



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 232 901**

⑤① Int. Cl.7: **A61K 7/06**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98112651 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación: **08.07.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0893117**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.1999**

⑤④ Título: **Copolímeros catiónicos de peso molecular elevado.**

③⑩ Prioridad: **24.07.1997 DE 197 31 764**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2005

⑦③ Titular/es: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen, DE**

⑦② Inventor/es: **Dieing, Reinhold;
Hössel, Peter;
Kothrade, Stephan;
Sanner, Axel;
Zeitz, Katrin;
Raubenheimer, Hans-Jürgen y
Schehlmann, Volker**

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 232 901 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).

ES 2 232 901 T3

DESCRIPCIÓN

Copolímeros catiónicos de peso molecular elevado.

5 La presente invención se refiere al empleo de polímeros, obtenibles mediante copolimerización iniciada a través de radicales de mezclas de monómeros constituidas por

(a) un 1 a un 99,99% en peso de un monómero catiónico o monómero cuaternizable,

10 (b) un 0 a un 98,99% en peso de un monómero hidrosoluble,

(c) un 0 a un 50% en peso de otro monómero copolimerizable a través de radicales, y

15 (d) un 0,01 a un 10% en peso de un monómero bi- o polifuncional copolimerizable a través de radicales,

y subsiguiente cuaternizado del polímero, en tanto se emplee como monómero (a) un monómero no cuaternizable, como productos activos en preparados cosméticos, preferentemente en preparados cosméticos para el cabello, en especial como acondicionadores del cabello en champús.

20 Los polímeros catiónicos se emplean como agentes acondicionadores en formulaciones cosméticas. En primer término, estos provocan una mejora de la aptitud para peinado en húmedo del cabello. Además, los polímeros catiónicos impiden la carga electrostática del cabello.

25 En champús se emplean sobre todo derivados de celulosa catiónicos (Polyquaternium 10). Sin embargo, en estos compuestos se observa un efecto build-up, es decir, en el caso de aplicación reiterada, el cabello se cubre con el acondicionador, y es pesado al tacto.

30 Además, encuentran empleo copolímeros de acrilamida y cloruros de dimetildialilamonio (Polyquaternium 7). Sin embargo, estos tienen el inconveniente de contenidos en monómeros restantes elevados, ya que acrilamida y cloruro de dimetildialilamonio presentan parámetros de copolimerización desfavorables.

Era tarea de la presente invención encontrar un agente acondicionador catiónico para champús con eficacia mejorada y sin efecto build-up.

35 Los polímeros cuaternizados y su empleo son conocidos como agentes acondicionadores en formulaciones para el cuidado del cabello.

40 De este modo, en la EP 246580 se describe el empleo de homo- y copolímeros de cloruros de 3-metil-1-vinilimidazol, entre otros, como agentes acondicionadores del cabello. La EP 544158 y la US 4 859 756 reivindican el empleo de homo- y copolímeros de N-vinilimidazoles exentos de cloruro, cuaternizados, en preparados cosméticos. Por la EP 715843 es conocido el empleo de copolímeros a partir de un N-vinilimidazol cuaternizado, N-vinilcaprolactama y N-vinilpirrolidona, así como, opcionalmente, un comonomero adicional, en preparados cosméticos.

45 En ninguna de las citadas patentes se describe el empleo de polímeros reticulados.

50 La DE 3209224 describe la obtención de polímeros reticulados a base de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (cuaternizado). Estos polímeros se reivindican para el empleo como absorbentes e intercambiadores iónicos. Estos están altamente reticulados, son insolubles en agua, poco hinchables, y, por consiguiente, no son apropiados como agentes acondicionadores en formulaciones cosméticas.

55 Por la US 4 058 491 son conocidos hidrogeles catiónicos reticulados constituidos por N-vinilimidazol o N-vinilpirrolidona, y un acrilato básico cuaternizado, así como otros comonomeros. Estos geles se proponen para el complejo y la liberación controlada de sustancias activas aniónicas.

60 La WO 96/26229 describe copolímeros reticulados constituidos por N-vinilimidazoles y, entre otros, N-vinilimidazoles cuaternizados. Los polímeros se proponen como aditivos para formulaciones de agentes de lavado para la inhibición de la transferencia de colorantes y como absorbentes. Son insolubles en agua, e inapropiados para formulaciones cosméticas.

65 La WO 96/37525 describe la obtención de copolímeros reticulados constituidos por, entre otros, N-vinilpirrolidona y vinilimidazoles cuaternizados, en presencia de reguladores de polimerización, y su empleo, en especial en agentes de lavado.

