



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 307 903**

(51) Int. Cl.:
C08F 220/36 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03707389 .7**
(96) Fecha de presentación : **14.01.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1465932**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2004**

(54) Título: **Polímeros asociativos hinchables en álcali, métodos y composiciones.**

(30) Prioridad: **18.01.2002 US 349399 P**
08.01.2003 US 338275

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **Lubrizol Advanced Materials, Inc.**
9911 Brecksville Road
Cleveland, Ohio 44141-3247, US

(72) Inventor/es: **Tamareselvy, Krishnan;**
Barker, Thomas, A.;
Shah, Pravinchandra, K. y
Ramey, Kittie, L.

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 307 903 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

Polímeros asociativos hinchables en álcali, métodos y composiciones.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se encuadra en el campo de polímeros aniónicos, y en particular, polímeros asociativos solubles en álcali e hinchables en álcali.

10 **Antecedentes de la invención**

Un polímero asociativo contiene grupos pendientes capaces de formar "asociaciones" no específicas con otros grupos en el polímero u otros materiales del medio en el que está presente el polímero. Generalmente, el grupo pendiente tiene tanto regiones hidrófobas como regiones hidrófilas y las asociaciones se basan por lo general en interacciones hidrófobas. Las asociaciones de unión de hidrógeno entre los grupos hidrófobos se han observado también en ciertas condiciones de pH. De acuerdo con la teoría, dichas asociaciones son el resultado del espesamiento en virtud de la formación de redes de interpolímero por encima de una concentración de solapamiento de polímero crítica.

Los polímeros en emulsión solubles en álcali o hinchables en álcali modificados hidrofóbicamente, convencionalmente denominados polímeros HASE, son polímeros asociativos que se polimerizan típicamente como emulsiones estables a un pH bajo ($\text{pH} < 4,5$) pero que pasan a ser hinchables o solubles en agua a un pH neutro o cercano al neutro ($\text{pH} > 5,5-7$). Los polímeros HASE típicos son copolímeros de adición de vinilo de monómeros hidrófilos o sensibles al pH, monómeros hidrófobos y un "monómero asociativo". El monómero asociativo tiene un grupo final polimerizable, una sección media hidrófila y un grupo final hidrófobo. Se puede encontrar una extensa revisión de polímeros HASE en Gregory D. Shay, capítulo 25, "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thckener Technology A Review", *Polymers in Aqueous Media - Performance Through Association*, Advances in Chemistry Series 223, J. Edward Glass (ed.), ACS, pp. 457-494, Division Polymeric Materials, Washington, DC (1989).

Los polímeros HASE convencionales contienen generalmente un único monómero asociativo. Los polímeros HASE convencionales pueden derivarse de monómeros asociativos que tienen un grupo final hidrófobo que consiste sustancialmente en una fracción de hidrocarburo simple, o de monómeros asociativos que tienen grupos finales hidrófobos que son predominantemente mezclas de grupos alquilo que tienen fórmulas moleculares que difieren en aproximadamente 2 átomos de carbono con cantidades menores de grupos alquilo que difieren en hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, como por ejemplo, grupos alquilo derivados de algunos materiales grasos naturales.

Los polímeros HASE convencionales han sido utilizados como modificadores de la reología, emulsionantes, estabilizantes, solubilizantes y aditivos de triturado de pigmentos en aplicaciones industriales. No obstante, se ha observado que los polímeros HASE tienen una utilidad limitada como modificadores de la reología en formulaciones acuosas, ya que la capacidad espesante de los polímeros HASE tiende a ser relativamente baja a los niveles de uso en la práctica de aproximadamente 1% o menos. El aumento de la cantidad de polímero HASE no solamente no es deseable económicamente, sino que las soluciones de polímero HASE altamente viscosas pueden llegar a ser difíciles de manejar durante los procesos de fabricación a escala comercial. Por otra parte, frecuentemente suele producirse un mayor espesamiento a expensas de la transparencia óptica del producto final, lo que no es deseable en determinadas aplicaciones para la higiene personal, en especial para el cuidado del cabello. En consecuencia, convencionalmente, se han combinando polímeros HASE con polímeros de modificación de la reología adicionales.

