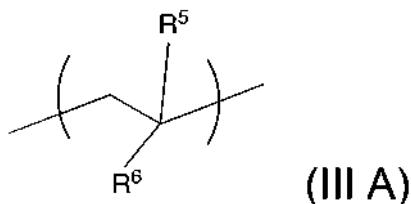


en donde en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica:

- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
- un radical aromático o no aromático cíclico,

- un radical  $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n'}-\text{X}$  o  $-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_{n'}-\text{X}$  donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
- 5            • un radical  $-(\text{CH}_2)_{m'}-\text{Y}$ , donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- un radical  $-(\text{CH}_2)_{m''}-\text{N R}''_2$  donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 10          • un radical  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{alquilo C}_1\text{-C}_{20})$ ,
- un radical  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N R}''_2$  donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- 15          • un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (N-imidazolilo);

(III) opcionalmente, unidades estructurales de fórmula general (III A)



20

en donde en la fórmula general (III A):

- R<sup>5</sup> indica hidrógeno o metilo;
- 25            • R<sup>6</sup> indica un radical  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^7$  con R<sup>7</sup> = hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un radical  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{alquilo C}_1\text{-C}_{12})$ , especialmente  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , o un fenilo.

30

En este sentido, según una realización particular del método inventivo, en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- n es 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;
- R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno.

45

Es más, en este sentido, según otra realización particular del método inventivo, en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- n es 2;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> indican cada uno hidrógeno.

50

Es más, según la realización particular, en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

Por otra parte, según otra realización particular más, en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.

- 5 Con respecto al copolímero resultante obtenido u obtenible según el método inventivo, en el copolímero resultante, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B) y (II A) están particularmente presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B)]: [unidad estructural (II A)] en el intervalo de 25:75 y 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 10 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

Es más, en el copolímero resultante, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B), (II A) y (III A) están particularmente presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B) y (II A)]: [unidad estructural (III A)] en el intervalo de 10:80 a 99:1, especialmente en el intervalo de 20:70 a 95:5, preferiblemente en el intervalo de 30:60 a 90:10, más preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 80:30; particularmente, sin embargo, con la condición de que, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B) y (II A) están presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B)]: [unidad estructural (II A)] en el intervalo de 25:75 y 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 20 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

Según otra realización particular de la presente invención, con respecto al copolímero resultante obtenido u obtenible según el método inventivo, el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) están particularmente presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.

Es más, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) están particularmente presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.

Por otra parte, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) están particularmente presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

Según una realización particular, el copolímero resultante comprende la unidad estructural (I A) o (I B), por un lado, y la unidad estructural (II A), por otro lado, al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos 40 parcialmente en forma de copolímero alternante; en otras palabras, la unidad estructural (I A) o (I B), por un lado, y la unidad estructural (II A), por otro lado, se disponen, al menos parcialmente, de forma alternante dentro del copolímero. Especialmente, el copolímero resultante comprende combinaciones de unidades estructurales tanto del tipo -[(I A)-(II A)]- como del tipo -[(I B)-(II A)]-.

45 Particularmente, el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

---

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]-  
de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.

50 Es más, según otra realización, el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de  
combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

---

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]-  
de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.

Además, según otra realización más, el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]-

en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

Según una realización particular, el copolímero resultante puede comprender la unidad estructural (I A) o (I B) y la unidad estructural (II A) y la unidad estructural (III A) al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante;

especialmente en donde el copolímero comprende combinaciones de unidades estructurales de los siguientes tipos:

-[(I A)-(II A)-(III A)]- y/o -[(III A)-(I A)-(II A)]- y/o

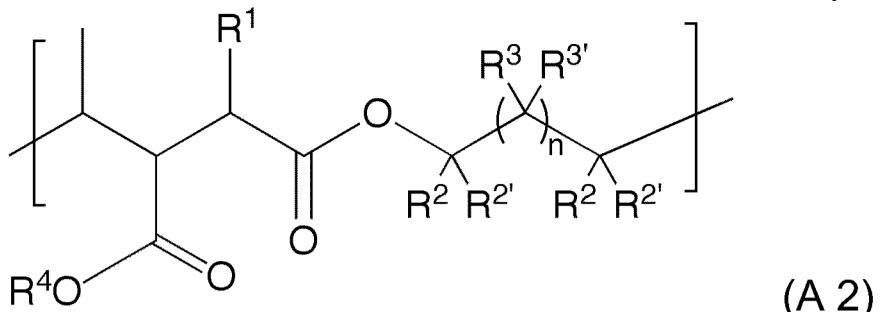
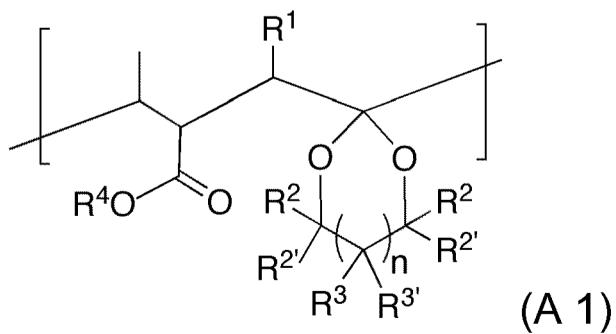
-[(I A)-(III A)-(II A)]-;

y

-[(I B)-(II A)-(III A)]- y/o -[(III A)-(I B)-(II A)]- y/o

-[(I B)-(III A)-(II A)]-.

Según el método inventivo, puede preverse que el método inventivo dé lugar a la producción de un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero comprende las siguientes unidades estructurales (A 1) y (A 2) de las siguientes fórmulas generales (A 1) y (A 2)



en donde en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R¹ indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R² y R²', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R² y R²' forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R²' forman parte de un doble enlace o ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están

unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2i</sup> es hidrógeno;

- R<sup>3</sup> y R<sup>3i</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3i</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3i</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3i</sup> es hidrógeno;

10 • R<sup>4</sup> indica:

- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,

- un radical aromático o no aromático cíclico,

15 - un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,

- un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,

20 - un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R'<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,

- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),

25 - un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R'''<sub>2</sub> donde R'''<sub>2</sub>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,

- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (N-imidazolilo).

30 Según una realización particular, en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- n es 2;

35 • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;

- R<sup>2</sup> y R<sup>2i</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;

40 • R<sup>3</sup> y R<sup>3i</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3i</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3i</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3i</sup> es hidrógeno;

45 • R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

50 Es más, según otra realización particular más, en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- n es 2;

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2i</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>3i</sup> indican cada uno hidrógeno;

55 • R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.

Según una realización particular, en el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) pueden estar presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)] de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.

Es más, según otra realización particular, en el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) pueden estar presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)] de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.

Por otra parte, según una realización particular adicional más, en el copolímero resultante, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) pueden estar presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

Según una realización preferida de la presente invención, el método inventivo permite producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero tiene una temperatura de transición vítreo Tg que varía de -60 °C a 100 °C, especialmente de -55 °C a 75 °C, preferiblemente de -50 °C a 50 °C, más preferiblemente de -45 °C a -0 °C, especialmente según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014. Los copolímeros inventivos que tienen tales temperaturas de transición vítreo Tg tienen propiedades de rendimiento particularmente buenas.

Especialmente, en este sentido, la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero puede controlarse y/o adaptarse (ajustarse) mediante la selección de las condiciones de polimerización y/o mediante la selección de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), cada uno según como se ha definido anteriormente en el presente documento.

Especialmente, en este sentido, la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero puede controlarse y/o adaptarse (ajustarse) mediante la selección de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), cada uno como se ha definido anteriormente en el presente documento, especialmente mediante la selección y/o variación de los sustituyentes comprendidos por los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), preferiblemente mediante la selección y/o variación de al menos uno de los radicales definidos anteriormente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> y/o R<sup>4</sup>, más preferiblemente al menos del radical definido anteriormente R<sup>4</sup>; preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero disminuye al aumentar la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente al aumentar la longitud de la cadena de los radicales definidos anteriormente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> y/o R<sup>4</sup>, y/o preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero aumenta con la disminución de la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con la disminución de la longitud de la cadena de los radicales definidos anteriormente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> y/o R<sup>4</sup>.

Especialmente, en este sentido, la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero puede ser controlada y/o adaptada (ajustada) mediante la selección y/o variación de los sustituyentes comprendidos por el monómero (ii) y/o mediante la selección y/o variación del grupo de éster de los ésteres del ácido crotónico, preferiblemente del radical definido anteriormente R<sup>4</sup> de los compuestos crotónicos anteriormente definidos según la fórmula general (II); preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero disminuye al aumentar la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con el aumento de la longitud de cadena del radical definido anteriormente R<sup>4</sup>, y/o preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero aumenta con la disminución de la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con la disminución de la longitud de la cadena del radical definido anteriormente R<sup>4</sup>.

Según otra realización particular, el método inventivo permite producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero tiene una polidispersidad, especialmente según lo determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), en el intervalo de 1,05 a 4, especialmente en el intervalo de 1,1 a 3,5, preferiblemente en el intervalo de 1,15 a 3,5, más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3. Los copolímeros con tales valores de polidispersidad poseen propiedades de rendimiento especialmente buenas.

Es más, según un **segundo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos (= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico), particularmente a un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos, cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, como se define en las reivindicaciones 8 y 9, respectivamente, en donde otras realizaciones especialmente ventajosas del copolímero inventivo son la

materia objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.

Según este aspecto inventivo, la presente invención se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, en donde el copolímero se obtiene por un método como el definido y descrito anteriormente en el presente documento y/o en donde el copolímero se obtiene por un método como el definido y descrito anteriormente en el presente documento.

Particularmente, según este aspecto inventivo, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, en donde el copolímero comprende (i) unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y (ii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos.

Especialmente, el copolímero comprende (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por un lado, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de los ésteres crotónicos, por otro lado, al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante; particularmente, en otras palabras, (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por un lado, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de los ésteres crotónicos, por otro lado, se disponen, al menos parcialmente, de forma alternante dentro del copolímero.

Especialmente, en este sentido, el copolímero puede comprender (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos en una relación molar de [unidades estructurales derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) (i)]: [unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos (ii)] en el intervalo de 25:75 a 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

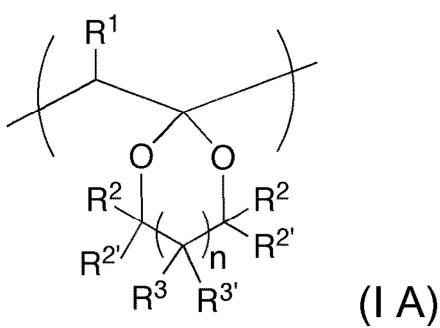
Especialmente, el copolímero puede comprender, como (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno cíclicos, unidades estructurales de cadena abierta y unidades estructurales con un sustituyente espirocíclico; preferiblemente en donde, basándose en el copolímero, las unidades estructurales de cadena abierta y las unidades estructurales que comprenden un sustituyente espirocíclico están presentes en una relación molar de [unidad estructural que comprende un sustituyente espirocíclico]: [unidad estructural de cadena abierta] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

Especialmente, en este sentido, el copolímero puede comprender además, como unidades estructurales (fracciones) opcionales, (iii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de monómeros acrílicos, metacrílicos, vinílicos o estirénicos, especialmente derivados de (met)acrilatos, vinilacetatos o estirenos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), preferiblemente (met)acrilatos y vinilacetatos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

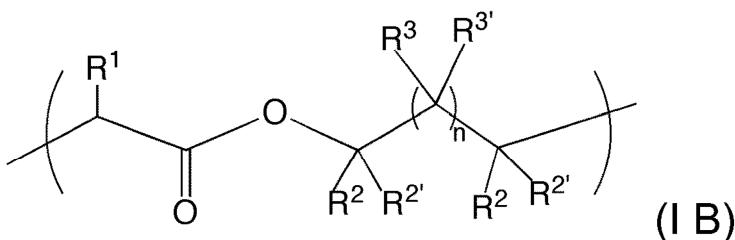
Particularmente, según este aspecto inventivo, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente el copolímero definido anteriormente,

en donde el copolímero comprende las siguientes unidades estructurales:

(I) unidades estructurales de fórmula general (I A) y unidades estructurales de fórmula general (I B)



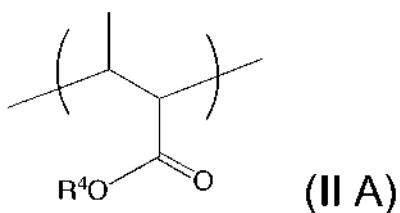
y



en donde en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- 5 • n indica un número entero 0, 1 o 2;
- 10 • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- 15 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 20

(II) unidades estructurales de fórmula general (II A)

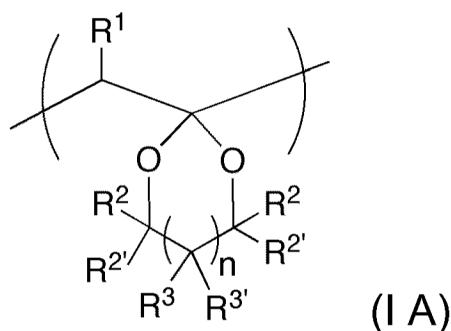


25

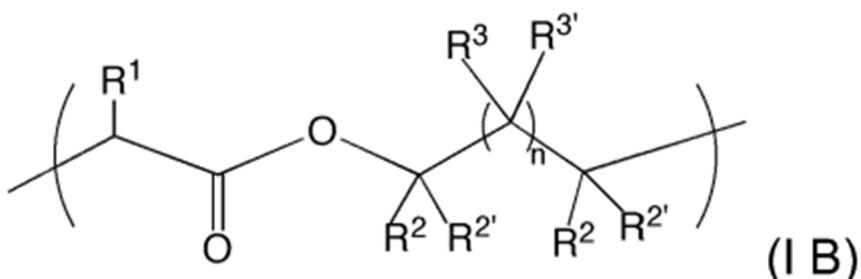
en donde en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica:

- 30 • un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
- un radical aromático o no aromático cíclico,
- 35 • un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o -CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,

- un radical  $-(CH_2)_{m'}-Y$ , donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde  $m'$  es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 5            • un radical  $-(CH_2)_{m''}-N R''_2$  donde  $R''_2$ , independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde  $m''$  es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- un radical  $-CH_2-C(O)-O-(\text{alquilo } C_1-C_{20})$ ,
- 10          • un radical  $-CH_2-C(O)-N R''_2$  donde  $R''_2$ , independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (*N*-imidazolilo).
- 15          Particularmente, según este aspecto inventivo, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente el copolímero definido anteriormente,
- 20          en donde el copolímero comprende las siguientes unidades estructurales:
- 25          (I) unidades estructurales de fórmula general (I A) y unidades estructurales de fórmula general (I B)



y

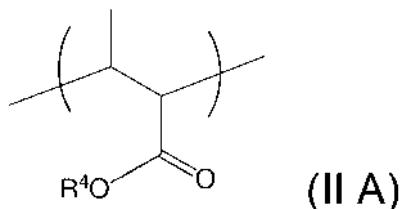


- 30          en donde en las fórmulas generales (I A) y (I B):
- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- 35          • R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;

40

- 5 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;

(II) unidades estructurales de fórmula general (II A)

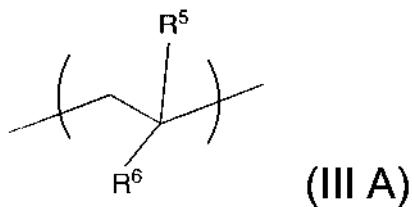


10

en donde en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica:

- 15 • un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
- 20 • un radical aromático o no aromático cíclico,
- 25 • un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o -CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
- 30 • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 35 • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R''<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R'''<sub>2</sub> donde R'''<sub>2</sub>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (N-imidazolilo);

(III) opcionalmente, unidades estructurales de fórmula general (III A)



40

en donde en la fórmula general (III A):

- 45 • R<sup>5</sup> indica hidrógeno o metilo;
- R<sup>6</sup> indica un radical -C(O)OR<sup>7</sup> con R<sup>7</sup> = hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un radical -O-C(O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), especialmente -O-C(O)-CH<sub>3</sub>, o un fenilo.

50 Según una realización particular de la presente invención, en las fórmulas generales (I A) y (I B) anteriores:

- n es 2;

- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;
  - R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;
- 5            • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno.
- 10

Según otra realización particular de la presente invención, en las fórmulas generales (I A) y (I B) anteriores:

- 15            • n es 2;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> indican cada uno hidrógeno.

Es más, según otra realización particular más de la presente invención, en la fórmula general (II A) anterior, R<sup>4</sup> 20 indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

25            Además, según otra realización particular de la presente invención, en la fórmula general (II A) anterior, R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.

30            Con respecto al copolímero inventivo, en el copolímero inventivo, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B) y (II A) pueden estar presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B)]: [unidad estructural (II A)] en el intervalo de 25:75 y 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50. Esto garantiza unas propiedades de alto rendimiento del copolímero inventivo y una buena degradabilidad.