La DE 4213971 describe copolímeros constituidos por un ácido carboxílico insaturado, vinilimidazol cuaternizado, y opcionalmente otros monómeros, y un reticulante. Los polímeros se proponen como agentes espesantes y dispersantes.

ES 2 232 901 T3

La DE 2821239 (US 4348380) describe copolímeros de compuestos de dialilamonio cuaternizados en preparados cosméticos para el cabello. Los polímeros no están reticulados.

La DE 3106974 reivindica un agente para el tratamiento del cabello de tipo acondicionador, que contiene homo- y copolímeros de compuestos de dialilamonio cuaternizados. No se menciona un reticulante.

La US 5275809, la EP 522755, EP 521665 y la EP 521666 reivindican copolímeros con cloruro de dimetildialilamonio para el empleo en champúes. En ninguno de los documentos citados anteriormente se describe un polímero reticulado.

La US 4 806 345 cita espesantes catiónicos reticulados para formulaciones cosméticas constituidas por metacrilato de dimetilaminoetilo y acrilamida.

La WO 93/25595 cita copolímeros catiónicos reticulados a base de acrilatos de dialquilaminoalquilo cuaternizados o dialquilaminoalquilacrilamidas. Como aplicación se propone el empleo de estos copolímeros reticulados como espesantes en preparados cosméticos, por ejemplo en formulaciones de champú.

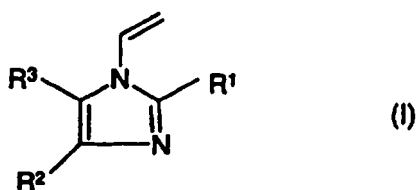
La EP 0671157 describe espesantes a base de polímeros catiónicos reticulados, que están constituidos por monómeros (met)acrílicos, que portan un grupo amino.

Sorprendentemente se descubrió que los polímeros reticulados definidos inicialmente presentan una muy buena acción acondicionadora en champúes, mientras que los polímeros correspondientes no reticulados muestran solo una eficacia reducida como agentes acondicionadores del cabello en champúes.

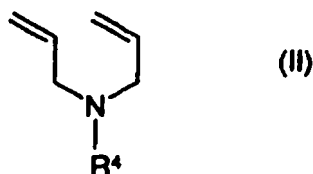
El empleo según la invención se refiere a polímeros que son obtenibles mediante (i) copolimerización iniciada a través de radicales de mezclas de monómeros constituidas por

- (a) un 1 a un 99,99% en peso, preferentemente un 2 a un 70% en peso, de modo especialmente preferente un 2 a un 50% en peso, de un monómero catiónico o monómero cuaternizable,
 - (b) un 0 a un 98,99% en peso preferentemente un 22 a un 97,98% en peso, de modo especialmente preferente un 45 a un 97,95% en peso de un monómero hidrosoluble,
 - (c) un 0 a un 50% en peso preferentemente un 0 a un 40% en peso, de modo especialmente preferente un 0 a un 30% en peso de otro monómero copolimerizable a través de radicales, y
 - (d) un 0,01 a un 10% en peso preferentemente un 0,02 a un 8% en peso, de modo especialmente preferente un 0,05 a un 5% en peso de un monómero bi- o polifuncional copolimerizable a través de radicales, y
- (ii) subsiguiente cuaternizado del polímero, en tanto se emplee como monómero (a) un monómero no cuaternizado, como agente acondicionador del cabello para composiciones en la cosmética capilar.

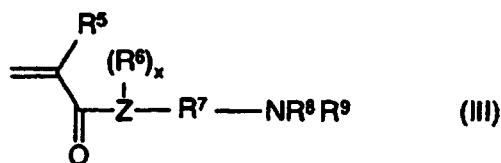
Los monómeros (a) apropiados son los derivados de N-vinilimidazol de la fórmula general (I), donde R¹ a R³ representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.



Además son apropiadas dialilaminas de la fórmula general (II), donde R⁴ representa alquilo con 1 a 24 átomos de carbono.



Además son apropiados acrilatos y metacrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo y N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas- y metacrilamidas de la fórmula general (III).



Representando R⁵, R⁶ independientemente un átomo de hidrógeno o un resto metilo, R⁷ un resto alquileo con 1 a 24 átomos de carbono, opcionalmente substituido por restos alquilo, y R⁸, R⁹ restos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono. Z representa un átomo de nitrógeno junto con x = 1, o un átomo de oxígeno junto con x = 0.

Son ejemplos de compuestos de la fórmula general (III) (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminohexilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminooctilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminododecilo, (met)acrilato de N-[3-(dimetilamino)propil]-metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[8-(dimetilamino)octil]metacrilamida, N-[12-(dimetilamino)dodecil]metacrilamida, N-[3-(dietilamino)-propil]-metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propil]acrilamida.