Se han realizado algunas tentativas para mejorar la capacidad espesante de los polímeros asociativos y mejorar su comportamiento espesante acuoso. Por ejemplo, en U.S. -A-5.916.967 se describe la mejora de la capacidad espesante de polímeros asociativos mezclando el polímero con dos o más agentes tensioactivos. De manera similar, se han descrito interacciones tensioactivo-espesante, como por ejemplo, por C.E. Jones en "A Study of the Interaction of Hydrophobically-Modified Polyols with Surfactants", *Proceedings of the 4th World Surfactants Congress, CESIO, Barcelona*, 2, 439-450 (1996) y por P. Reeve en "Tailoring the Properties of Polymeric Rheology Modifiers to the Characteristics and Requirements of Personal Care Formulations", *Proceedings of International Federation of Society of Cosmetic Chemists, IFSCC, Budapest*, 337-346 (abril, 1997).

En U.S. -A- 5.292.843, se describe un método para mejorar las propiedades espesantes de soluciones acuosas de polímeros asociativos derivados de macromonomero empleando agentes tensioactivos como co-espesantes. En EP-A-1.038.892 se describe la adición de una mezcla de al menos un compuesto multifobo y al menos un compuesto monofobo (como aditivo), en particular, para mejorar la estabilidad de viscosidad de un sistema acuoso que contiene al menos un espesante asociativo. En U.S.-A-5.137.571 y en U.S.-A-6.06.857, se describe El método de supresión de la viscosidad de los polímeros HASE en composiciones acuosas por formación de complejo de las fracciones hidrófobas del polímero con compuesto de ciclodextrina (aditivo agente de rematado)

Existe una necesidad actual y sin resolver, así como el deseo, de obtener un polímero asociativo que tenga unas mejores propiedades reológicas y estéticas en un medio acuoso. Los polímeros asociativos hinchables con álcali (ASAP) multiuso de la presente invención proporcionan de manera sorprendente dichas propiedades reológicas y estéticas en un medio acuoso deseables.

Compendio de la invención

La presente invención describe polímeros asociativos solubles en álcali, hinchables en álcali, multiuso, designados en el presente documento ASAP.

Los ASAP de la presente invención son el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprenden:

(a) al menos un monómero vinílico ácido o una sal del mismo;

(b) al menos un monómero vinílico no iónico;

(c) un primer monómero asociativo, que tiene un primer grupo final hidrófobo;

(d) al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un segundo monómero asociativo que tiene un segundo grupo final hidrófobo, un monómero semihidrófobo, y una combinación de ellos, conteniendo dicho monómero semihidrófobo (i) una porción etilénicamente insaturada y (ii) un a porción de polioxialquileo; y, opcionalmente, un componente seleccionado entre:

(e) un monómero de reticulación, un agente de transferencia de cadena y una combinación de ellos;

siempre que cuando el monómero (d) sea un segundo monómero asociativo, los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los monómeros asociativos (c) y (de) se seleccionen independientemente de clases de hidrocarburos iguales o diferentes, y cuando los grupos finales hidrófobos primero y segundo se seleccionen de la misma clase de hidrocarburos, las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos difieran en al menos 8 átomos de carbono.

Los modos de realización preferibles de la invención se pondrán de manifiesto con las reivindicaciones adjuntas.

Los ASAP de la presente invención pueden proporcionar productos que tienen propiedades reológicas que abarcan desde líquidos vertibles hasta geles no vertibles, así como composiciones que no corren pero fluyen, sin necesitar modificadores de la reología adicionales o auxiliares. Los polímeros de la invención también pueden suspender abrasivos, pigmentos, partículas, materiales insolubles en agua, como perlas de aceite encapsuladas, liposomas, cápsulas, burbujas gaseosas y similares.

Ventajosamente, los polímeros asociativos de la presente invención se pueden emplear, sin limitarse sólo a ellos, en productos para la higiene personal, cuidados sanitarios, productos para la limpieza doméstica, productos para la limpieza institucional, industrial y no doméstica, y similares, así como en procesos y aplicaciones químicos industriales, como por ejemplo modificadores de la reología, formadores de película, espesantes, emulsionantes, estabilizantes, solubilizantes, agentes de suspensión y aditivos de triturado de pigmento. Los polímeros asociativos hinchables en álcali son particularmente útiles como espesantes en composiciones de tratamiento textil para aplicaciones acabado, recubrimiento o impresión, y similares. Los polímeros asociativos solubles en álcali son particularmente útiles para obtener composiciones de espuma, pulverizables y de viscosidad delgada.