35

Es más, con respecto al copolímero inventivo, en el copolímero inventivo, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B), (II A) y (III A) pueden estar presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B) y (II A)]: [unidad estructural (III A)] en el intervalo de 10:80 a 99:1, especialmente en el intervalo de 20:70 a 95:5, preferiblemente en el intervalo de 30:60 a 90:10, más preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 80:30; particularmente, sin embargo, con la condición de que, basándose en el copolímero, unidades estructurales (I A), (I B) y (II A) están presentes en una relación molar de [unidades estructurales (I A) y (I B)]: [unidad estructural (II A)] en el intervalo de 25:75 y 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50.

45

Particularmente, se obtienen copolímeros inventivos con buenas propiedades de degradabilidad y rendimiento cuando, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) están presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.

50            Especialmente, según otra realización particular, se prevé que, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) pueden estar presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.

55            Es más, según otra realización particular más, se prevé que, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (I A) y (I B) pueden estar presentes en una relación molar de [unidad estructural (I B)]: [unidad estructural (I A)] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

60            En particular, el copolímero inventivo puede comprender la unidad estructural (I A) o (I B), por un lado, y la unidad estructural (II A), por otro lado, al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante; y/o en donde la unidad estructural (I A) o (I B), por un lado, y la unidad estructural (II A), por otro lado, se disponen, al menos parcialmente, de forma alternante dentro del copolímero; especialmente en donde el copolímero comprende combinaciones de unidades estructurales tanto del tipo -[(I

A)-(II A)]- como del tipo -[(I B)-(II A)]-.

Especialmente, según una realización particular del copolímero inventivo, se prevé que, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

---

de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.

Es más, según otra realización particular del copolímero inventivo, se prevé que, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

---

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]-  
de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.

Por otra parte, según otra realización particular más del copolímero inventivo, se prevé que, basándose en el copolímero, las combinaciones de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]- y del tipo -[(I B)-(II A)]- pueden estar presentes en una relación molar de

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I B)-(II A)]-

---

combinación de unidades estructurales del tipo -[(I A)-(II A)]-  
en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.

Especialmente, el copolímero inventivo puede comprender la unidad estructural (I A) o (I B) y la unidad estructural (II A) y la unidad estructural (III A) al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante;

especialmente en donde el copolímero comprende combinaciones de unidades estructurales de los siguientes tipos:

-[(I A)-(II A)-(III A)]- y/o -[(III A)-(I A)-(II A)]- y/o

30 -[(I A)-(III A)-(II A)]-;

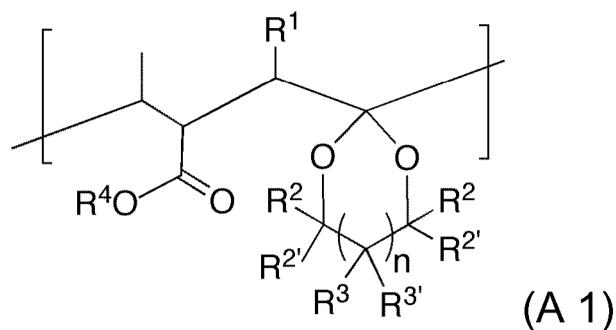
y

-[(I B)-(II A)-(III A)]- y/o -[(III A)-(I B)-(II A)]- y/o

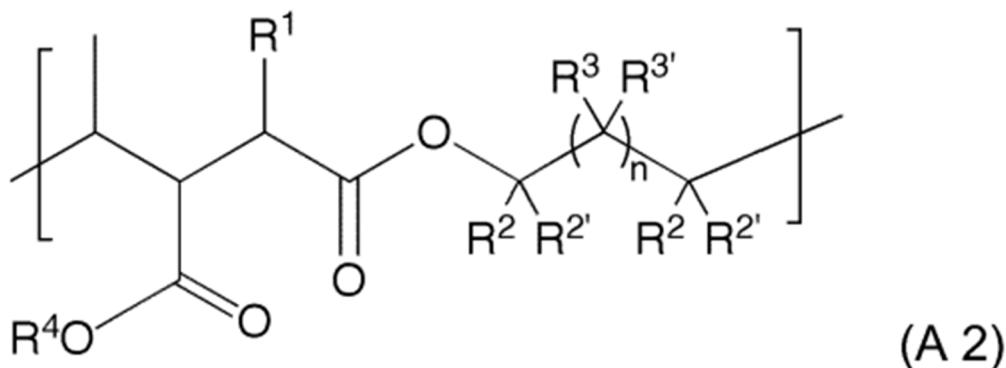
35 -[(I B)-(III A)-(II A)]-.

Particularmente, según este aspecto inventivo, la presente invención también se refiere a un copolímero, especialmente a un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ésteres crotónicos], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente el copolímero como se ha definido anteriormente en el presente documento,

en donde el copolímero comprende las siguientes unidades estructurales (A 1) y (A 2) de las siguientes fórmulas generales (A 1) y (A 2)



y



5 en donde en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- R<sup>4</sup> indica:
  - un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
  - un radical aromático o no aromático cíclico,
  - un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
  - un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
  - un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R<sub>2</sub>' donde R<sub>2</sub>' indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,

- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R<sup>n</sup> donde R<sup>n</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- 5 - un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (N-imidazolilo).

Especialmente, según una realización particular, en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- 10 • n es 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;
- 15 • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;
- 20 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 25 • R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

Especialmente, según otra realización particular, en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

- 30 • n es 2;
- 35 • R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> indican cada uno hidrógeno;
- R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.
- 40 Especialmente, en este sentido, según una realización particular, es preferible cuando, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) están presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)]: de al menos 10:90, especialmente al menos 15:85, preferiblemente al menos 20:80, más preferiblemente al menos 25:75.
- 45 Es más, según otra realización particular, también puede preverse cuando, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) están presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)]: de como máximo 99:1, especialmente como máximo 98:2, preferiblemente como máximo 95:5, más preferiblemente como máximo 90:10.
- 50 Por otra parte, según otra realización particular más, también puede preverse cuando, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) están presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)]: en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10.
- 55 Como ya se ha explicado anteriormente en el contexto del método inventivo, según una realización preferida de la presente invención, el copolímero inventivo tiene una temperatura de transición vítreo Tg que varía de -60 °C a 100 °C, especialmente de -55 °C a 75 °C, preferiblemente de -50 °C a 50 °C, más preferiblemente de -45 °C a -0 °C, especialmente según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014. Los copolímeros inventivos que tienen tales temperaturas de transición vítreo Tg tienen propiedades de rendimiento particularmente buenas.

Especialmente, en este sentido, como ya se ha explicado anteriormente en el contexto del método inventivo, la temperatura de transición vítreo Tg del copolímero puede controlarse y/o adaptarse (ajustarse) mediante la selección de las condiciones de polimerización y/o mediante la selección de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), cada uno según como se ha definido anteriormente en el presente documento.

- Especialmente, en este sentido, como ya se ha explicado anteriormente en el contexto del método inventivo, la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero puede controlarse y/o adaptarse (ajustarse) mediante la selección de los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), cada uno como se ha definido anteriormente en el presente documento, especialmente mediante la selección y/o variación de los sustituyentes comprendidos por los monómeros (i) y (ii) y opcionalmente (iii), preferiblemente mediante la selección y/o variación de al menos uno de los radicales definidos anteriormente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^2'$ ,  $R^3$ ,  $R^3'$  y/o  $R^4$ , más preferiblemente al menos del radical definido anteriormente  $R^4$ ; preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero disminuye al aumentar la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente al aumentar la longitud de la cadena de los radicales definidos anteriormente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^2'$ ,  $R^3$ ,  $R^3'$  y/o  $R^4$ , y/o preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero aumenta con la disminución de la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con la disminución de la longitud de cadena de los radicales definidos anteriormente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^2'$ ,  $R^3$ ,  $R^3'$  y/o  $R^4$ .
- Especialmente, en este sentido, como ya se ha explicado anteriormente en el contexto del método inventivo, la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero puede ser controlada y/o adaptada (ajustada) mediante la selección y/o variación de los sustituyentes comprendidos por el monómero (ii) y/o mediante la selección y/o variación del grupo de éster de los ésteres del ácido crotónico, preferiblemente del radical definido anteriormente  $R^4$  de los compuestos crotónicos anteriormente definidos según la fórmula general (II); preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero disminuye al aumentar la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con el aumento de la longitud de cadena del radical definido anteriormente  $R^4$ , y/o preferiblemente en donde la temperatura de transición vítreo  $T_g$  del copolímero aumenta con la disminución de la longitud de cadena de los sustituyentes, especialmente con la disminución de la longitud de la cadena del radical definido anteriormente  $R^4$ .
- Según otra realización particular, el copolímero inventivo tiene una polidispersidad, especialmente según lo determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), en el intervalo de 1,05 a 4, especialmente en el intervalo de 1,1 a 3,5, preferiblemente en el intervalo de 1,15 a 3,5, más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3. Los copolímeros con tales valores de polidispersidad poseen propiedades de rendimiento especialmente buenas.
- Como ya se ha explicado anteriormente en el contexto del método inventivo, el copolímero es degradable, especialmente biodegradable, cuando se expone a condiciones neutras o básicas (alcalinas), condiciones de pH especialmente neutras o básicas (alcalinas), especialmente a condiciones de pH en el intervalo de 7 a 14, más particularmente en el intervalo de 7,5 a 12.
- Especialmente, el copolímero inventivo, cuando se incorpora a una composición polimérica, da lugar a su degradabilidad y/o eliminación en condiciones neutras o básicas (alcalinas) a temperatura ambiente o elevada, especialmente a temperaturas elevadas, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el intervalo de 23 a 100 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 90 °C.
- Con respecto a más detalles en cuanto al copolímero según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.
- Por otra parte, según un **tercer** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a una composición polimérica, particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, como se define en la reivindicación 13.
- De este modo, según el tercer aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia a una composición polimérica, que es particularmente apropiada para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, en donde la composición polimérica comprende al menos un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente.
- Según una realización particular, la composición polimérica puede comprender además al menos un ingrediente adicional, especialmente seleccionado del grupo que consiste en disolventes, dispersantes, adherentes, resinas, agentes viscosificantes, modificadores de la reología, espesantes, agentes estabilizadores de UV, agentes de protección contra el calor, plastificantes, ceras, estabilizantes, dispersantes, conservantes, pigmentos, aceites, cargas, colorantes, saborizantes y sus combinaciones.
- Especialmente la composición polimérica de la presente invención, especialmente el copolímero inventivo que comprende la composición polimérica, es degradable, especialmente biodegradable, cuando se expone a condiciones neutras o básicas (alcalinas), condiciones de pH especialmente neutras o básicas (alcalinas),

especialmente a condiciones de pH en el intervalo de 7 a 14, más particularmente en el intervalo de 7,5 a 12.

Particularmente, la composición polimérica de la presente invención, especialmente el copolímero inventivo que comprende la composición polimérica, proporciona degradabilidad o eliminación en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), a temperatura ambiente o elevada, especialmente a temperaturas elevadas, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el intervalo de 23 a 100 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 90 °C.

Con respecto a más detalles en cuanto a la composición polimérica según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo y del copolímero inventivo, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.

De manera adicional, según un **cuarto** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a varios usos inventivos de los copolímeros de la presente invención y de la composición polimérica de la presente invención, respectivamente, como se define en el presente documento.

De este modo, según el cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión (PSA).

Es más, según otra realización referida al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente como o en un material de revestimiento, especialmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores.

Por otra parte, según otra realización más que hace referencia al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento como aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores), particularmente para los sistemas poliméricos.

Además, según aún otra realización más que hace referencia al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento para formar películas, especialmente películas adhesivas o películas de revestimiento, en las superficies del material.

También, según de nuevo otra realización que hace referencia al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento como ingrediente o componente preferiblemente degradable de (i) adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión (PSA); (ii) materiales de revestimiento, especialmente materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; (iii) lubricantes; (iv) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (v) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (vi) tintas; (vii) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos.

Por otra parte, según una realización adicional que hace referencia al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento para o en (i) adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión (PSA); (ii) materiales de revestimiento, especialmente materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; (iii) lubricantes; (iv) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (v) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (vi) tintas; (vii) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos.

facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos.

5 En última instancia, según otra realización adicional que hace referencia al cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia al uso de un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento para proporcionar degradabilidad, especialmente biodegradabilidad, o eliminación 10 en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), a los sistemas poliméricos que comprenden el copolímero o la composición polimérica.

15 Con respecto a más detalles en cuanto a los diversos usos según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo, del copolímero inventivo y de la composición polimérica inventiva, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.

20 Además, según un **quinto** aspecto de la presente invención, la presente invención también hace referencia a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), como se define en la reivindicación 16.

25 De este modo, según el quinto aspecto de la presente invención, la presente invención hace referencia a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), en donde el adhesivo comprende un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el 30 presente documento o una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento.

35 Con respecto a más detalles en cuanto al adhesivo según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo, del copolímero inventivo, de la composición polimérica inventiva y de los diversos usos inventivos, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.

40 Por otra parte, según un **sexto** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un material de revestimiento, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), particularmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores, como se define en la reivindicación 17

45 De este modo, según el sexto aspecto de la presente invención, la presente invención hace referencia a un material de revestimiento, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), particularmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, 50 acabados y revestimientos protectores, en donde el material de revestimiento comprende un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento.

55 Con respecto a más detalles en cuanto al material de revestimiento según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo, del copolímero inventivo, de la composición polimérica inventiva, de los diversos usos inventivos y del adhesivo inventivo, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.

60 Es más, según un **séptimo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un producto como se define en la reivindicación 18, cuyo producto se selecciona del grupo que consiste en (i) lubricantes; (ii) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (iii) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (iv) tintas; (v) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (vi) cosméticos; (vii) productos farmacéuticos; (viii) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (ix) sistemas de suministro de fármacos.

De este modo, según el séptimo aspecto de la presente invención, la presente invención hace referencia a un producto seleccionado del grupo que consiste en (i) lubricantes; (ii) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (iii) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (iv) tintas; (v) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (vi) cosméticos; (vii) productos farmacéuticos; (viii) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (ix) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (x) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos, especialmente en donde el producto es degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), en donde el producto comprende un copolímero inventivo como se ha definido anteriormente en el presente documento o una composición polimérica como se ha definido anteriormente en el presente documento.

Con respecto a más detalles en cuanto al producto según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores del método inventivo, del copolímero inventivo, de la composición polimérica inventiva, de los diversos usos inventivos, del adhesivo inventivo y del material de revestimiento inventivo, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este aspecto de la presente invención.

En última instancia, se describe, dentro de un concepto más general, también un método como el siguiente.

Se describe un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ácido crotónico o sus ésteres o sales [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ácido crotónico o sus ésteres o sales], cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente el método definido y descrito anteriormente en el presente documento,

en donde el método comprende producir, mediante polimerización, preferiblemente mediante polimerización radical, un copolímero obtenible por copolimerización de los monómeros (fracciones) (i) y (ii) y opcionalmente (iii) y/o (iv) según la definición siguiente y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos, especialmente como se ha definido anteriormente en el presente documento;

(ii) al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos seleccionados de ácido crotónico o sus ésteres y sales, especialmente como se ha definido anteriormente en el presente documento;

(iii) opcionalmente, al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado que sea diferente de los monómeros (i) y (ii) y del monómero opcional (iv) y que comprenda al menos un enlace etilénicamente insaturado (es decir, un doble enlace carbono-carbono), especialmente como se ha definido anteriormente en el presente documento;

(iv) opcionalmente, al menos un cuarto monómero etilénicamente insaturado diferente de los monómeros (i) y (ii) y del monómero opcional (iii), en donde el al menos un cuarto monómero etilénicamente insaturado es un reticulante (agente de reticulación) que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono, especialmente como se ha definido anteriormente en el presente documento;

especialmente en donde la polimerización, preferiblemente la polimerización radical, se realiza con abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos y/o en donde durante la polimerización, preferiblemente durante la polimerización radical, se induce y/o realiza la abertura de anillo parcial de (i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos; especialmente en donde la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar entre el 10 % y el 99 %, especialmente del 15 % al 98 %, preferiblemente de 20 % al 95 %, más preferiblemente del 25 % al 90 %, de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos.