Para el cuaternizado de compuestos de la fórmula general (I) - (III) son apropiados, a modo de ejemplo, halogenuros de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono en el grupo alquilo, por ejemplo cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de hexilo, cloruro de dodecilo, cloruro de laurilo y halogenuros de bencilo, en especial cloruro de bencilo y bromuro de bencilo. Otros agentes de cuaternizado apropiados son sulfatos de dialquilo, en especial sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. El cuaternizado de monómeros básicos de la fórmula general (I) - (III) se puede llevar a cabo también con óxidos de alquileo, como óxido de etilo u óxido de propileno, en presencia de ácidos.

El cuaternizado del monómero o un polímero con uno de los citados agentes de cuaternizado se puede efectuar según métodos conocidos generalmente.

Los agentes de cuaternizado preferentes son: cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

Son ejemplos preferentes de monómeros (a) cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio, cloruro de dimetilalililamonio, así como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, que se cuaternizaron mediante cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

Los monómeros (a) especialmente preferentes son cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio, y cloruro de dimetilalililamonio, son muy especialmente preferentes cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio.

Los monómeros hidrosolubles (b) apropiados son N-vinillactamas, por ejemplo N-vinilpiperidona, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-viniloxazolidona, N-viniltriazol, (met)acrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilatos de hidroxipropilo, o (met)acrilatos de alquiletilenglicol con 1 a 50 unidades de etilenglicol en la molécula.

Además son apropiados N-vinilimidazoles de la fórmula general (I), donde R¹ a R³ representan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, dialilaminas de la fórmula general (II), así como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas de la fórmula general (III), por ejemplo metacrilato de dimetilaminoetilo o dimetilaminopropilmetacrilamida.

Además son apropiados ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maléico, ácido fumárico, o sus correspondientes anhídridos, así como ácidos sulfónicos insaturados, como por ejemplo ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

Como monómeros (b) se emplean preferentemente N-vinillactamas. Es muy especialmente preferente N-vinilpirrolidona.

Como monómeros (c) son apropiados ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 10 átomos de carbono, de ácido (met)acrílico, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de n-butilo, y acrilamidas, como N-terc-butilacrilamida o N-terc-octilacrilamida. Además, son apropiados carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo o propionato de vinilo.

Los monómeros (d), que poseen una función reticulante, son compuestos con al menos 2 dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados en la molécula.

Los reticulantes apropiados son, por ejemplo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, éteres alílicos de alcoholes al menos divalentes. Los grupos OH de los alcoholes que sirven como base pueden estar completa o parcialmente

ES 2 232 901 T3

eterificados o esterificados en este caso; no obstante, los reticulantes contienen al menos dos grupos con insaturación etilénica.

5 Son ejemplos de alcoholes que sirven como base alcoholes divalentes, como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidrometil)ciclohexano, hidroxipivalato de neopentilglicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiopentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos, con pesos moleculares respectivamente de 200 a 10.000. Además de los homopolímeros de óxido de etileno, o bien óxido de propileno, se pueden emplear también copolímeros en bloques constituidos por óxido de etileno u óxido de propileno, o copolímeros que contienen grupos óxido de etileno y óxido de propileno incorporados. Son ejemplos de alcoholes que sirven como base, con más de dos grupos OH, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitano, azúcares, como sacarosa, glucosa, manosa. Naturalmente, los alcoholes polivalentes se pueden emplear también tras reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, como los correspondientes etoxilatos, o bien propoxilatos. Los alcoholes polivalentes se pueden transformar también en primer lugar, mediante reacción con epíclorhidrina, en los correspondientes glicidiléteres.

20 Otros reticulantes apropiados son los ésteres vinílicos o los ésteres de alcoholes monovalentes, insaturados, con ácidos carboxílicos con insaturación etilénica con 3 a 6 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico. Son ejemplos de tales alcoholes alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitlopentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citrónol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. No obstante, también se pueden esterificar los alcoholes monovalentes, insaturados, con ácidos carboxílicos polivalentes, a modo de ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

30 Otros reticulantes apropiados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes descritos anteriormente, a modo de ejemplo de ácido oléico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

Además son apropiados como monómeros (d) hidrocarburos de cadena lineal o ramificados, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de más de dos dobles enlaces, que no deben estar conjugados en el caso de hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano, o polibutadienos con pesos moleculares de 200 - 20.000.