Descripción de los modos de realización preferibles

Tal como se utiliza aquí, el término ASAP incluye la forma singular o plural y se refiere a polímeros asociativos hidrosolubles o hinchables en agua ácidos/aniónicos, y a sales de los mismos, que contienen dos o más grupos polioxietileno modificados hidrofóbicamente no idénticos, o que contiene al menos un grupo polioxietileno modificado hidrofóbicamente y al menos un grupo polioxialquileo no modificado hidrofóbicamente. Los ASAP pueden contener también opcionalmente otras unidades de monómero, como por ejemplo unidades de monómero de reticulación, o unidades de agente de transferencia de cadena.

Se ha descubierto sorprendentemente que los ASAP son adecuados para su uso en productos acuosos para la higiene personal, cuidados sanitarios, y limpieza doméstica y limpieza institucional e industrial ("I&I") y proporcionan o atenúan la modificación de reología al mismo tiempo que retienen y favorecen el comportamiento deseado y las propiedades estéticas de los productos que contienen el polímero.

El término "productos para la higiene personal", tal como se utiliza aquí, incluye, sin limitarse sólo a ellos, productos cosméticos, artículos de tocador, cosmeceúticos, productos para la belleza, productos para la higiene personal y de desmaquillado que se aplican en el cuerpo, incluyendo la piel, el cabello, el cuero cabelludo y las uñas en seres humanos y animales. El término "productos para el cuidado sanitario", tal como se utilizan aquí incluye, sin limitarse sólo a ellos, productos farmacéuticos, farmaco-cosméticos, productos para la higiene oral (boca y dientes), como por ejemplo suspensiones orales, colutorios, pastas dentífricas, y similares, y productos y artículos sin receta médica como parches, apósitos y similares, que se aplican en el cuerpo de forma externa, incluyendo la piel, el cuero cabelludo, las uñas y la membranas mucosas de seres humanos y animales, para mejorar un estado patológico médico o relacionado con la salud, para mantener la higiene y el bienestar en general y similares. El término "productos para la limpieza doméstica" tal como se utiliza aquí incluye, sin limitarse sólo a ellos, productos que se emplean en el hogar para limpiar superficies o mantener las condiciones sanitarias como, por ejemplo, la cocina y el baño, y productos de lavandería

para el cuidado y limpieza de telas, y similares. El término “limpieza industrial e institucional” e “I&I”, tal como se utiliza aquí incluye, sin limitarse sólo a ellos, productos que se emplean para limpiar superficies y mantener las condiciones sanitarias en entornos industriales e institucionales, tratamientos textiles, y similares.

Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones adjuntas, el término “propiedades reológicas” y las variaciones gramaticales de la expresión, incluye sin limitarse sólo a ellas, propiedades como la viscosidad de Brookfield, aumento o disminución de la viscosidad como respuesta a la resistencia al corte, características de flujo, propiedades de gel como rigidez, resiliencia, fluidez y similares, propiedades de espuma como estabilidad de espuma, densidad de espuma, capacidad de mantener un pico, y similares, y propiedades de aerosol como la capacidad de formar gotas de aerosol cuando se dispensa desde un dispensador de aerosol de tipo bomba mecánica o a base de un propelente. El término “propiedades estéticas” y las variaciones gramaticales del mismo, tal como se aplica en las composiciones, se refiere a propiedades de producto visuales y táctiles, psico-sensoriales, como el color, la transparencia, la suavidad, la pegajosidad, la lubricidad, la textura y similares.

Los modos de realización de polímero asociativo hinchable con álcali de la presente invención son particularmente adecuados como modificadores de la reología en composiciones de tratamiento textil acuosas. El término “textil”, tal como se utiliza aquí, incluye fibras naturales y sintéticas en forma tejida y no tejida, cueros naturales y sintéticos y similares. Sorprendentemente, se ha observado que los ASAP hinchables en álcali de la invención son espesantes más eficientes que los polímeros HASE convencionales, lo que los convierte en adecuados para su uso en aplicaciones textiles, como impresión, recubrimiento, saturación, teñido y operaciones de tratamiento textil similares.

Los modos de realización de polímero asociativos solubles en álcali de la invención son particularmente útiles como potenciadores de espuma y como formadores de película en aerosoles presurizados o no presurizados, con bajo contenido en VOC (compuestos orgánicos volátiles) o con alto contenido en VOC, acuosos.