Por consiguiente, se describe también un copolímero, especialmente un copolímero a base de acetales de ceteno y ácido crotónico o sus ésteres o sales [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ácido crotónico o sus ésteres o sales], particularmente apropiado para

5 su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, en donde el copolímero se obtiene por un método como se ha descrito anteriormente en el presente documento y/o en donde el copolímero se obtiene por un método como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

10 Particularmente, en este sentido, se describe también un copolímero, especialmente un copolímero a base de acetales de ceteno y ácido crotónico o sus ésteres o sales [= un copolímero de acetal de ceteno/crotónico, es decir, un copolímero que comprende unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno y unidades estructurales (fracciones) derivadas de ácido crotónico o sus ésteres o sales], particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistemas de suministro de fármacos o similares, especialmente el copolímero definido anteriormente,

15 20 en donde el copolímero comprende (i) unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) y (ii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de ácido crotónico o sus ésteres o sales;

25 especialmente en donde el copolímero comprende (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por una parte, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas del ácido crotónico o de sus ésteres o sales, por otro lado, al menos parcialmente de forma alternante y/o al menos parcialmente en forma de copolímero alternante y/o en donde (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno (cíclicos), por una parte, y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas del ácido crotónico o de sus ésteres o sales, por otro lado, se disponen, al menos parcialmente, de forma alternante dentro del copolímero; y/o

30 35 especialmente en donde el copolímero comprende (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales (cíclicos) de ceteno y (ii) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de ácido crotónico o sus ésteres o sales en una relación molar de [unidades estructurales derivadas de acetales de ceteno (cíclicos) (i)]: [unidades estructurales (fracciones) derivadas del ácido crotónico o de sus ésteres o sales (ii)] en el intervalo de 25:75 a 75:25, especialmente en el intervalo de 30:70 a 70:30, preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 45:55 a 55:45, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50:50; y/o

40 45 especialmente en donde el copolímero comprende, como (i) las unidades estructurales (fracciones) derivadas de acetales de ceteno cíclicos, unidades estructurales de cadena abierta y unidades estructurales con un sustituyente espirocíclico; preferiblemente en donde, basándose en el copolímero, las unidades estructurales de cadena abierta y las unidades estructurales que comprenden un sustituyente espirocíclico están presentes en una relación molar de [unidad estructural que comprende un sustituyente espirocíclico]: [unidad estructural de cadena abierta] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10; y/o

50 especialmente en donde el copolímero comprende además, como unidades estructurales (fracciones) opcionales, (iii) unidades estructurales (fracciones) derivadas de monómeros acrílicos, metacrílicos, vinílicos o estirénicos, especialmente derivados de (met)acrilatos, vinilacetatos o estirenos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), preferiblemente (met)acrilatos y vinilacetatos de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>).

55 Con respecto a más detalles en cuanto a este método descrito, puede hacerse referencia a la descripción y explicaciones anteriores en cuanto a los aspectos primero a séptimo de la presente invención, cuya descripción y explicaciones se aplican por consiguiente también a este método descrito.

### **Descripción de los dibujos**

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará con más detalle mediante las figuras y las realizaciones preferidas. En relación con la explicación de estas realizaciones preferidas, que son, sin embargo, no son en modo alguno restrictivas en cuanto a la presente invención, ventajas, particularidades, propiedades, aspectos y características adicionales de la presente invención también se muestran.

En las figuras:

65 Fig. 1 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de etilo (= "EC",

símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/EC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

5 Fig. 2 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 1 en función del tiempo (indicado en horas);

10 Fig. 3 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

15 Fig. 4 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 3 en función del tiempo (indicado en horas) para dos ensayos experimentales diferentes;

20 Fig. 5 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de 2-octilo (= "2OC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/2OC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

25 Fig. 6 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 5 en función del tiempo (indicado en horas);

30 Fig. 7 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/EC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 1 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítrea Tg de -29 °C para el copolímero de MDO/EC inventivo;

35 Fig. 8 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 3 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítrea Tg de -37 °C para el copolímero de MDO/BC inventivo;

40 Fig. 9 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/2OC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 5 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítrea Tg de -41 °C para el copolímero de MDO/2OC inventivo;

45 Fig. 10 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 25:75 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

50 Fig. 11 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 10, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero);

55 Fig. 12 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

60 Fig. 13 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 12, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero);

Fig. 14 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 75:25 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

Fig. 15 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 14, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero);

Fig. 16 muestra un espectro de MALDI-TOF de un copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de una copolimerización radical inventiva realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN, en donde el espectro de MALDI-TOF indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero);

Fig. 17 muestra la degradación de un copolímero de MDO/BC inventivo (obtenido a partir de una copolimerización radical inventiva realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN) durante diferentes períodos de observación tras el tratamiento del copolímero de MDO/BC con agua alcalina a pH = 10 (datos de análisis de GPC a partir de una solución de THF de las muestras respectivas);

Fig. 18 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y acrilato de butilo (= "BA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/BA 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

Fig. 19 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/BA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 18, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante;

Fig. 20 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y metacrilato de butilo (= "BMA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/BMA 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

Fig. 21 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/BMA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 20, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante;

Fig. 22 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y estireno (= "S", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/S 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

Fig. 23 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/S inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 22, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante (aparte de las fracciones homopoliméricas de poliestireno);

Fig. 24 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y vinilacetato (= "VA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/VA 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN;

Fig. 25 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/VA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 24, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante;

Fig. 26 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/BC/VA inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 24 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -7,8 °C para el copolímero de MDO/BC/VA inventivo.

De este modo, en su conjunto, la presente invención proporciona un método eficaz para producir copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyos copolímeros permiten una multitud de empleos y aplicaciones diferentes y, por tanto, son de aplicación universal (p. ej., su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos, compatibilizadores, etc.) y cuyos copolímeros son, al menos parcialmente, de origen biológico y, además, degradables, especialmente biodegradables, en condiciones definidas (p. ej., particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y, al mismo tiempo, ser compatibles con el medio ambiente y poseer buenas propiedades de rendimiento y aplicación, o incluso superiores.

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención (en concreto, tanto el método inventivo como los copolímeros inventivos y las composiciones poliméricas que los comprenden, así como los diversos usos y aplicaciones de los mismos) está vinculada a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen claramente la presente invención de las desventajosas técnicas de la técnica anterior.

Se ilustra la presente invención, en lo que sigue, con referencia a los Ejemplos, lo que, sin embargo, no restringirán ni limitarán en modo alguno la presente invención.

## Ejemplos

### Abreviatura de los materiales usados

- 30 • MDO: 2-metileno-1,3-dioxepano
- EC: crotonato de etilo (= éster etílico del ácido crotónico)
- BC: crotonato de butilo (= éster butílico del ácido crotónico)
- 35 • 2OC:crotonato de 2-octilo (= éster de 2-octilo del ácido crotónico)
- BA: acrilato de butilo
- 40 • BMA: metacrilato de butilo
- S: estireno
- VA: vinilacetato
- 45 • AIBN: azobisobutironitrilo

### Síntesis de los copolímeros de éster de crotonato/MDO por polimerización en masa

50 Varios ésteres crotónicos (es decir, crotonato de etilo, crotonato de butilo y crotonato de 2-octilo) se polimerizan cada uno con 2-metilen-1,3-dioxepano (MDO) en un proceso de polimerización en masa con diferentes relaciones molares de crotonato/MDO (es decir, 25/75, 50/50 y 75/25). Cada una de las polimerizaciones se lleva a cabo en un vial de 5 ml con un agitador magnético. Las reacciones se llevan a cabo a temperatura controlada usando una placa de calentamiento y un disco para colocar los viales. Aproximadamente un gramo de la mezcla de monómeros se carga en el vial con un 2 % en peso de AIBN como iniciador. La reacción se purga con nitrógeno y, a continuación, se mantiene a 75 °C durante 6 horas mientras se agita. Cada hora se extrae una pequeña alícuota para calcular la conversión de cada monómero por  $^1H$ -RMN y para determinar el porcentaje de abertura de anillo de MDO también por  $^1H$ -RMN. La polimerización se realiza con altos índices de conversión y rendimientos.

60 La Tabla 1 presenta como mera fórmula representativa la copolimerización de crotonato de butilo y MDO en una relación molar 50/50.

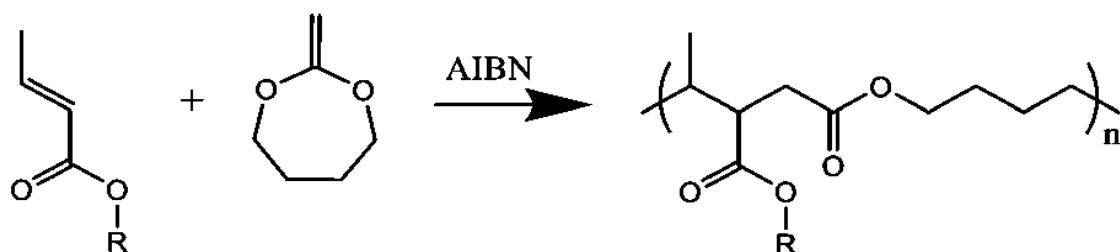
**Tabla 1:** Formulación para la copolimerización en masa entre crotonato de butilo y MDO (50/50 mol)

Ingrediente	Cantidad (g)
crotonato de butilo (BC)	0,690
2-metilen-1,3-dioxepano (MDO)	0,554
AIBN	0,040
<b>Total</b>	<b>1,284</b>

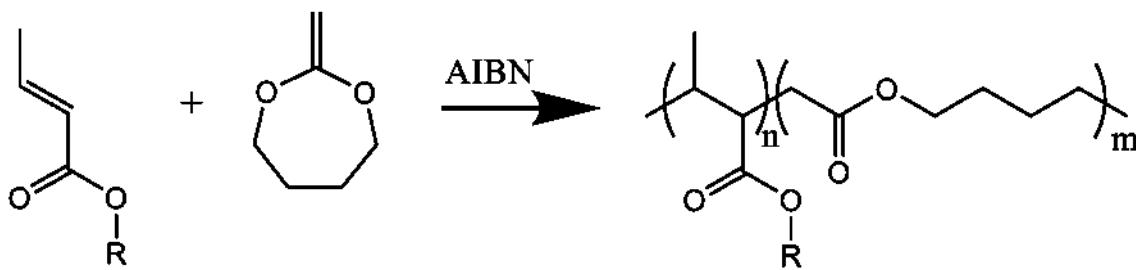
Los procesos de síntesis se repiten cada uno como polimerización en solución en un disolvente orgánico aprótico exento de agua (2,2,5,5-tertrametiloxolano (TMO)) y ofrecen resultados comparables.

Sólo con fines ilustrativos y sin carácter limitativo, la reacción de síntesis se visualiza mediante los dos Esquemas de reacción 1 y 2 siguientes, donde el radical R indica etilo, butilo o 2-octilo y n y m indican el número de unidades de repetición (fracciones), sin embargo, con la simplificación de que sólo se muestra la estructura copolimérica que comprende la unidad derivada del MDO generada con la apertura de anillo de MDO, mientras que la unidad derivada de MDO es generada con la retención de anillo de MDO, aunque también está presente en la estructura copolimérica (pero no se muestra en los Esquemas de reacción 1 y 2):

Esquema de reacción 1

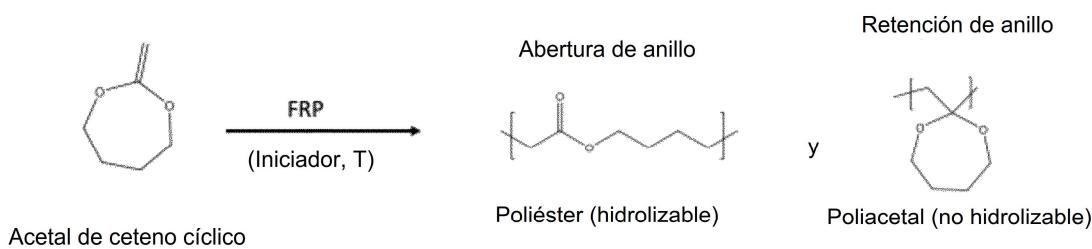


Esquema de reacción 2



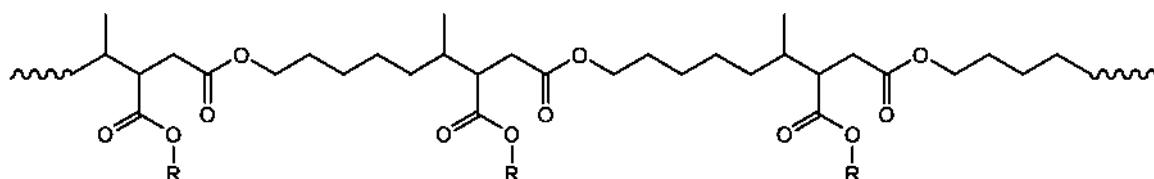
Nota: La estructura de copolímero mostrada en el Esquema de reacción 1 corresponde a un copolímero alternante puro (cuyo nombre en la nomenclatura IUPAC es, por tanto, "poli(MDO-alt-BC)"), mientras que la estructura de copolímero mostrada en el Esquema de reacción 2 es una estructura de copolímero genérica (cuyo nombre en la nomenclatura IUPAC es, por tanto, "poli(MDO-co-BC)").

Las dos unidades de repetición (fracciones) diferentes derivadas de MDO en la estructura copolimérica que comprende la unidad derivada de MDO generada con la apertura de anillo de MDO y la unidad derivada de MDO generada con la retención de anillo de MDO se visualizan en el siguiente esquema (sin embargo, con la simplificación de que sólo se muestra la homopolimerización), en donde las abreviaturas "FRP" y "T" indican "polimerización por radicales libres" y "temperatura", respectivamente:

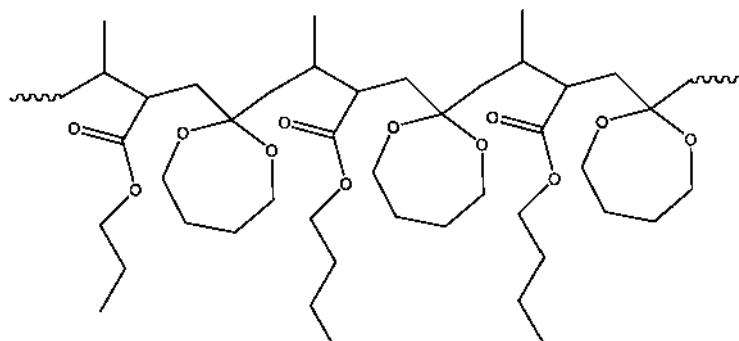


Las dos diferentes unidades de repetición (fracciones) derivadas de MDO en la estructura copolimérica que comprende la unidad derivada de MDO generada bajo la abertura de anillo de MDO y la unidad derivada de MDO generada con la retención de anillo de MDO dentro de un copolímero de crotonato/MDO se visualizan en los siguientes esquemas en donde R indica etilo, butilo o 2-octilo (en donde, en los copolímeros inventivos, ambas unidades derivadas de MDO están estadísticamente presentes y dispuestas como confirmar datos experimentales como  $^1H$ -RMN y otros):

- 10 Estructura ilustrativa generada bajo la abertura de anillo de MDO durante la polimerización:



- 15 Estructura ilustrativa generada bajo retención de anillo de MDO durante la polimerización para crotonatos de propilo y butilo como comonomeros:



- 20 A diferencia de las copolimerizaciones inventivas, las copolimerizaciones comparativas se realizan con sistemas binarios de polimerización comparativa, en concreto, con crotonato de butilo (BC)/vinilacetato (VA) (es decir, sin MDO), donde las tasas de conversión de BC y VA sólo alcanzan el 17 % y el 41 %, respectivamente. Sorprendentemente, en las copolimerizaciones inventivas, sin embargo, cuando se usan MDO y crotonatos como comonomeros, las tasas de conversión de los distintos comonomeros superan en la mayoría de los casos el 90 % y pueden llegar hasta el 99 % e incluso más.

- 25 Copolímero de éster de crotonato de etilo/MDO

La Fig. 1 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de etilo (= "EC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/EC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 2 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 1 en función del tiempo (indicado en horas). La Fig. 7 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/EC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 1 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -29 °C para el copolímero de MDO/EC inventivo.

### Copolímero de éster de crotonato de butilo/MDO

La Fig. 3 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 4 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 3 en función del tiempo (indicado en horas) para dos ensayos experimentales diferentes. La Fig. 8 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 3 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítreo Tg de -37 °C para el copolímero de MDO/BC inventivo.

La Fig. 10 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 25:75 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 11 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 10, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero).

La Fig. 12 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 13 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 12, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero).

La Fig. 14 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de butilo (= "BC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 75:25 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 15 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 14, que indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero).

La Fig. 16 muestra un espectro de MALDI-TOF de un copolímero de MDO/BC inventivo obtenido a partir de una copolimerización radical inventiva realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC molar 50:50 a 75 °C en presencia de AIBN, en donde el espectro de MALDI-TOF indica una estructura de copolímero alternante (es decir, las unidades estructurales derivadas de MDO, por un lado, y las unidades estructurales derivadas de BC, por otro lado, se disponen de forma alternante dentro del copolímero). La masa molar entre los respectivos picos es la suma de una unidad BC y una unidad MDO (es decir, 256 g/mol), que es la prueba de una estructura de copolímero alternante (es decir, unidades BC/MDO alternantes).

### Copolímero de éster de crotonato de 2-octilo/MDO

La Fig. 5 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de cuadrado vacío) y crotonato de 2-octilo (= "2OC", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/2OC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 6 muestra el grado de abertura de anillo de MDO (indicado en %) para la copolimerización radical inventiva de la Fig. 5 en función del tiempo (indicado en horas). La Fig. 9 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/2OC inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 5 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina a partir de la misma una temperatura de transición vítreo Tg de -41 °C para el copolímero de MDO/2OC inventivo.

### Terpolimerización de ésteres de crotonato, MDO y tercer comonómero por polimerización radical

De forma análoga, la terpolimerización entre varios ésteres de crotonato (es decir, crotonato de etilo, crotonato de butilo y crotonato de 2-octilo), MDO y un tercer comonómero basándose en monómeros comerciales comunes (es decir, estireno, acrilatos, metacrilatos, vinilacetato) se lleva a cabo siguiendo el mismo proceso que para los copolímeros de crotonato/MDO según la descripción anterior (polimerización en masa, 6 horas de ensayo a 75 °C, 2 % en peso de AIBN como iniciador). La relación en moles de comonómero seleccionada es de 20:20:60 (crotonato/MDO/otro comonómero). La polimerización se realiza con altos índices de conversión y rendimientos.