40 Como reticulantes son apropiadas además las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de aminas al menos divalentes. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Son igualmente apropiadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico, o ácidos carboxílicos al menos divalentes, como se describieron anteriormente.

Además son apropiadas trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio, como reticulantes.

45 También son apropiados compuestos N-vinílicos de derivados de urea, amidas al menos divalentes, cianuratos o uretanos, a modo de ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea, o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

50 Otros reticulantes apropiados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Preferentemente se emplean aquellos reticulantes que son solubles en la mezcla de monómeros.

55 Los reticulantes empleados de modo especialmente preferente son, a modo de ejemplo, metilbisacrilamida, trialilamina y sales de trialilalquilamonio, divinilimidazol, trialiléter de pentaeritrita, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polivalentes con ácido acrílico o ácido metacrílico, metacrilatos y acrilatos de óxidos de polialquileo o alcoholes polivalentes, que se han hecho reaccionar con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o epíclorhidrina.

60 Como reticulantes son muy especialmente preferentes metilbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, y acrilato de glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina, o acrilato de glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina, transformados con óxido de etileno y/o epíclorhidrina.

65 Los monómeros (a) a (d) se pueden emplear respectivamente por separado, o en mezcla con otros monómeros del mismo grupo.

La obtención de polímeros se puede efectuar según los procedimientos de polimerización iniciada a través de radicales conocidos en sí, por ejemplo mediante polimerización en disolución, polimerización en emulsión, polime-

ES 2 232 901 T3

rización en suspensión, polimerización por precipitación, polimerización en suspensión inversa o polimerización en emulsión inversa, sin que los métodos empleables estén limitados a los mismos.

5 La polimerización se efectúa habitualmente a temperaturas de 20°C a 130°C, y a presión normal, o bajo presión propia.

10 Como iniciadores para la polimerización a través de radicales se pueden emplear los peroxo- y/o azo-compuestos hidrosolubles o insolubles en agua habituales a tal efecto, a modo de ejemplo peroxidisulfatos alcalinos o amónicos, peróxido de dibenzoilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, dihidrocloruro de azo-bis-(2-amidinopropano) o 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo). También son apropiadas mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores Redox, como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II) / peroxodisulfato sódico, hidroperóxido de terc-butilo / disulfito sódico / hidrope-
15 róxido de terc-butilo / hidroximetanosulfonato sódico. Los iniciadores se pueden emplear en las cantidades habituales, a modo de ejemplo un 0,05 a un 5% en peso, referido a la cantidad de monómeros a polimerizar.

20 El peso molecular y el valor de K de los polímeros se pueden variar en un ancho intervalo de modo conocido en sí mediante la selección de condiciones de polimerización, a modo de ejemplo tiempo de polimerización, temperatura de polimerización o concentración de iniciador, y mediante el contenido en reticulante. Los valores de K de los polímeros se sitúan en un intervalo entre 30 y 350, preferentemente de 50 a 350.

Los valores de K se miden según Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13, páginas 58-64 (1932) a 25°C, al 0,1% en disolución de sal común 0,5 molar.

25 Los polímeros según la invención son apropiados como agentes acondicionadores en preparados cosméticos, sobre todo preparados cosméticos para el cabello, como curas capilares, lociones capilares, enjuagues capilares, emulsiones capilares, fluidos para las puntas, agentes de igualado para permanentes, preparados de "Hot-Oil-Treatment", acondicionadores, lociones fijadoras o sprays capilares.

30 Según campo de aplicación, se pueden aplicar los preparados cosméticos capilares como spray, espuma, gel, spray en gel o mousse.

35 Los preparados cosméticos capilares pueden contener, además de los polímeros según la invención y disolventes apropiados, como agua o mezclas de agua/alcohol, otros aditivos habituales en cosmética, como emulsionantes, agentes conservantes, esencias, substancias de tratamiento, como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados proteicos, estabilizadores, reguladores de valor de pH, colorantes, sales, generadores de consistencia, siliconas, agentes humectantes, agentes reengrasantes, y otros aditivos habituales.

40 También se pueden mezclar los polímeros según la invención con polímeros cosméticos capilares convencionales, si se deben ajustar propiedades muy especiales.

45 Como polímeros cosméticos capilares convencionales son apropiados, a modo de ejemplo, polímeros aniónicos. Tales polímeros aniónicos son homo- y copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, o sus sales, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales sódicas de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres hidrosolubles o dispersables en agua, poliuretanos y poliureas. Los polímeros especialmente apropiados son copolímeros de acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® 100P), copolímeros de acrilato de etilo y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-terc-butilacrilamida, acrilato de etilo, ácido acrílico (Ultrahold® 8, strong), copolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico, propionato de vinilo (por ejemplo Luviset® CAP), copolímeros de anhídrido de ácido maléico, en caso dado transformados con alcoholes, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo copolímeros carboxifuncionales de vinilpirrolidona, acrilato de t-butilo, ácido metacrílico (por ejemplo
50 Luviskol®VBM).