El término “acuoso”, tal como se aplica en las formulaciones o medios se refiere a que está presente agua en una cantidad suficiente para al menos hinchar o disolver los ASAP de la composición en la que va incluida.

Los polímeros asociativos hinchables con álcali y solubles en álcali (ASAP) de la presente invención son polímeros multiuso, que se preparan preferiblemente por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene: (a) al menos un monómero de vinilo ácido o una sal del mismo; (b) al menos un monómero de vinilo no iónico; (c) un primer monómero asociativo que tiene un primer grupo final hidrófobo; (d) al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un segundo monómero asociativo que tiene un segundo grupo final hidrófobo, un monómero semihidrófobo, y una combinación de ellos y, opcionalmente (e) uno o más monómeros de reticulación o agente de transferencia de cadena. Cuando se incluye un segundo monómero asociativo (d) en la mezcla de polimerización, los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los monómeros asociativos (c) y (d) se seleccionan independientemente entre clases hidrocarburo iguales o diferentes, siempre que cuando los grupos finales hidrófobos primero y segundo se seleccionen entre clases de hidrocarburo iguales, las fórmulas moleculares de los dos grupos finales hidrófobos difieren entre sí en al menos aproximadamente 8 átomos de carbono. Cuando el polímero comprende dos o más monómeros asociativos, la relación en peso de al menos dos de los monómeros asociativos entre sí en la mezcla se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 100:1, más preferiblemente entre 1:1 y 20:1, siendo sobre todo preferible entre 1:1 y 10:1.

En un modo de realización preferible, el ASAP multiuso es el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende, en función del peso total de la mezcla de monómeros:

(a) de 10 a 75 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo ácido o una sal del mismo;

(b) de 10 a 90 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo no iónico;

(c) de 0,1 a 25 por ciento en peso de un primer monómero asociativo que tiene un primer grupo final hidrófobo;

(d) de 0,1 a 25 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un segundo monómero asociativo que tiene un grupo final hidrófobo, un monómero semihidrófobo y una combinación de ellos y, opcionalmente,

(e) de 0,01 a 20 por ciento en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un monómero de reticulación, un agente de transferencia de cadena, y una combinación de ellos.

Un modo de realización de polímero asociativo hinchable con álcali particularmente preferible de la presente invención es el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende, en función del peso total de la mezcla de monómeros: (a) de 30 a 75% en peso de al menos un monómero de vinilo ácido o una sal del mismo; (b) al menos 25 por ciento en peso, pero no más de 60 por ciento en peso, de al menos un monómero de vinilo no iónico; (c) de 0,5 a 20 por ciento en peso de un primer monómero asociativo que tiene un primer grupo final hidrófobo; (d) de 0,5 a 20 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un segundo monómero asociativo que tiene un grupo final hidrófobo, un monómero semihidrófobo y una combinación de ellos y, opcionalmente, (e) hasta 20 por ciento en peso de un monómero de reticulación. Cuando el monómero (d) es un segundo monómero asociativo, los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los monómeros asociativos (c) y (d) se seleccionan independientemente entre clases de hidrocarburo iguales o diferentes. Cuando los

grupos finales hidrófobos primero y segundo se seleccionan de la misma clase de hidrocarburos, las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos difieren en al menos 8 átomos de carbono. Los polímeros asociativos de este modo de realización preferible son hinchables en álcali y proporcionan características de modificación de la reología excelentes, proporcionando una viscosidad relativamente alta a los sistemas acuosos alcalino en los que está presente el polímero. En las tablas 2A-2C, más adelante, se ofrecen ejemplos de estos polímeros hinchables en álcali preferibles.

Otro modo de realización de la presente invención preferible consiste en un polímero asociativo de viscosidad relativamente baja, soluble en álcali. El polímero asociativo soluble en álcali de este modo de realización preferible es el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende en función del peso total de la mezcla de monómeros: (a) de 10 a 30 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo ácido o una sal del mismo; (b) más de 60 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo no iónico; (c) de 0,5 a 5 por ciento en peso de al menos un monómero asociativo que tiene un grupo final hidrófobo; (d) de 0,5 a 5 por ciento en peso de al menos un monómero semihidrófobo que tiene un grupo final etilénicamente insaturado y un grupo polioxialquileo unido covalentemente a él; y (e) de 0,5 a 5 por ciento en peso de un agente de transferencia de cadena. Los polímeros asociativos solubles en álcali de este modo de realización preferible proporcionan buenas propiedades de resistencia a la humedad y de formación de película, que los convierten en composiciones adecuadas por ejemplo para composiciones hidroalcohólicas pulverizables o de aplicación por bombeo en las que es deseable una viscosidad delgada. En la tabla 2D, más adelante, se ofrecen ejemplos de estos polímeros asociativos solubles en álcali preferibles.