La Tabla 2 muestra una fórmula meramente representativa para el terpolímero con vinilacetato (es decir, 20:20:60 de crotonato/MDO/vinilacetato).

**Tabla 2:** Formulación para la terpolimerización en masa entre crotonato de butilo, MDO y vinilacetato (relación en moles 20/20/60).

5

Ingrediente	Cantidad (g)
crotonato de butilo (BC)	0,55
2-metilen-1,3-dioxepano (MDO)	0,44
vinilacetato (VA)	1,00
AIBN	0,040
<b>Total</b>	<b>1,284</b>

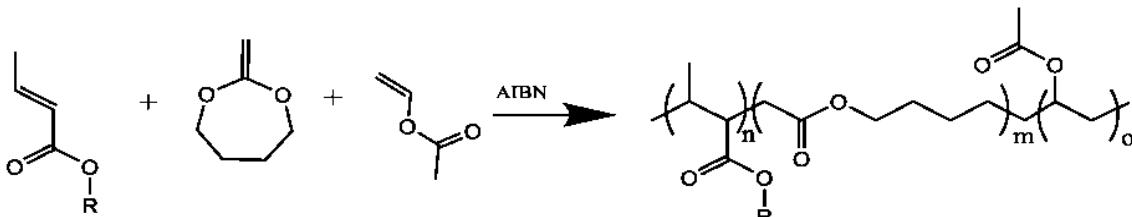
Los procesos de síntesis se repiten cada uno como polimerización en solución en un disolvente orgánico aprótico exento de agua (2,2,5,5-terrametiloxolano (TMO)) y ofrecen resultados comparables.

10

Sólo con fines ilustrativos y sin carácter limitativo, la reacción de síntesis, simplemente a modo de ejemplo con vinilacetato como tercer comonómero, se visualiza mediante el siguiente Esquema de reacción e donde el radical R indica etilo, butilo o 2-octilo y n, m y o indican el número de unidades de repetición (fracciones), sin embargo, con la simplificación de que sólo se muestra la estructura copolimérica que comprende la unidad derivada del MDO generada con la abertura de anillo de MDO, mientras que la unidad derivada del MDO es generada con la retención de anillo de MDO, aunque también está presente en la estructura copolimérica (pero no se muestra en el Esquema de reacción 3):

Esquema de reacción 3

20



Otros datos experimentales de la terpolimerización de ésteres de crotonato, MDO y tercer comonómero por polimerización radical

25

La Fig. 18 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y acrilato de butilo (= "BA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/BA 20:20:80 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 19 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/BA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 18, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante.

30

La Fig. 20 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y metacrilato de butilo (= "BMA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/BMA 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 21 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/BMA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 20, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante.

40

La Fig. 22 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y estireno (= "S", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/S 20:20:60 molar a 75 °C en

presencia de AIBN. La Fig. 23 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/S inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 22, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante (aparte de las fracciones homopoliméricas de poliestireno).

- 5 La Fig. 24 muestra la conversión (indicada en %) para una copolimerización radical inventiva (terpolimerización) de 2-metileno-1,3-dioxepano (= "MDO", símbolo de triángulo relleno), crotonato de butilo (= "BC", símbolo de cuadrado vacío) y vinilacetato (= "VA", símbolo de rombo relleno) en función del tiempo (indicado en horas) y realizada como polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC/VA 20:20:60 molar a 75 °C en presencia de AIBN. La Fig. 25 muestra un espectro de MALDI-TOF del copolímero de MDO/BC/VA inventivo obtenido de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 24, que indica una estructura de copolímero al menos parcialmente alternante. La Fig. 26 muestra un diagrama de DSC del copolímero de MDO/BC/VA inventivo obtenido a partir de la copolimerización radical inventiva de la Fig. 24 (flujo térmico indicado en W/g en función de la temperatura indicada en °C), en donde se determina una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -7,8 °C para el copolímero de MDO/BC/VA inventivo.

15 Pruebas de degradación

Se realizan pruebas de degradación con los copolímeros inventivos sintetizados anteriormente. Los copolímeros inventivos se degradan rápidamente en condiciones alcalinas. Con fines de prueba, el copolímero inventivo respectivo se disuelve en THF y, a continuación, se añaden 240 mg de KOH disueltos en 2,5 ml de MeOH. Después de mezclar durante un tiempo definido, se añaden 3 gotas de solución de HCl (6 M) para neutralizar la base. La muestra se filtra y se seca a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se disuelven de nuevo en THF a la concentración necesaria para inyectarlas para el análisis de GPC.

- 20 25 La Fig. 17 muestra la degradación de un copolímero de MDO/BC inventivo (obtenido a partir de una copolimerización radical inventiva realizada como una polimerización en masa de una mezcla de partida de MDO/BC 50:50 molar a 75 °C en presencia de AIBN) durante diferentes períodos de observación tras el tratamiento del copolímero de MDO/BC con agua alcalina a pH = 10 (datos de análisis de GPC a partir de una solución de THF de las muestras respectivas).

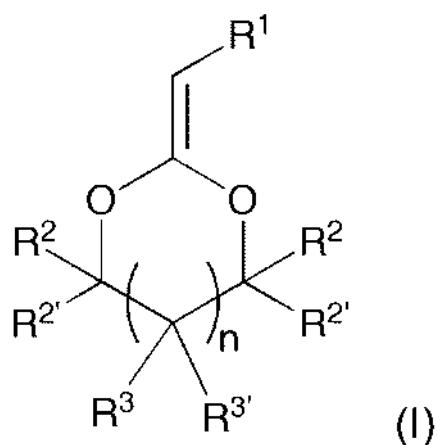
30

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero es particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos,

5 en donde el método comprende producir, mediante polimerización radical, un copolímero obtenible por 10 copolimerización de monómeros (fracciones) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

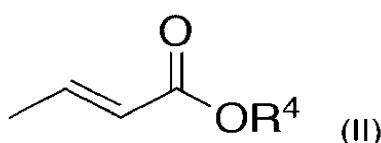
(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos 15 según la fórmula general (I)



en donde en la fórmula general (I):

- 20 • n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- 25 • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- 30 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;

35 (ii) al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los compuestos crotónicos según la fórmula general (II)



40 en donde en la fórmula general (II), R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente

alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y aún más preferiblemente indica alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

5 (iii) opcionalmente, al menos un tercer monómero etilénicamente insaturado que sea diferente de (i) y (ii) y que comprenda al menos un enlace etilénicamente insaturado;

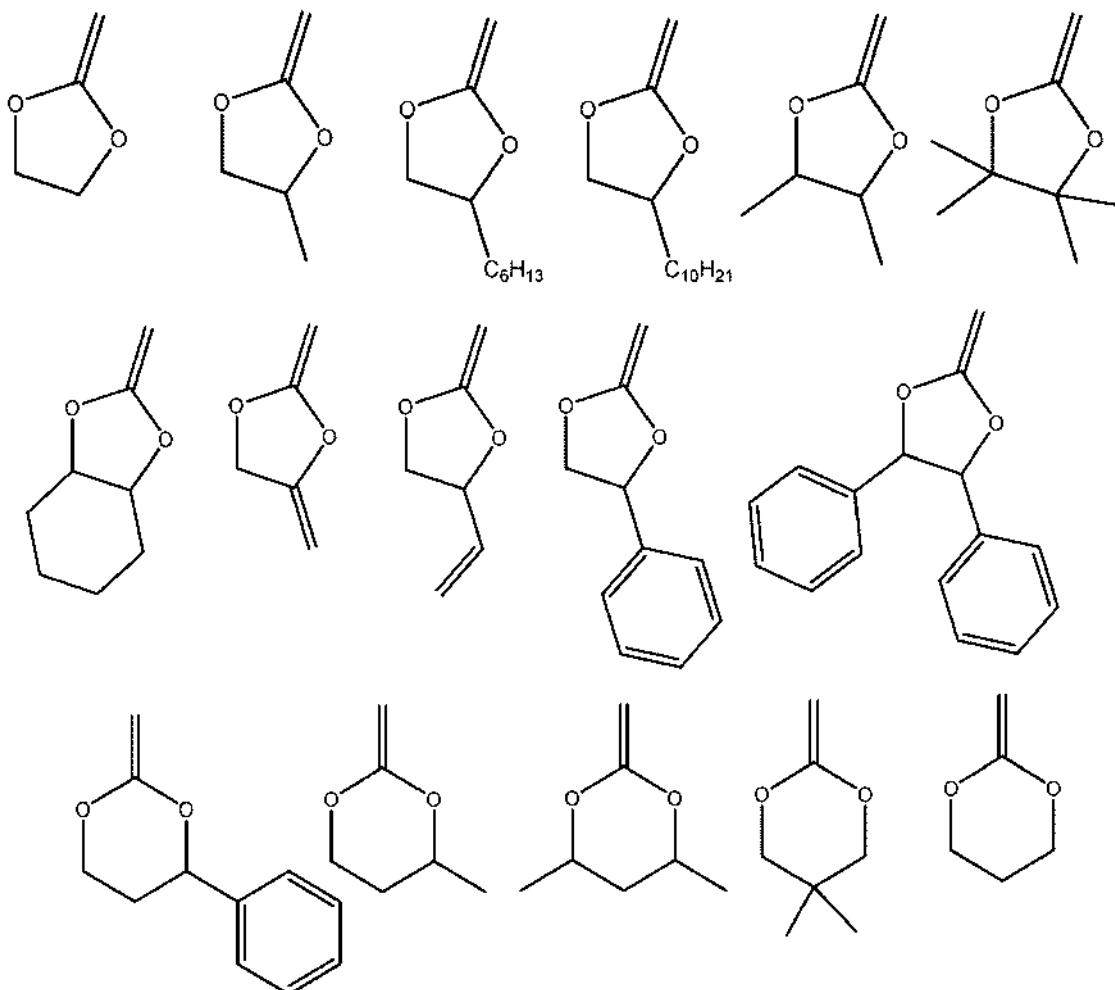
en donde la polimerización radical se realiza como una polimerización radical por abertura de anillo alternante con abertura de anillo parcial de (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I);

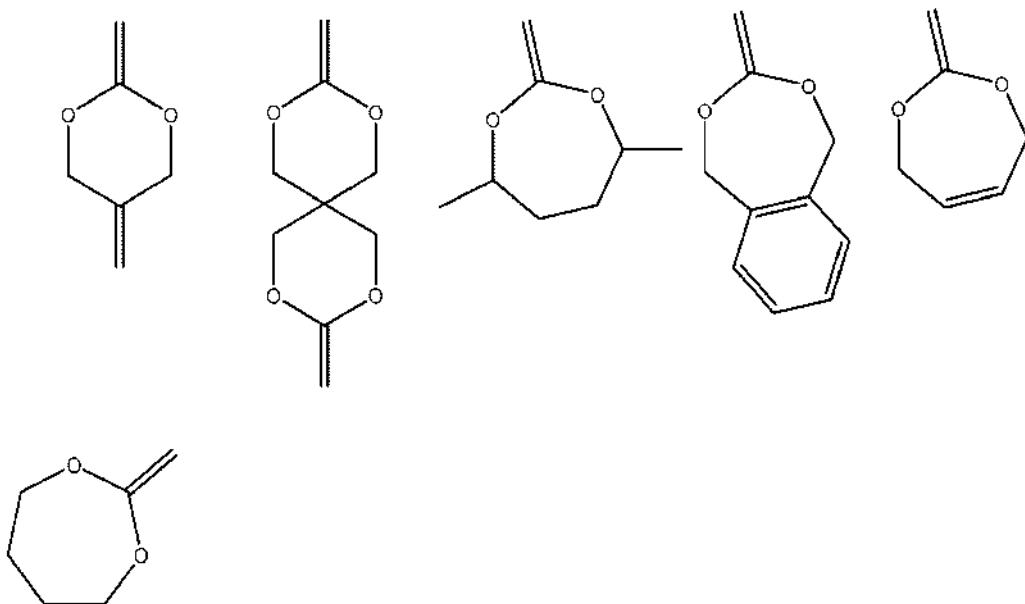
10 en donde la abertura de anillo se induce y/o tiene lugar para el 10 % al 99 % de (i) los al menos uno de los primeros monómeros etilénicamente insaturados seleccionados de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I),

15 en donde la polimerización radical se realiza como polimerización en masa o se realiza en al menos un disolvente orgánico aprótico exento de agua.

2. El método según la reivindicación 1,

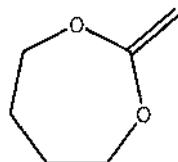
20 en donde (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cílicos según la fórmula general (I) se selecciona de los siguientes compuestos:





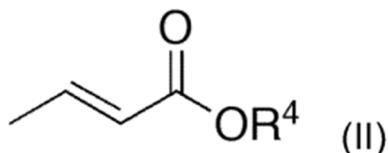
3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2,

5 en donde (i) el al menos un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado de acetales de ceteno cíclicos según la fórmula general (I) es 2-metilen-1,3-dioxepano (MDO):



10 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

en donde (ii) el al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado seleccionado de compuestos crotónicos según la fórmula general (II) es



15

en donde en la fórmula general (II),  $\text{R}^4$  indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.

20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

en donde la polimerización radical se realiza en presencia (adicional) de (iv) al menos un reticulante (agente de reticulación);

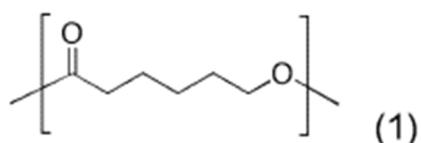
25 especialmente en donde el al menos un reticulante (agente de reticulación) comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono); y/o

especialmente en donde el al menos un reticulante (agente de reticulación) es un reticulante di- o polifuncional que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono); y/o

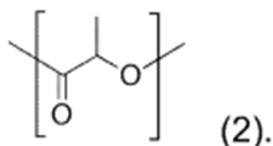
30

especialmente en donde el al menos un reticulante (agente de reticulación) es diferente de los monómeros (i) y (ii) y del monómero opcional (iii); y/o

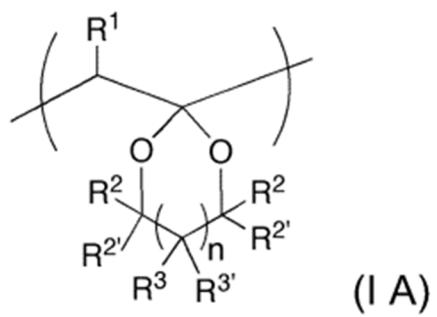
- especialmente en donde el al menos un reticulante (agente de reticulación) se selecciona del grupo que consiste en (i) di(met)acrilatos; (ii) (met)acrilatos de alilo, (iii) maleatos de dialilo; (iv) dicrotonatos; y (v) oligoésteres que comprenden al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprenden además fracciones (unidades) derivadas de  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion); así como combinaciones de los mismos; y/o
- 10 especialmente en donde el al menos un reticulante (agente de reticulación) es un oligoéster, especialmente un (macro)monómero u oligómero, que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (dobles enlaces carbono-carbono) y que comprende además fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y/o fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), especialmente las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona (1-oxa-2-oxocicloheptano) y las fracciones (unidades) derivadas de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-dion), en donde las fracciones (unidades) derivadas de la  $\epsilon$ -caprolactona están representadas por la siguiente fórmula (1):



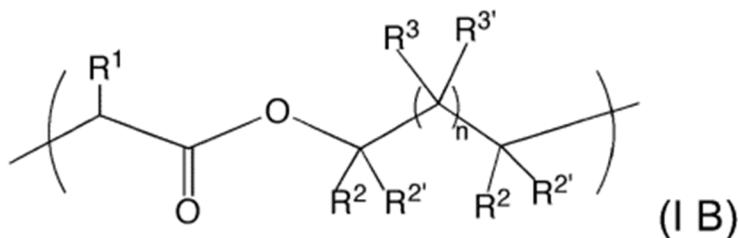
- 20 y en donde las fracciones (unidades) derivadas de la lactida están representadas por la siguiente fórmula (2):



- 25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,  
en donde la polimerización radical se realiza en al menos un disolvente orgánico aprótico exento de agua seleccionado del grupo que consiste en 2,2,5,5-terrametiloxolano (TMO), acetona, acetonitrilo, benceno, cloroformo, ciclohexano, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, acetato de etilo, metil etil cetona, tetrahidrofurano, tolueno y xileno.
- 30 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,  
en donde el método da lugar a la producción de un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos, cuyo copolímero comprende las siguientes unidades estructurales:
- 35 (I) unidades estructurales de fórmula general (I A) y unidades estructurales de fórmula general (I B)

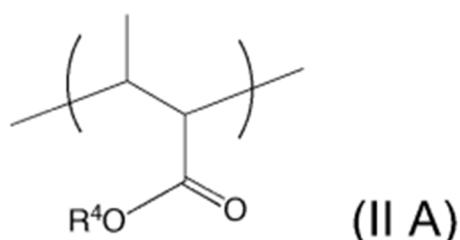


y



en donde en las fórmulas generales (I A) y (I B):

- 5     • n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- 10    • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>2'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>2'</sup> es hidrógeno;
- 15    • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 20    (II) unidades estructurales de fórmula general (II A)



- 25    en donde en la fórmula general (II A), R<sup>4</sup> indica:

- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
- 30    • un radical aromático o no aromático cíclico,
- un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o -CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
- 35    • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 40    • un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R''<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 45    • un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
- un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R''<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,

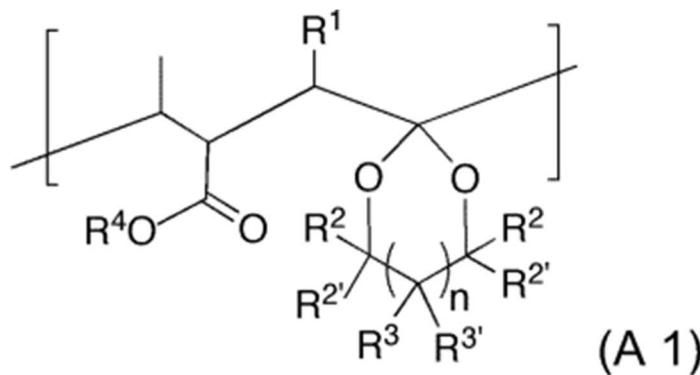
- un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con (*N*-imidazolilo).