Son muy especialmente preferentes como polímeros aniónicos los acrilatos con un índice de ácido mayor o igual a 120, y copolímeros de acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico.

55 Otros polímeros cosméticos capilares apropiados son polímeros catiónicos con la denominación Polyquaternium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS), copolímeros de N-vinilpirrolidona / metacrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizado con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ11), copolímeros de N-vinilcaprolactama / N-vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados de celulosa catiónicos (Polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyqua-
60 ternium-7).

65 Como polímeros cosméticos capilares adicionales, también son apropiados polímeros neutros, como polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo/polisiloxanos, polivinilcaprolactama, y copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietileniminas y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de ácido poliaspártico, y derivados.

Para el ajuste de determinadas propiedades, los preparados pueden contener adicionalmente también substancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Los compuestos de silicona apropiados son, a modo de ejemplo,

ES 2 232 901 T3

polialquilsiloxanos, poliarsiloxanos, poliarsilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona.

Los polímeros según la invención son apropiados especialmente para empleo como agentes acondicionadores en formulaciones de champú.

5

Las formulaciones de champú contienen habitualmente agentes tensioactivos aniónicos como agentes tensioactivos básicos, y agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos como agentes cotensioactivos.

Las formulaciones contienen un 2 a un 50% en peso de agentes tensioactivos, preferentemente un 5 a un 40% en peso, de modo especialmente preferente un 8 a un 30% en peso.

10

En las formulaciones de champú se pueden emplear todos los agentes tensioactivos aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos, empleados habitualmente en champús.

15

Los agentes tensioactivos aniónicos apropiados son, a modo de ejemplo, sulfatos de alquilo, etersulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alquilo, tauratos de acilo, isetionatos de acilo, fosfatos de alquilo, eterfosfatos de alquilo, etercarboxilatos de alquilo, sulfonatos de alfa-olefina, en especial las sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como amonio y trietanolamina. Los etersulfatos de alquilo, eterfosfatos de alquilo y etercarboxilatos de alquilo pueden presentar entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferentemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

20

Por ejemplo son apropiados laurilsulfato sódico, laurilsulfato amónico, lauriletersulfato sódico, lauriletersulfato amónico, laurilsarcosinato sódico, oleilsuccinato sódico, laurilsulfosuccinato amónico, dodecibencenosulfonato sódico, dodecibencenosulfonato de trietanolamina.

25

Los agentes tensioactivos anfóteros apropiados son, por ejemplo, alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanofoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

30

A modo de ejemplo, se pueden emplear cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocoanfopropionato sódico.

Como agentes tensioactivos no iónicos son apropiados, a modo de ejemplo, los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de carbono en la cadena de alquilo, que pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

35

La cantidad de óxido de alquileo asciende aproximadamente a 6 - 60 moles respecto a un mol de alcohol. Además son apropiados óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, amidas de ácidos grasos etoxiladas, alquilpoliglicósidos o eterésteres de sorbitano.

40

Además, las formulaciones de champú pueden contener agentes tensioactivos catiónicos habituales, como por ejemplo compuestos amónicos cuaternarios, a modo de ejemplo cloruro cetiltrimetilamónico.

45

Los polímeros según la invención se emplean habitualmente en cantidades entre un 0,01 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,05 y un 2% en peso.

Adicionalmente, también se pueden emplear otros polímeros catiónicos habituales en champús, por ejemplo copolímeros de acrilamida y cloruro de dimetildialilamonio (Polyquaternium-7), derivados de celulosa catiónicos (Polyquaternium-10), cloruro de guar-hidroxiopropiltrimetilamonio (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol cuaternizado (Polyquaternium-16, -44, -46), y otros.

50

Además, las formulaciones de champú pueden contener espesantes, como por ejemplo sal común, PEG-55, Propylene Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate, y otros, así como agentes conservantes, otros productos activos y auxiliares, y agua.