8. Un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos,

5 particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos, en donde el copolímero se puede obtener por un método definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes y/o en donde el copolímero se obtiene por un método definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

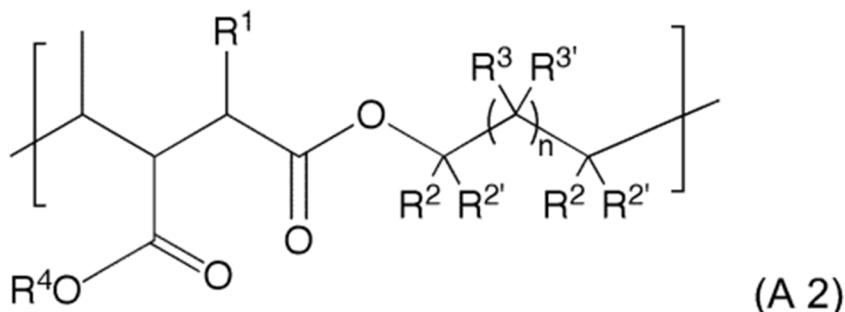
10 9. Un copolímero a base de acetales de ceteno y ésteres crotónicos,

15 particularmente apropiado para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos, en donde el copolímero comprende las siguientes unidades estructurales (A 1) y (A 2) de las siguientes fórmulas generales (A 1) y (A 2)



20

y



en donde en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):

25

- n indica un número entero 0, 1 o 2;
- R¹ indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;
- R² y R²', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R² y R²' forman un doble enlace exocíclico; o cuando n es 0, ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R²' forman parte de un doble enlace o ambos radicales R² junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R²' es hidrógeno;
- R³ y R³', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R³ y R³' forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o cuando n es 2, ambos radicales R³ junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R³' forman parte de un doble enlace o ambos radicales R³ junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R³' es hidrógeno;

35

40

- $R^4$  indica:
    - un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico,
    - un radical aromático o no aromático cíclico,
- 5 - un radical -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X o CH<sub>2</sub>-[O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X donde X indica hidroxilo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y donde n' es un número entero en el intervalo de 2 a 100,
- 10 - un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m'</sub>-Y, donde Y indica hidroxilo o halógeno y donde m' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 15 - un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>m''</sub>-N R''<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y donde m'' es un número entero en el intervalo de 2 a 8,
- 20 - un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>),
- 25 - un radical -CH<sub>2</sub>-C(O)-N R''<sub>2</sub> donde R'', independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado,
10. El copolímero según la reivindicación 9,
- en donde en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):
- 30 • n es 2;
- R<sup>1</sup> indica hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente hidrógeno;
- 35 • R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo, preferiblemente hidrógeno;
- 40 • R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, cada uno indica hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o vinilo; o R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> forman un doble enlace exocíclico o un grupo espirocicloalifático o un grupo espiro-2-metileno-1,3-dioxepano; o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de benceno condensado mientras que ambos radicales R<sup>3'</sup> forman parte de un doble enlace o ambos radicales R<sup>3</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo cicloalifático C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> condensado mientras que R<sup>3'</sup> es hidrógeno;
- 45 • R<sup>4</sup> indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que puede comprender opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno y halógeno y/o al menos un radical aromático o no aromático cíclico, y preferiblemente indica un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.
- 50 11. El copolímero según la reivindicación 9 o la reivindicación 10,
- en donde en las fórmulas generales (A 1) y (A 2):
- 55 • n es 2;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> indican cada uno hidrógeno;
- 60 • R<sup>4</sup> indica etilo, butilo, especialmente n-butilo, octilo, especialmente 2-octilo, (iso)bornilo o estearilo, preferiblemente etilo, n-butilo o 2-octilo.
12. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11,
- en donde, basándose en el copolímero, las unidades estructurales (A 1) y (A 2) están presentes en una relación molar de [unidad estructural (A 2)]: [unidad estructural (A 1)] en el intervalo de 10:90 a 99:1, especialmente en

el intervalo de 15:85 a 98:2, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 95:5, más preferiblemente en el intervalo de 25:75 a 90:10

en donde el copolímero tiene una temperatura de transición vítreo Tg que varía de -60 °C a 100 °C, especialmente de -55 °C a 75 °C, preferiblemente de -50 °C a 50 °C, más preferiblemente de -45 °C a -0 °C, especialmente según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014; y/o

en donde el copolímero tiene una polidispersidad, especialmente según lo determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), en el intervalo de 1,05 a 4, especialmente en el intervalo de 1,1 a 3,5, preferiblemente en el intervalo de 1,15 a 3,5, más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3; y/o

en donde el copolímero es degradable, especialmente biodegradable, cuando se expone a condiciones de pH en el intervalo de 7 a 14, más particularmente en el intervalo de 7,5 a 12; y/o

en donde el copolímero da lugar, cuando se incorpora a una composición polimérica, a su degradabilidad y/o eliminación en condiciones neutras o básicas (alcalinas) a temperatura ambiente o a temperaturas en el intervalo de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el intervalo de 23 a 100 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 90 °C.

13. Una composición polimérica, particularmente apropiada para su uso como ingrediente o componente preferiblemente degradable de adhesivos, materiales de revestimiento, lubricantes, productos agrícolas, limpiadores domésticos, tintas, productos para el cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos, envases, sistema de suministro de fármacos,

en donde la composición polimérica comprende al menos un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

14. Uso de un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes o de una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión.

15. Uso de un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes o de una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes

como o en un material de revestimiento, especialmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; y/o

como aditivos o agentes compatibilizadores, particularmente para los sistemas poliméricos; y/o

para formar películas, especialmente películas adhesivas o películas de revestimiento, en las superficies del material; y/o

como ingrediente o componente preferiblemente degradable de (i) adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión (PSA); (ii) materiales de revestimiento, especialmente materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; (iii) lubricantes; (iv) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (v) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (vi) tintas; (vii) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizadores (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos; y/o

para o en (i) adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión (PSA); (ii) materiales de revestimiento, especialmente materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; (iii) lubricantes; (iv) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (v) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (vi) tintas; (vii) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos; y/o

60 para o en (i) adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión (PSA); (ii) materiales de revestimiento, especialmente materiales de revestimiento seleccionados de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores; (iii) lubricantes; (iv) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (v) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (vi) tintas; (vii) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (viii) cosméticos; (ix) productos farmacéuticos; (x) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (xi) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (xii) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos; y/o

para proporcionar degradabilidad, especialmente biodegradabilidad, o eliminación en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), a los sistemas poliméricos que comprenden el copolímero o la composición polimérica.

5

16. Un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas),

10

en donde el adhesivo comprende un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes o una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

15

17. Un material de revestimiento, especialmente degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), particularmente un material de revestimiento seleccionado de pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes, acabados y revestimientos protectores,

20

en donde el material de revestimiento comprende un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes o una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25

18. Un producto seleccionado del grupo que consiste en (i) lubricantes; (ii) productos agrícolas, especialmente seleccionados de semillas y productos relacionados con las semillas, agentes de tratamiento del suelo, acondicionadores del suelo y fertilizantes, particularmente revestimientos de semillas o acondicionadores del suelo; (iii) limpiadores domésticos, especialmente detergentes para ropa y lavados a mano; (iv) tintas; (v) productos para el cuidado personal, especialmente productos para el cuidado facial y corporal; (vi) cosméticos; (vii) productos farmacéuticos; (viii) envases, especialmente envases alimentarios y otros envases; (ix) sistemas de suministro de fármacos, especialmente para aplicaciones farmacéuticas o nutritivas; (x) aditivos o agentes compatibilizantes (compatibilizadores) determinados para su uso en sistemas poliméricos, especialmente en donde el producto es degradable o eliminable en condiciones definidas, particularmente en condiciones leves o moderadas, especialmente en las condiciones usadas durante los procesos de reciclado o limpieza, preferiblemente en condiciones neutras o básicas (alcalinas),

30

en donde el producto comprende un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes o una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

## DIBUJOS

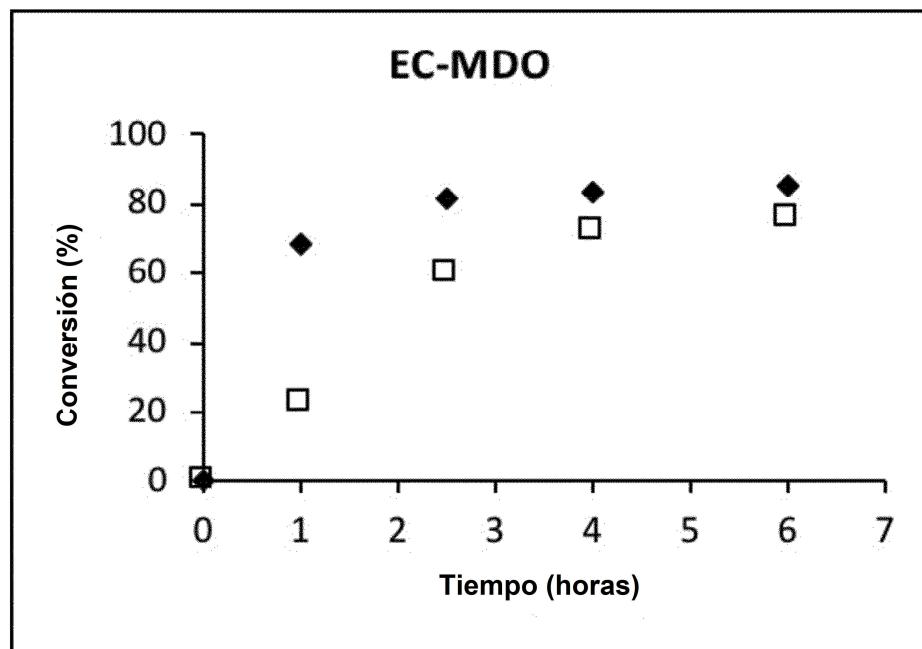


Fig. 1

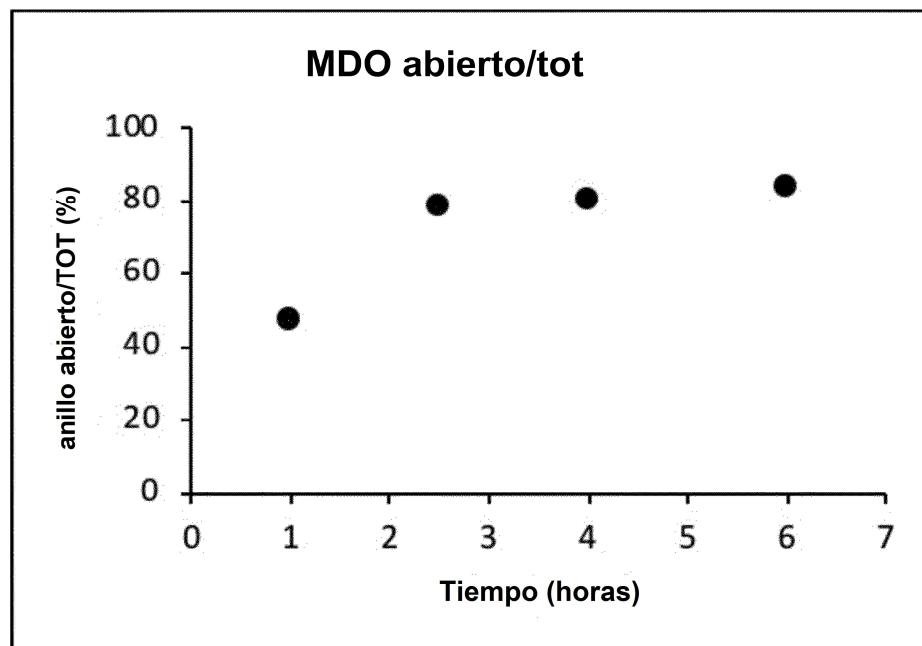


Fig. 2

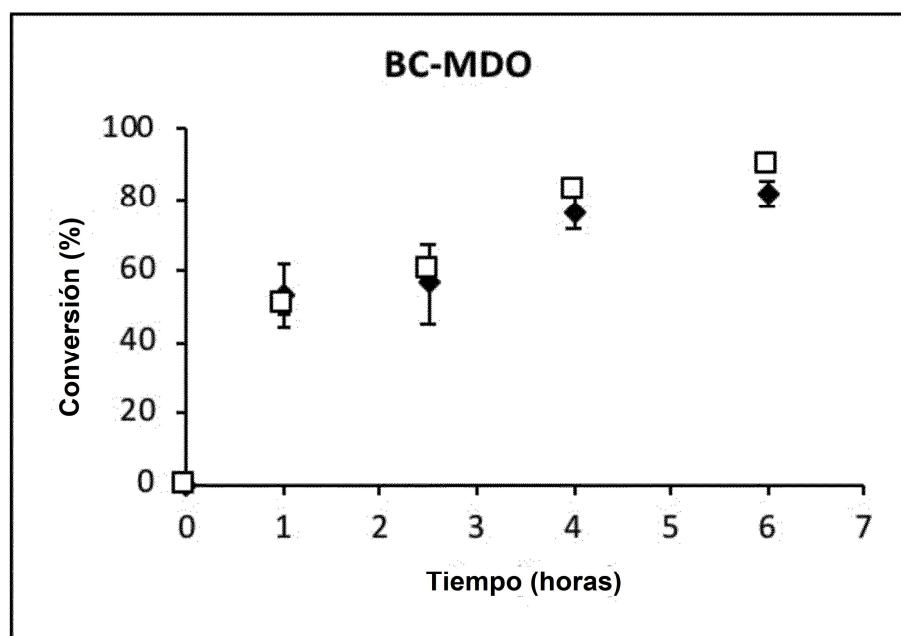


Fig. 3

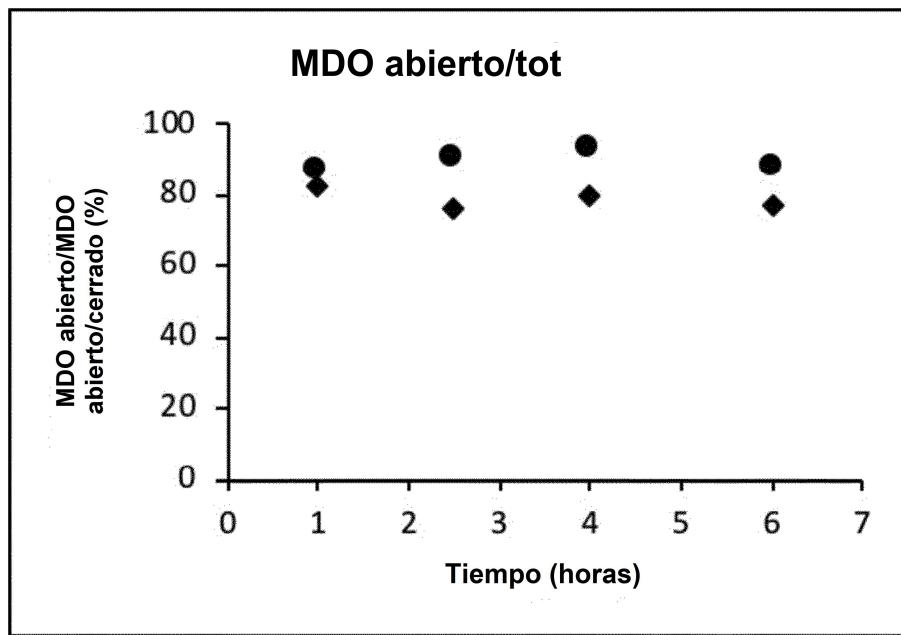


Fig. 4

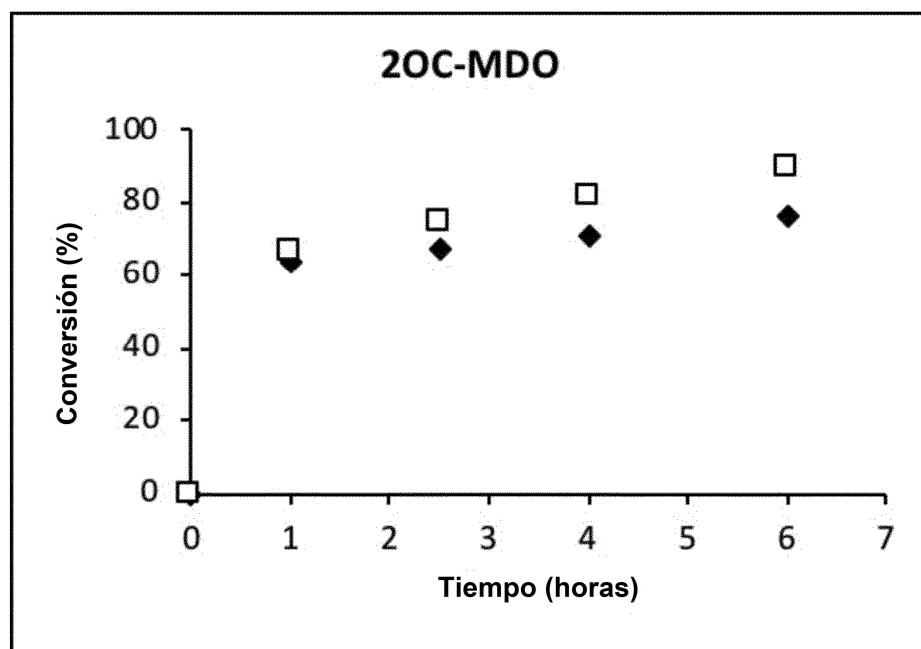


Fig. 5

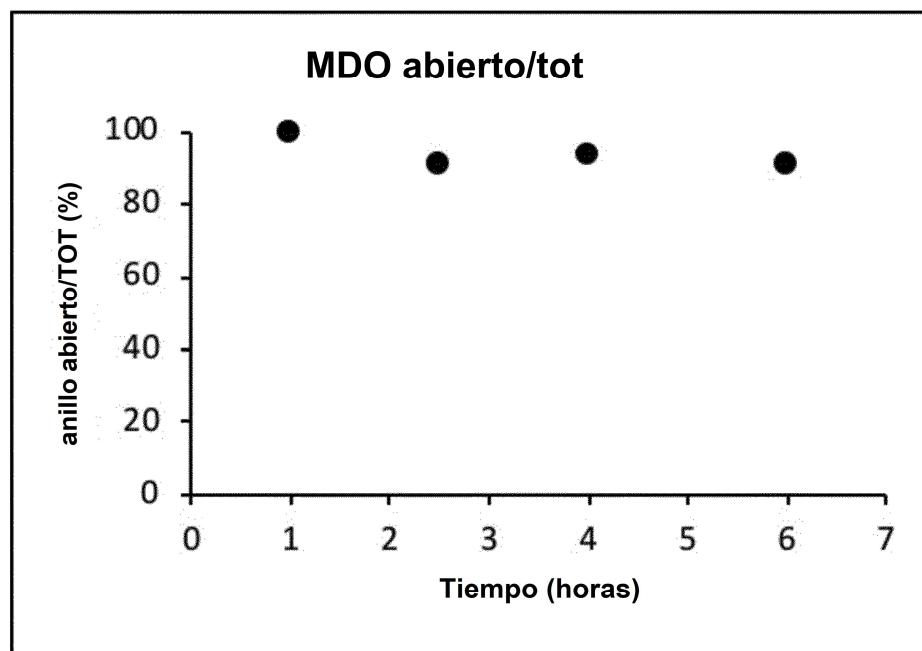


Fig. 6

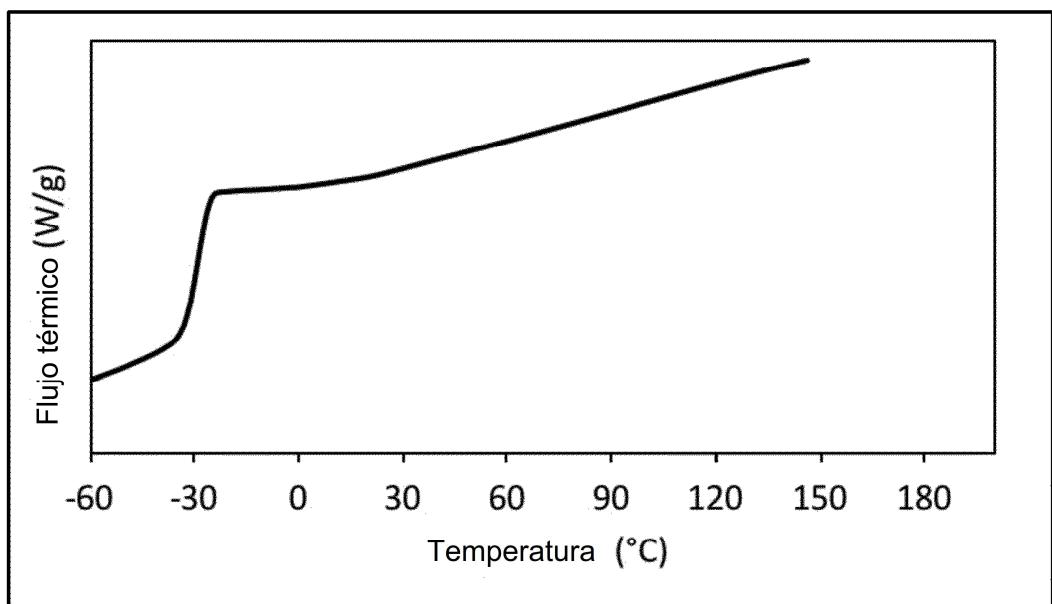


Fig. 7

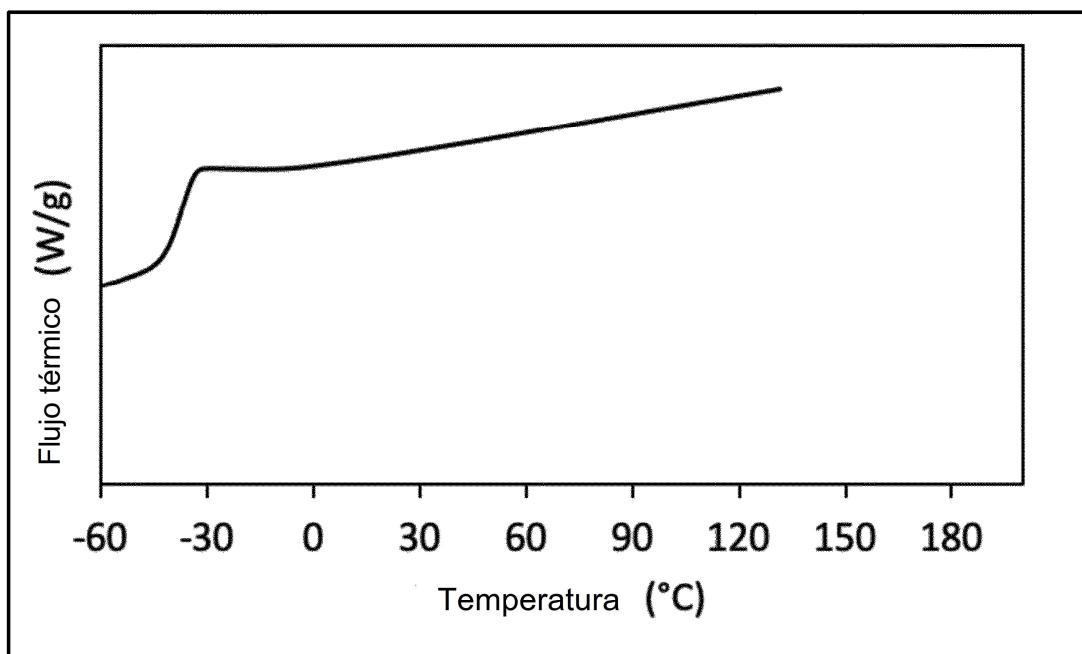


Fig. 8

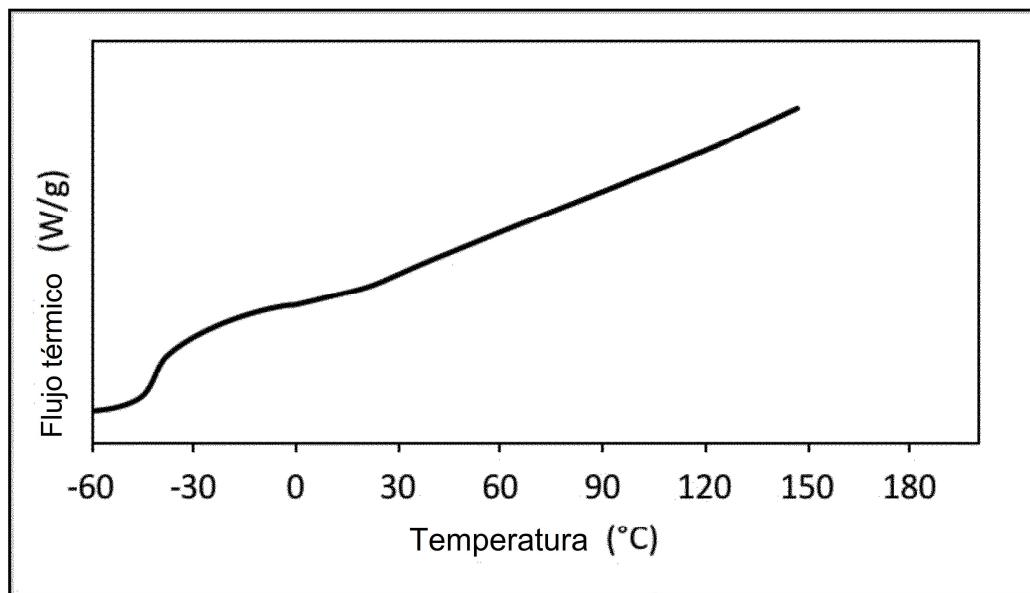


Fig. 9