55

A. Obtención de polímeros

Ejemplo 1

60

En un aparato agitador se dispusieron 400 g de agua y 46 g de disolución de cloruro de dimetildialilamonio (al 65%). A este depósito se añadió un 10% de alimentación 1, constituida por 270 g de N-vinilpirrolidona y 0,6 g de N,N'-diviniletilenurea. Bajo agitación en corriente de nitrógeno se calentó a 60°C, y se añadió con dosificación la alimentación 1, durante 3 horas, así como la alimentación 2, constituida por 0,9 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 100 g de agua, durante 4 horas. Después de 3 horas se diluyó con 700 g de agua, y se agitó una hora más. Después se añadió 1,5 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 30 g de agua, y se agitó 2 horas más a 60°C. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 20,9%, y un valor de K de 80,3.

65

ES 2 232 901 T3

Ejemplo 2

En un aparato agitador se dispusieron 300 g de alimentación 1, constituida por 200 g de N-vinilpirrolidona, 77 g de disolución de cloruro de dimetildialilamonio (al 65%), 1,13 g de N,N'-diviniletilenurea y 440 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Se añadió con dosificación el resto de alimentación 1 en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,75 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 100 g de agua, en 4 horas. Una vez concluida la alimentación 1 se diluyó la mezcla de reacción con 1.620 g de agua. Una vez concluida la alimentación 2 se agitó una hora más a 60°C, después se añadió 1,25 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 65 g de agua, y se agitó una hora más. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 10,2, y un valor de K de 80.

Ejemplo 3

En un aparato agitador se dispusieron 130 g de agua y 48 g de cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolío, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadieron con dosificación la alimentación 1, constituida por 192 g de N-vinilpirrolidona, 0,48 g de N,N'-diviniletilenurea y 450 g de agua, en 3 horas, y la alimentación 2, constituida por 1,44 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 80 g de agua, durante 4 horas. A continuación se agitó una hora más a 60°C. Para mantener la carga agitable se diluyó con un total de 2.100 g de agua en caso necesario. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 8,2% y un valor de K de 105.

Ejemplo 4

En un aparato agitador se dispusieron 716 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 180 g de N-vinilpirrolidona, 20 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolío, 0,32 g de N,N'-diviniletilenurea y 25 g de agua, en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 60 g de agua, en 3 horas. Una vez concluida la alimentación 1 se diluyó la mezcla de reacción con 1.000 g de agua. A continuación de la alimentación 2 se agitó 3 horas más a 70°C. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 11,0% y un valor de K de 86.

Ejemplo 5

En un aparato agitador se dispusieron 440 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 180 g de N-vinilpirrolidona, 20 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolío, 0,30 g de N,N'-diviniletilenurea y 25 g de agua, en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 60 g de agua, en 3 horas. A continuación de la alimentación 2 se agitó 3 horas más a 70°C. Para mantener la carga agitable se diluyó con un total de 1.275 g de agua en caso necesario. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 11,3% y un valor de K de 105.

Ejemplo 6

En un aparato agitador se dispusieron 650 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 225 g de N-vinilpirrolidona, 25 g de metilsulfato de 2,3-dimetil-1-vinilimidazolío, 0,25 g de N,N'-diviniletilenurea y 580 g de agua, en 3 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,7 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 100 g de agua, en 4 horas. Una vez concluida la alimentación 1 se diluyó la mezcla de reacción con 835 g de agua. A continuación de la alimentación 2 se agitó una hora más, y se dosificó de modo subsiguiente 1,25 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 77 g de agua. Después se agitó 2 horas más a 70°C. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 10,4% y un valor de K de 106.

Ejemplo 7

En un aparato agitador se dispusieron 650 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 225 g de N-vinilpirrolidona, 25 g de metilsulfato de 2,3-dimetil-1-vinilimidazolío, 0,375 g de N,N'-diviniletilenurea y 580 g de agua, en 3 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,7 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 100 g de agua, en 4 horas. Una vez concluida la alimentación 1 se diluyó la mezcla de reacción con 1.135 g de agua. A continuación de la alimentación 2 se agitó una hora más, y se dosificó de modo subsiguiente 1,25 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 77 g de agua. Después se agitó 2 horas más a 70°C. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 9,2% y un valor de K de 92.

Ejemplo 8

En un recipiente de reacción con barrido de nitrógeno se dispusieron 800 g de ciclohexano, 5 g de monooleato de sorbitano, 5 g de Hypermer B246¹ y 1 g de 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y se calentaron a 65°C. La alimentación, constituida por 100 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolío, 100 g de N-vinilpirrolidona, 100

ES 2 232 901 T3

g de agua y 0,25 g de diacrilato de tripropilenglicol, se añadió con dosificación en el intervalo de 20 minutos. A continuación se agitó 6 horas a 65°C. Después se añadieron 200 g de ciclohexano, y se separó el agua por destilación azeótropa, se separó por filtración el polímero y se secó. El valor de K de una disolución acuosa de polímero ascendía a 114.

5

¹ Hypermer B24[®] agente tensioactivo polímero de la firma ICI.

Ejemplo 9

10 En un aparato agitador se dispusieron 900 g de acetato de etilo, y se calentaron a 77°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió con dosificación la alimentación 1, constituida por 270 g de N-vinilpirrolidona, 30 g de 1-vinilimidazol y 0,3 g de N,N'-diviniletenurea, en 3 horas, y la alimentación 2, constituida por 3 g de 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) en 80 g de acetato de etilo, durante 4 horas. Después se agitó 2 horas más. Se enfrió a temperatura ambiente, y se mezcló con 36 g de sulfato de dimetilo. A continuación se agitó media hora a temperatura ambiente, y 2 horas más a 70°C. Se separó por filtración y se secó el polvo obtenido. El valor de K de una disolución acuosa de polímero ascendía a 125.

15

Ejemplo 10

20 En un aparato agitador se dispusieron 440 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 144 g de N-vinilpirrolidona, 16 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, 1,4 g de diacrilato de tetraetilenglicol y 100 g de agua, en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,8 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 50 g de agua, en 3 horas. A continuación de la alimentación 2 se agitó 3 horas más a 70°C. Para mantener la carga agitable se diluyó con un total de 1.200 g de agua en caso necesario. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 8,5% y un valor de K de 95.

25

Ejemplo 11

30 En un aparato agitador se dispusieron 550 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 102 g de N-vinilpirrolidona, 26 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, 0,8 g de trialilamina y 100 g de agua, en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 50 g de agua, en 3 horas. A continuación de la alimentación 2 se agitó 3 horas más a 70°C. Para mantener la carga agitable se diluyó con un total de 1.000 g de agua en caso necesario. Se obtuvo una disolución de polímeros ligeramente amarillenta altamente viscosa, con un contenido en producto sólido de un 7,0% y un valor de K de 102.

35

Ejemplo 12

40 Se repitió el ejemplo 11, pero en lugar de trialilamina se empleó 2,2 g de trialiléter de pentaeritrita. Se obtuvo una disolución de polímeros ligeramente amarilla, altamente viscosa, con un valor de K de 95.

Ejemplo 13

45 En un aparato agitador se dispusieron 440 g de agua, y se calentaron a 60°C bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió la alimentación 1, constituida por 150 g de N-vinilpirrolidona, 8 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, 0,6 g de trialilamina y 100 g de agua, en 2 horas, y la alimentación 2, constituida por 0,8 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 50 g de agua, en 3 horas. A continuación de la alimentación 2 se agitó 3 horas más a 70°C. Para mantener la carga agitable se diluyó con un total de 1.200 g de agua en caso necesario. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora altamente viscosa con un contenido en producto sólido de un 8,1% y un valor de K de 98.

50

Ejemplo 14

55 En un recipiente de reacción con barrido de nitrógeno se dispusieron 800 g de ciclohexano, 5 g de monooleato de sorbitano y 5 g de Hypermer B246², y se calentaron a 60°C. La alimentación 1, constituida por 60 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, 140 g de N-vinilpirrolidona, 150 g de agua y 1,0 g de trialilamina, y la alimentación 2, constituida por 0,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 50 g de agua, se añadieron con dosificación en el intervalo de 1 hora. A continuación se agitó 6 hora más a 60°C. Después se añadieron 200 g de ciclohexano, y se separó el agua por destilación azeótropa, se separó por filtración el polímero y se secó.

60

Ejemplo 15

65 En un recipiente de reacción con barrido de nitrógeno se dispusieron 800 g de ciclohexano, 5 g de monooleato de sorbitano y 5 g de Hypermer B246³, y se calentaron a 60°C. La alimentación 1, constituida por 20 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, 180 g de N-vinilpirrolidona, 150 g de agua y 0,5 g de trialilamina, se añadió con dosificación en el intervalo de 1 hora, y la alimentación 2, constituida por 1,2 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en 70 g de agua, en el intervalo de 4 horas. A continuación se agitó 3 horas más a 60°C. Después

ES 2 232 901 T3

se añadieron 200 g de ciclohexano, y se separó el agua por destilación azeótropa, se separó por filtración y se secó el polímero.

²Hypermer B24[®] agente tensioactivo polímero de la firma ICI.

³Hypermer B24[®] agente tensioactivo polímero de la firma ICI.