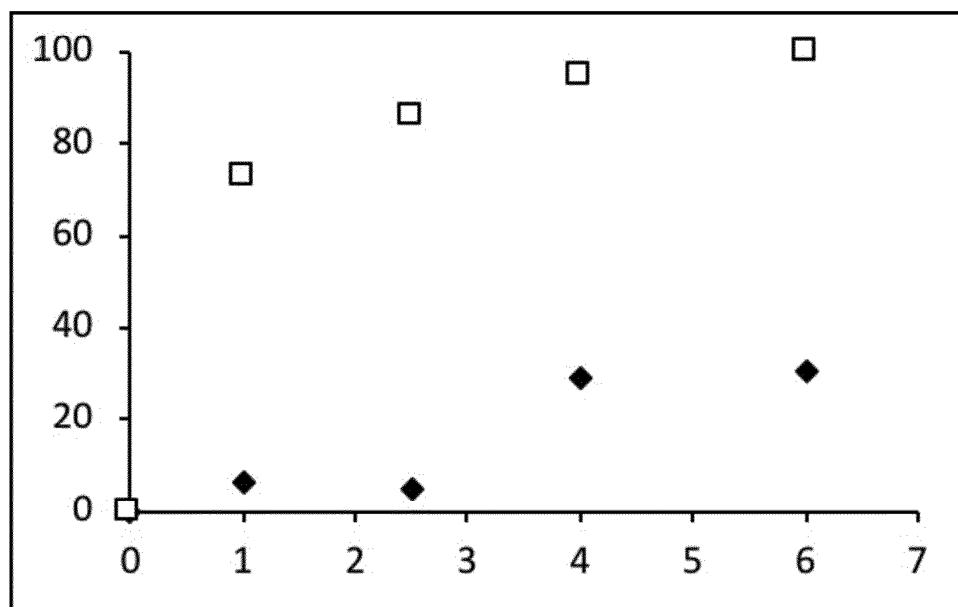


Fig. 10

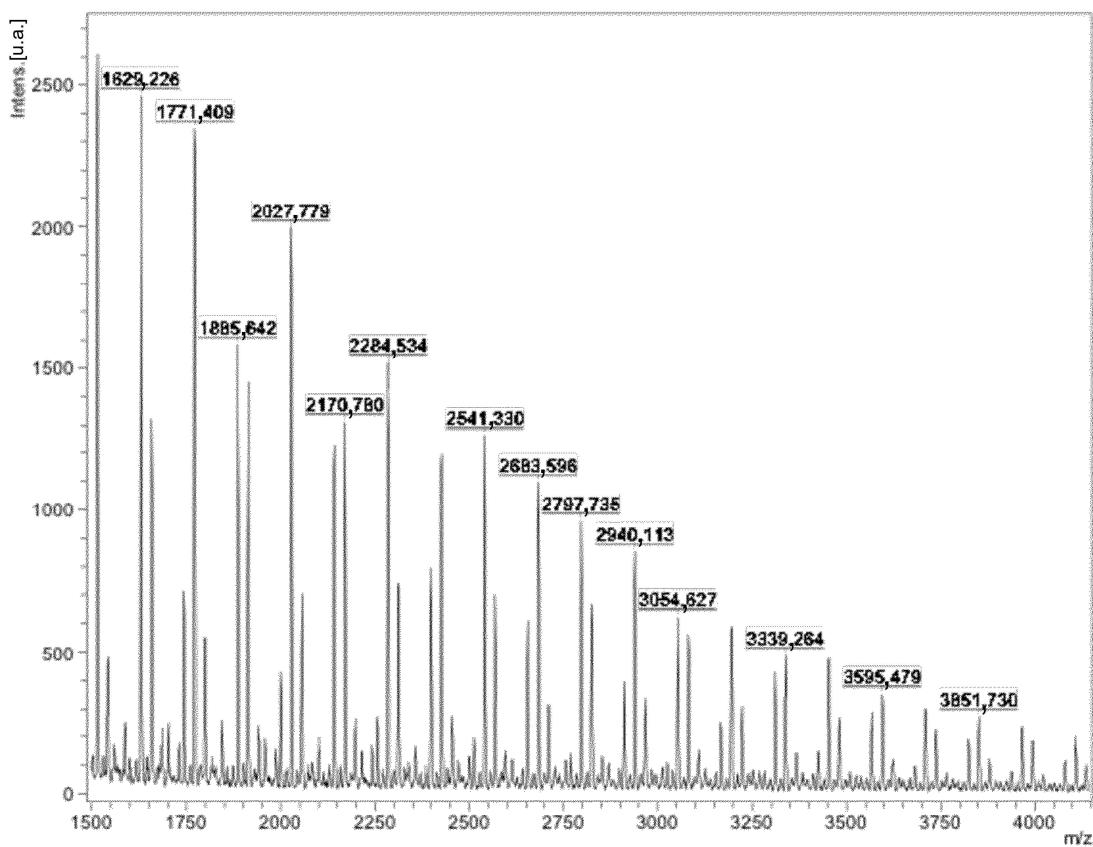


Fig. 11

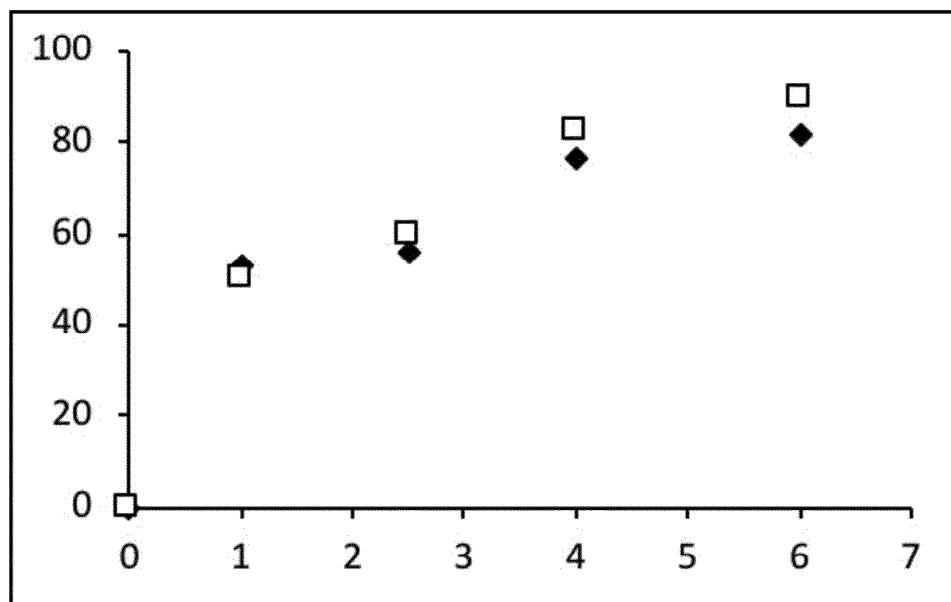


Fig. 12

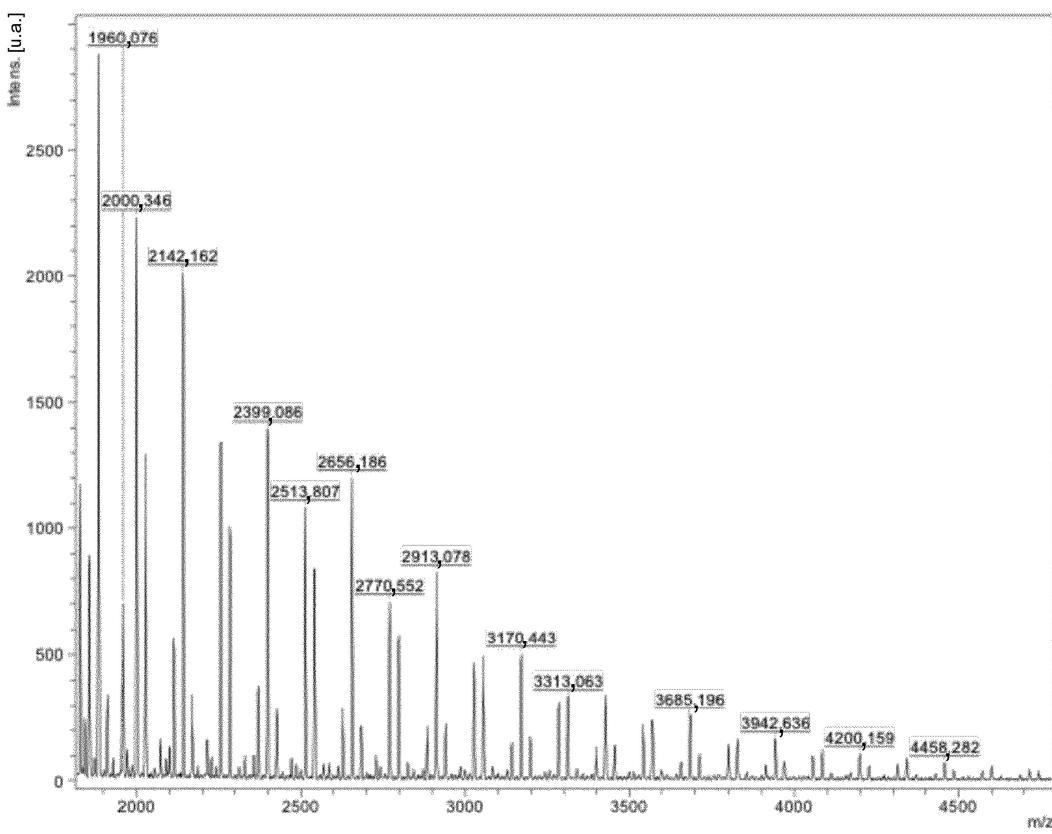


Fig. 13

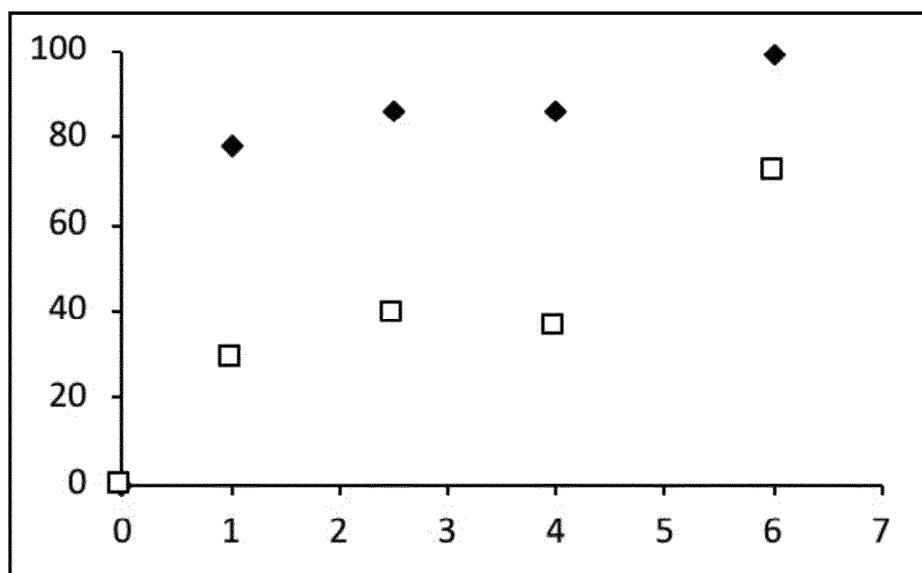
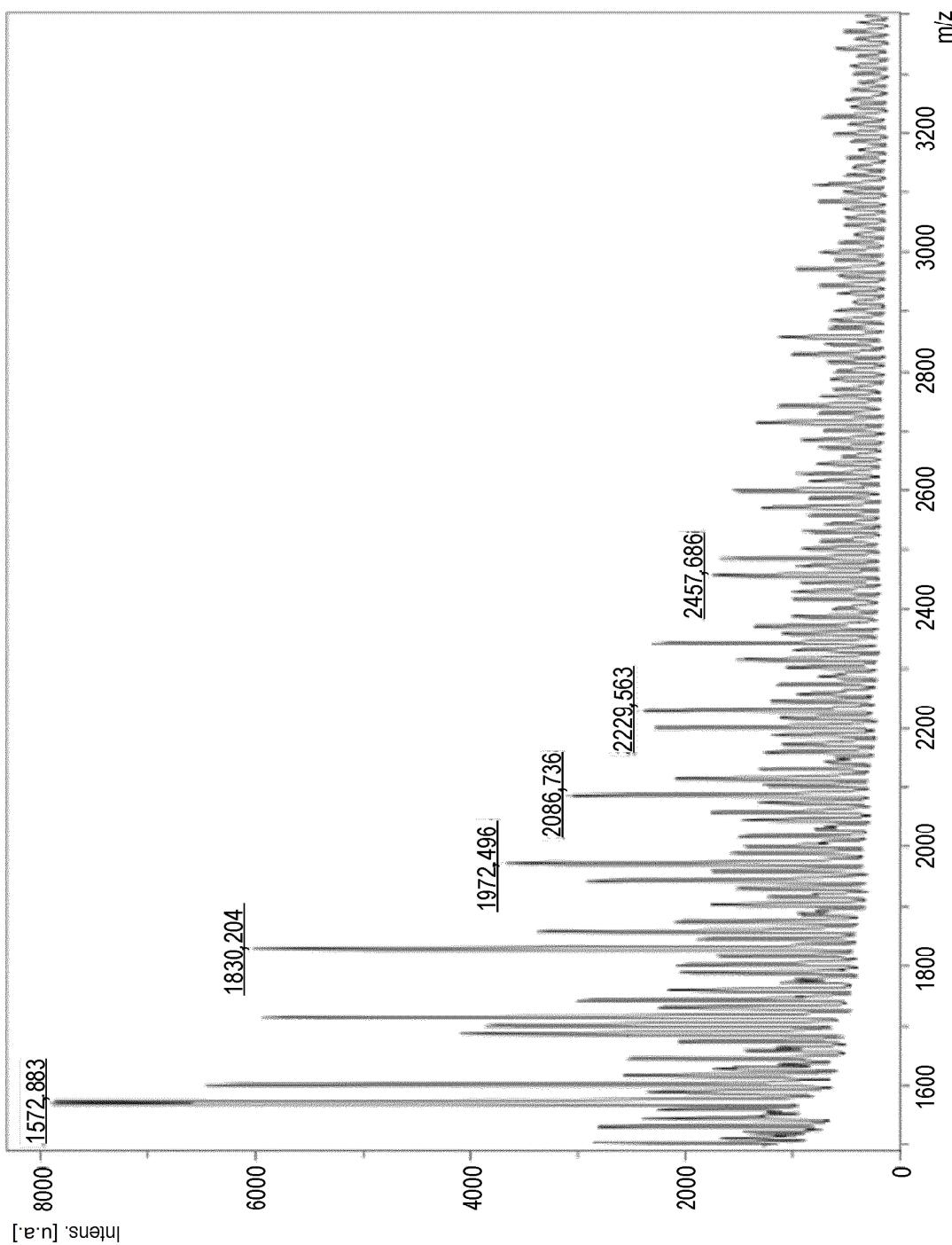


Fig. 14

Fig. 15



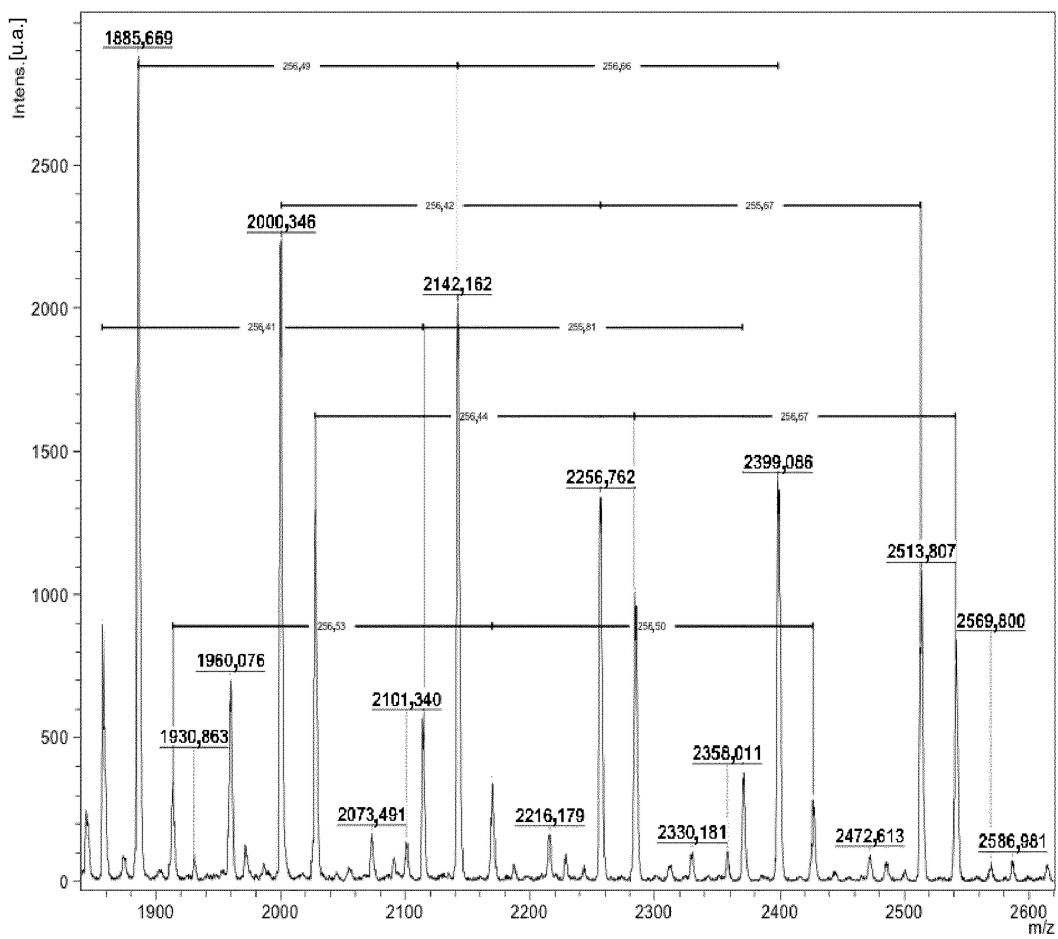


Fig. 16

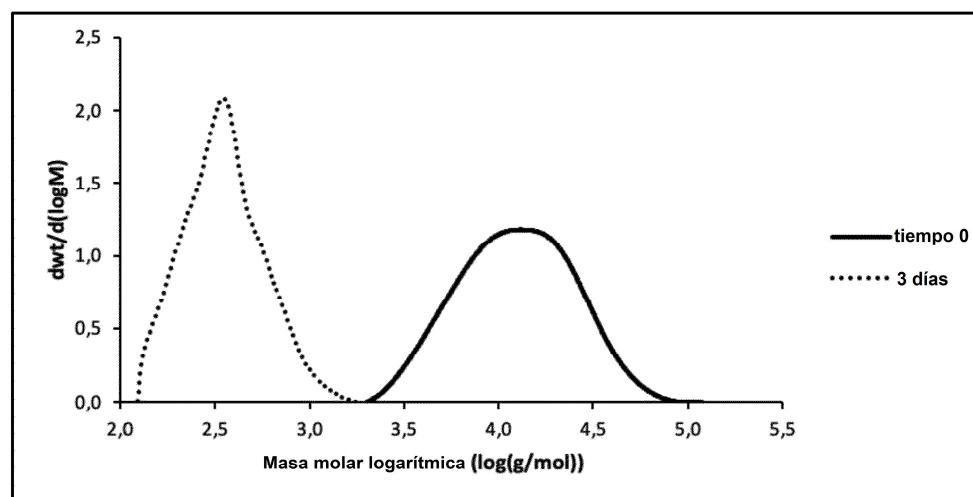


Fig. 17

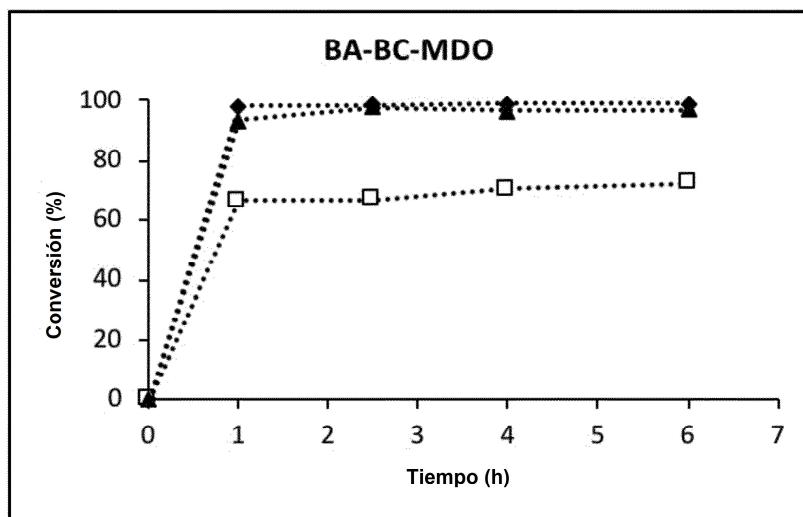
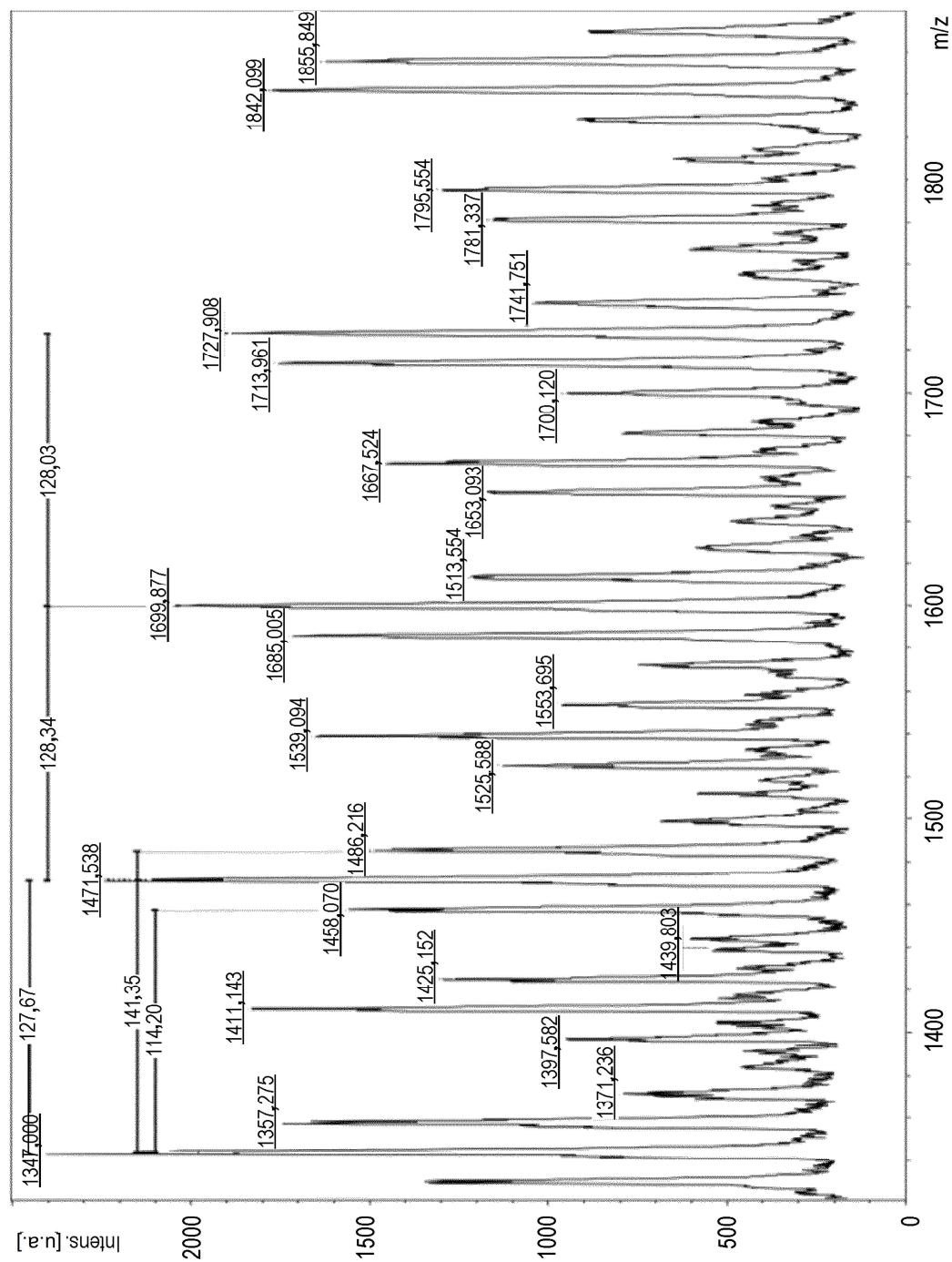