Ejemplo 16

En un aparato agitador se dispusieron 400 g de agua, 100 g de N-vinilpirrolidona, 11 g de metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio y 0,4 g de trialilamina, y se calentaron a 60°C, bajo agitación en corriente de nitrógeno. Después se añadió a la mezcla de reacción la alimentación 1, constituida por 0,6 g de dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidino-propano) en 50 g de agua, en 3 horas, y se diluyó con 1.000 g de agua. A continuación se agitó 3 horas más a 80°C. Se obtuvo una disolución de polímeros incolora, altamente viscosa, con un contenido en producto sólido de un 7,6% y un valor de K de 110.

B. Empleo de polímeros como agentes acondicionadores

Ejemplos 17-22

A continuación se obtuvieron 6 champús según la siguiente formulación, bajo empleo de polímeros de los ejemplos 1-15, y se determinaron sus propiedades cosméticas capilares.

Ejemplos 23-25

(Ensayos comparativos)

Se obtuvieron 3 champús según la siguiente formulación, pero empleándose polímeros catiónicos que no contenían reticulante.

Formulación de champú para ejemplos 17 - 25 en la tabla 1:

Lauriletersulfato sódico	10,0 %
Cocamidopropilbetaina	4,0 %
Polímero (del ejemplo 1 - 15)	0,1 o bien 0,5 %
Agua	hasta 100 %

Métodos de ensayo

a) Aptitud para peinado en húmedo / aptitud para peinado en seco

En una máquina de ensayo de tracción/presión se determina la aptitud para peinado que es necesaria para pasar un peine a través de una trenza de cabello. El descenso de fuerza de peinado se calcula como sigue (cuanto mayor es el valor, tanto mejor es el champú).

% de descenso de fuerza de peinado = $100 (1 - Ay/Ao)$.

Ay = Aptitud para peinado tras tratamiento con champú de ensayo (véase ejemplos)

Ao = Aptitud para peinado tras tratamiento con champú sin polímero (valor obtenido mediante ensayo en blanco).

b) Cremosidad de espuma

Valoración subjetiva con una escala de notas de 1 (muy buena) a 3 (debil).

Tanto la aptitud para peinado del cabello, como también la cremosidad de espuma, se influyen mediante el tipo y cantidad de polímero.

ES 2 232 901 T3

TABLA 1

Controles técnicos de aplicación con el champú de ensayo citado anteriormente

5

10

15

20

25

30

Champú. Ejemplo Nr.	Ejemplo de obtención Nr.	Descenso de fuerza de peinado en húmedo 0,1 % / 0,5 % de polímero	Descenso de fuerza de peinado en seco 0,5% de polímero	Cremosidad de espuma (nota)
17	1	47 % / 57 %	-	muy buena
18	4	55 % / 64 %	48 %	muy buena
19	7	52 % / 60 %	-	muy buena
20	17	37 % / 55 %	-	muy buena
21	14	62 % / 65 %		muy buena
22	15	51 % / 66 %	-	muy buena
23	Polyquaternium- 16	0 % / 19 %	menos 40 %	debil
24	Polyquaternium- 7	12 % / 24 %	24 %	buena
25	Polyquaternium- 10	21 % / 29 %	21 %	buena

Los ejemplos 17 - 22 muestran claramente las excelentes propiedades en el caso de empleo según la invención frente al empleo conocido (ejemplo 23 - 25).

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

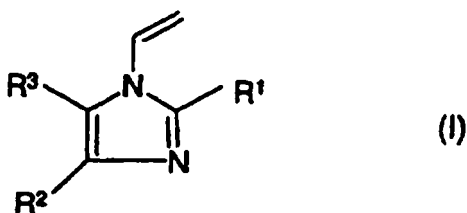
1. Empleo de polímeros que son obtenibles mediante

- 5 (i) copolimerización iniciada a través de radicales de mezclas de monómeros constituidas por
- (a) un 1 a un 99,99% en peso de un monómero catiónico o monómero cuaternizable,
- 10 (b) un 0 a un 98,99% en peso de un monómero hidrosoluble,
- (c) un 0 a un 50% en peso de otro monómero copolimerizable a través de radicales, y
- (d) un 0,01 a un 10% en peso de un monómero bi- o polifuncional copolimerizable a través de radicales, y
- 15 (ii) subsiguiente cuaternizado del polímero, en tanto se emplee como monómero (a) un monómero no cuaternizado,

como agentes acondicionadores para el cabello en preparados para la cosmética capilar.

20 2. Empleo según la reivindicación 1, en champús.

3. Empleo según una de las reivindicaciones 1-2, empleándose como monómero (a) derivados de N-vinilimidazol de la fórmula general (I), donde R¹ a R³ representan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,



35 4. Empleo según la reivindicación 3, empleándose como monómero (b) N-vinilpirrolidona.

40

45

50

55

60

65