Fig. 18

Fig. 19



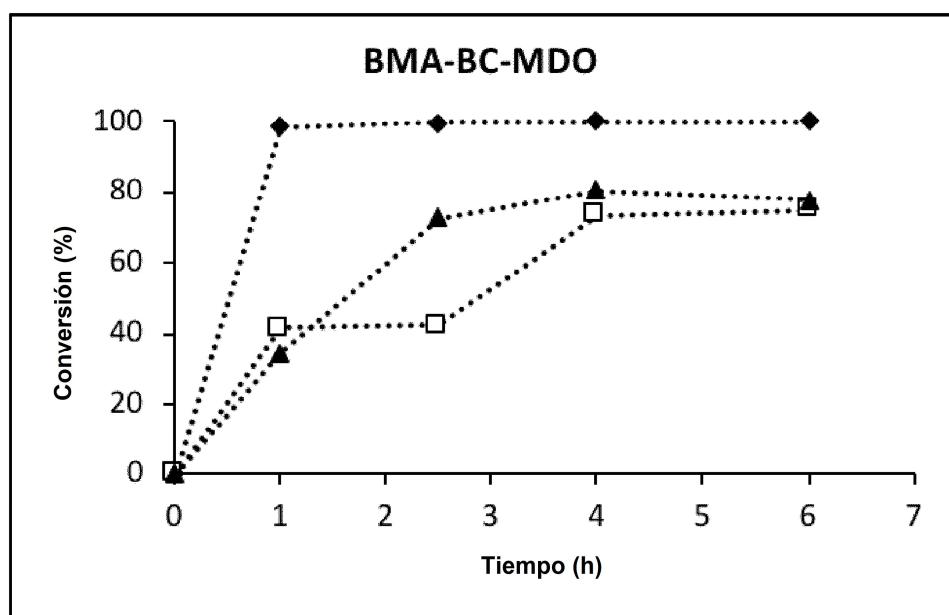
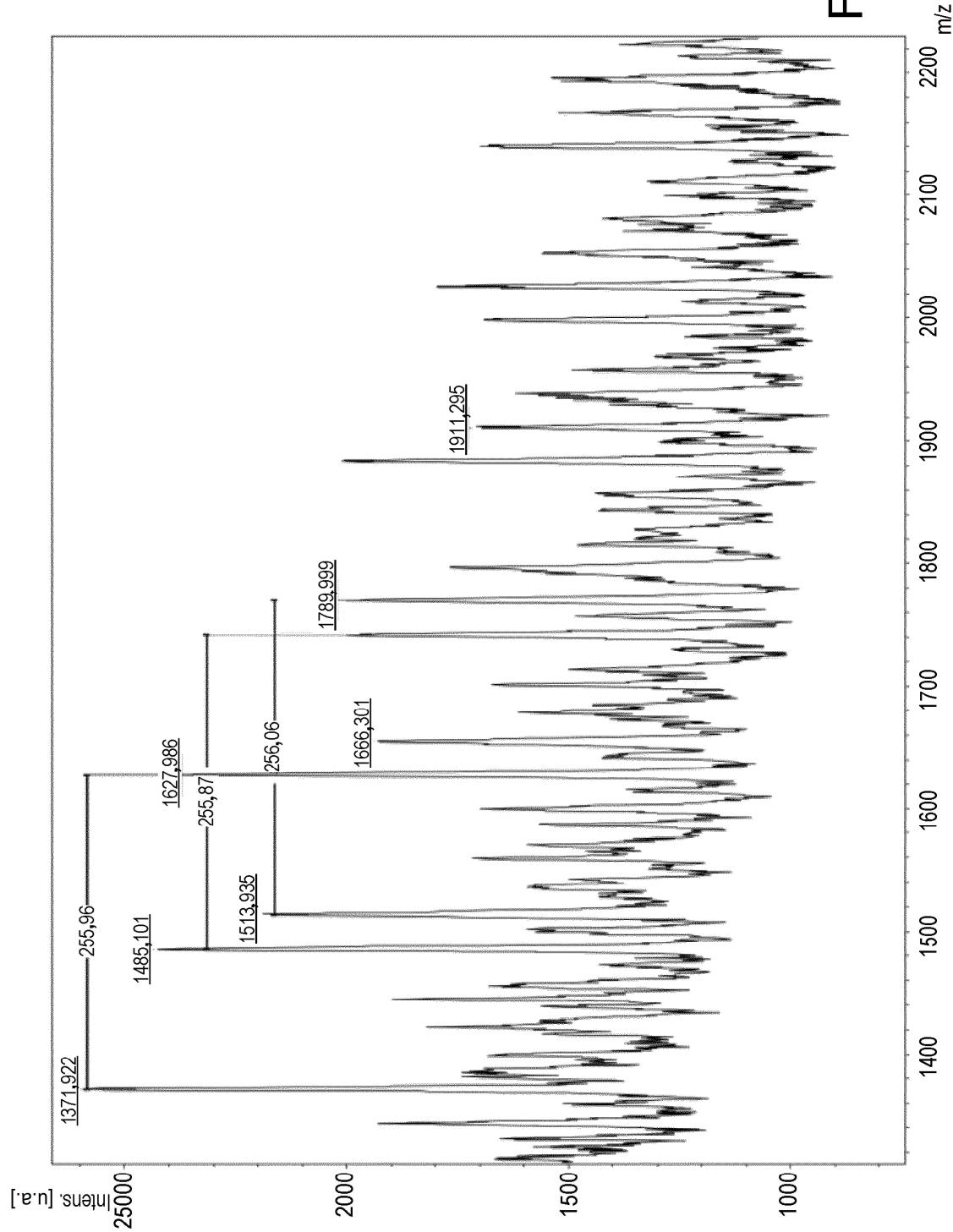


Fig. 20

Fig. 21



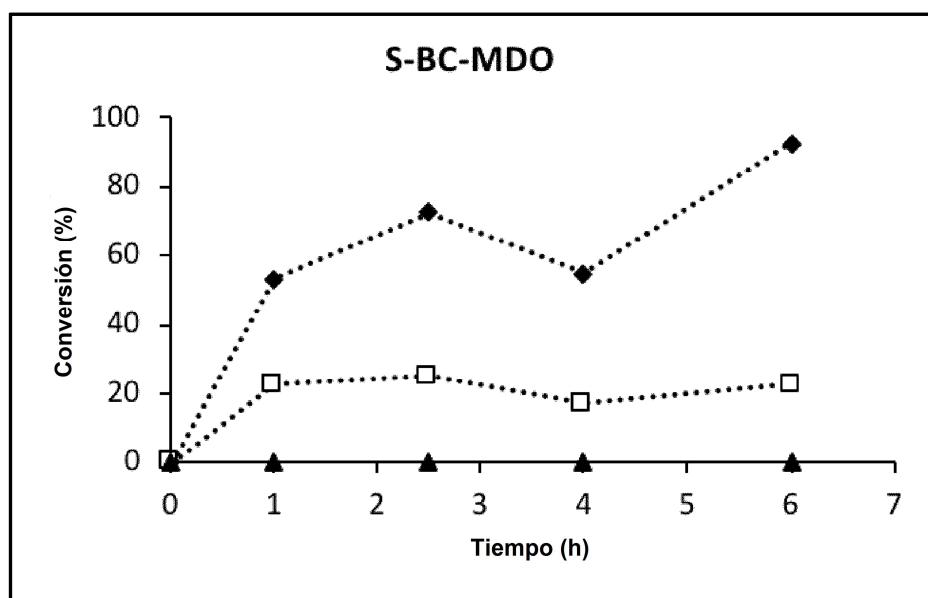
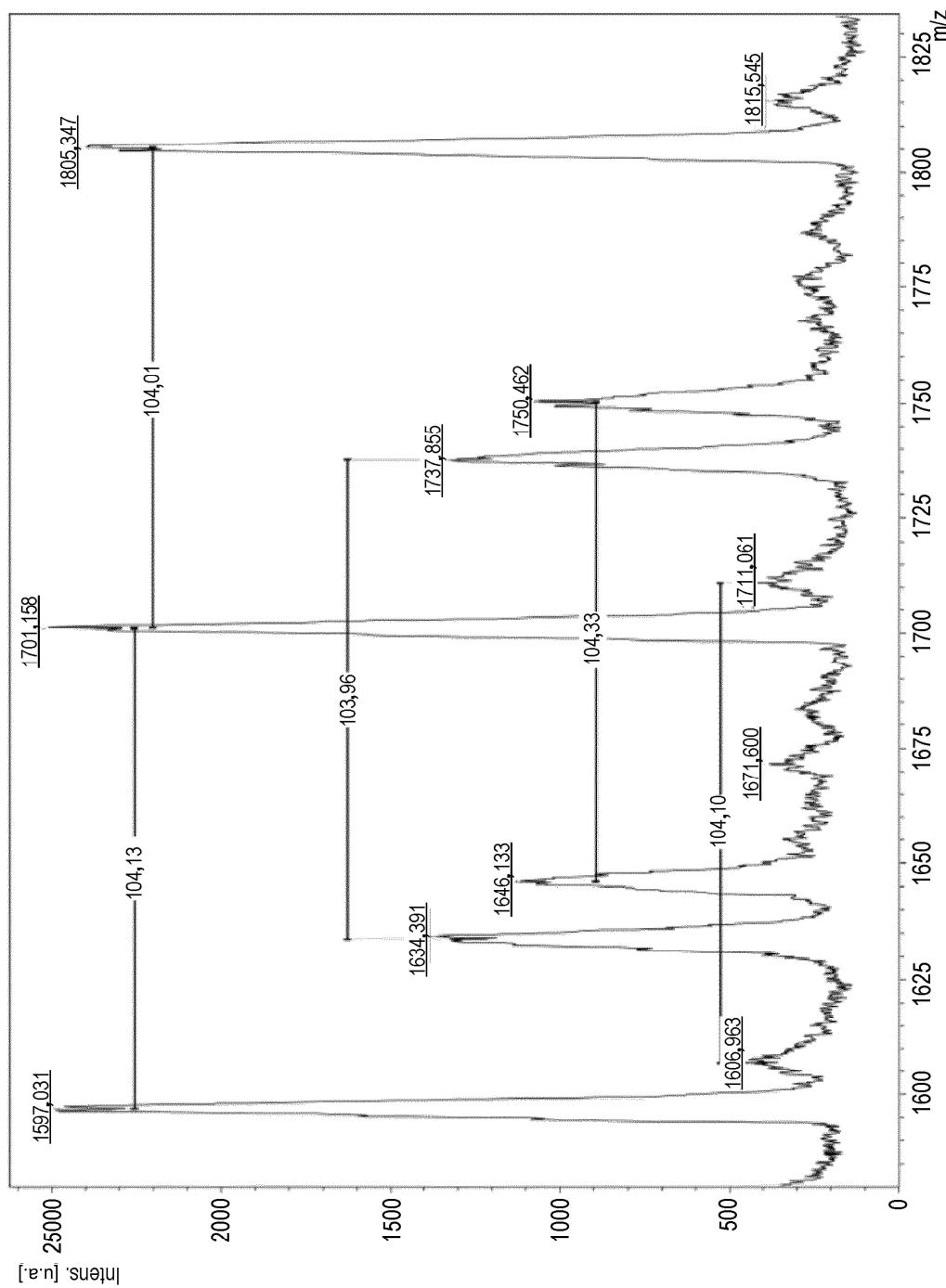


Fig. 22

Fig. 23



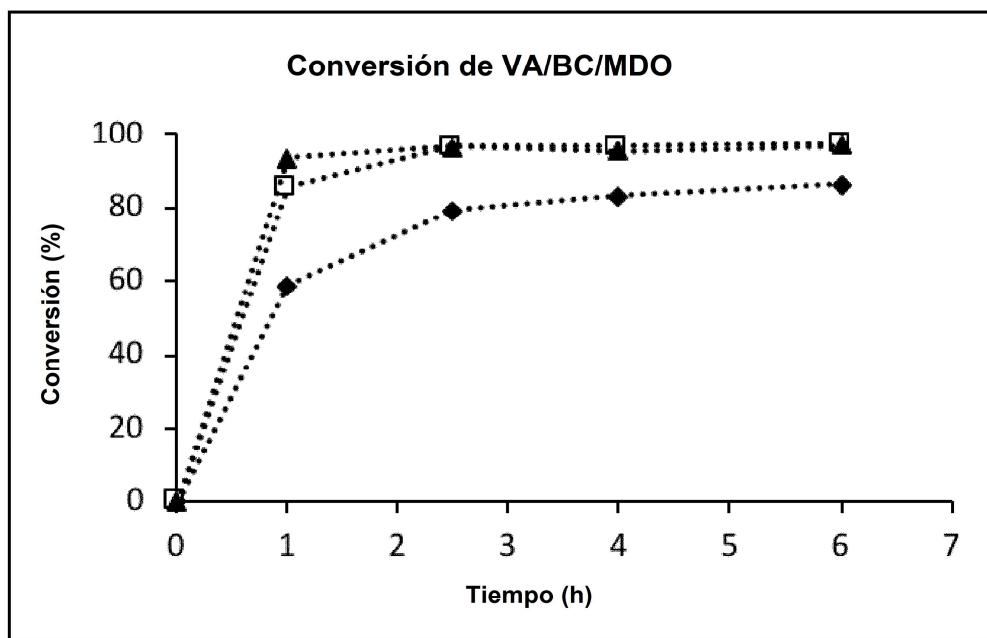


Fig. 24

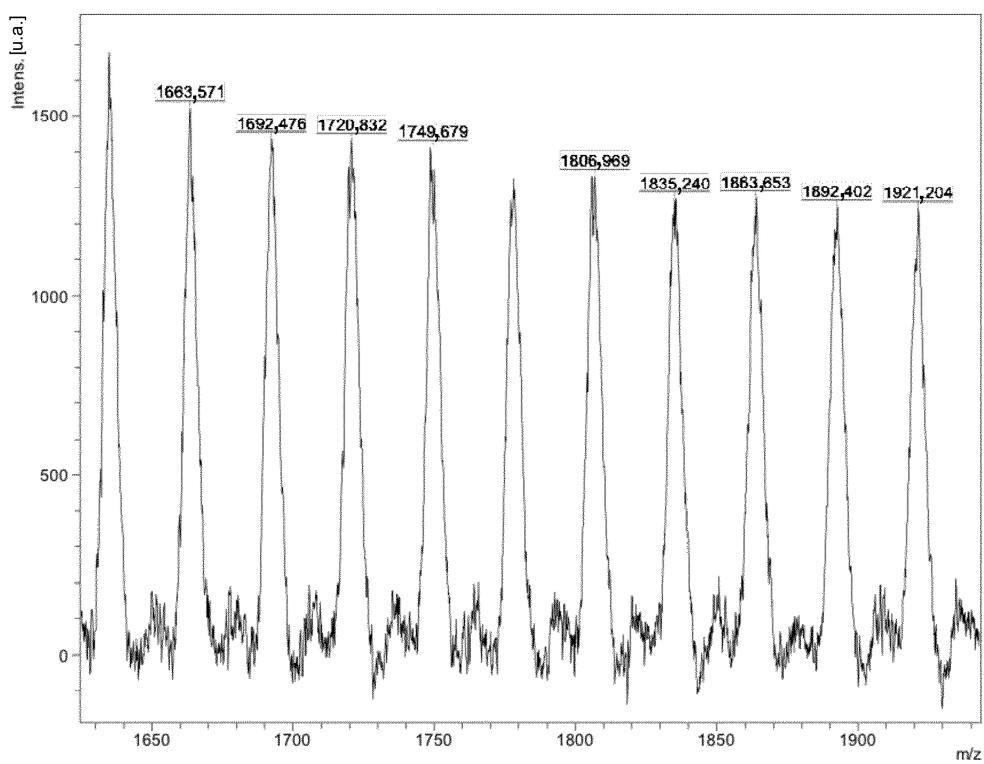


Fig. 25

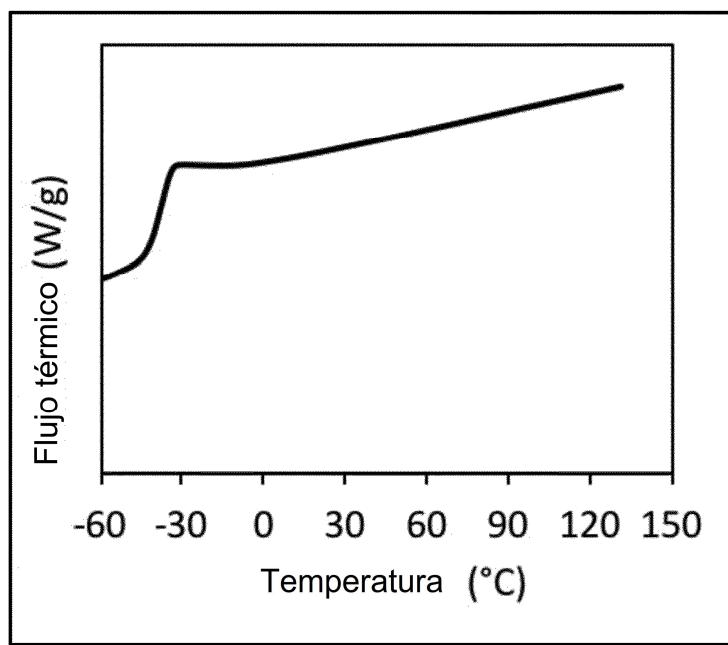


Fig. 26