Preferiblemente, los grupos finales hidrófobos de los monómeros asociativos utilizados en los polímeros de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en alquilo lineal de C_8 - C_{40} , un alquilo ramificado de C_8 - C_{40} , un alquilo carbocíclico de C_8 - C_{40} , un alquilo de C_2 - C_{40} sustituido con arilo, un fenilo sustituido con alquilo de C_2 - C_{40} , y un éster complejo de C_8 - C_{80} .

Los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los componentes de monómero asociativos pueden seleccionarse entre clases de hidrocarburos iguales o diferentes. No obstante, cuando está presente un segundo monómero asociativo, y los monómeros asociativos tanto primero como segundo tienen grupos finales hidrófobos que pertenecen a la misma clase de hidrocarburo (v.g., ambos grupos finales hidrófobos son grupos alquilo lineales de C_8 - C_{40}), entonces las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos se seleccionan para que difieran entre sí, preferiblemente en al menos 12 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 10 átomos de carbono, siendo sobre todo preferible, al menos 8 átomos de carbono.

En un modo de realización particularmente preferible, al menos un monómero asociativo tiene un grupo final hidrófobo que es un grupo alquilo lineal de C_{12} - C_{40} .

Cuando se utilizan más de dos monómeros asociativos para preparar los ASAP de la presente invención, preferiblemente, al menos dos de los monómeros asociativos tienen grupos finales hidrófobos seleccionados entre diferentes clases de hidrocarburos. Cuando se utilizan más de dos monómeros asociativos para preparar los ASAP de la presente invención, y todos los monómeros asociativos utilizados tienen grupos finales hidrófobos seleccionados de la misma clase de hidrocarburos, la fórmula molecular del grupo final hidrófobo que tiene el número mayor de átomos de carbono tiene preferiblemente al menos 12 átomos de carbono más, más preferiblemente al menos 10 átomos de carbono más, siendo más preferible al menos 8 átomos de carbono más, con respecto a la fórmula molecular del grupo final hidrófobo que tiene el menor número de átomos de carbono.

No obstante, cuando la mezcla de polimerización comprende una combinación de un segundo monómero asociativo y un monómero semihidrófobo, no existe limitación en cuanto a las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los monómeros asociativos. Cuando la mezcla de polimerización incluye un monómero semihidrófobo y dos o más monómeros asociativos, los monómeros asociativos primero y segundo pueden comprender cualquier combinación de grupos finales hidrófobos primero y segundo, sin limitación en cuanto a la clase de hidrocarburo o al número de átomos de carbono en las fórmulas moleculares de sus grupos finales hidrófobos correspondientes.

Los términos “primero” y “segundo”, tal como se utilizan aquí en relación con los monómeros asociativos y sus grupos hidrófobos correspondientes significa que se emplean dos o más monómeros asociativos diferentes, no pretendiéndose que impliquen ninguna relación temporal en la adición de los monómeros a la mezcla de reacción, ni tampoco se pretende que los términos connoten ninguna diferencia funcional entre los monómeros o los grupos finales hidrófobos. El término “(met)acrilato” incluye alternativamente, acrilato o metacrilato, y el término “(met)acrilamida” incluye alternativamente acrilamida o metacrilamida.

Tal como se utiliza aquí, el término “alquilo” significa una fracción hidrocarburo alifática sustituida o sin sustituir; el término “alquilo carbocíclico” se refiere a un grupo alquilo que comprende uno o más anillos carbocíclicos de 3 a 12 átomos de carbono de tamaño; y el término “arilo” significa una fracción fenilo o naftilo sustituida o sin sustituir. Los modificadores de la forma “ C_x - C_y ” designan que los grupos alquilo o alquilo carbocíclicos tienen fórmulas moleculares que contienen un total de x a y átomos de carbono, siendo x e y los enteros especificados. Los términos “sustituido con halógeno”, “sustituido con hidróxilo”, “sustituido con carboxi”, “sustituido con polioxialquileo”, “sustituido con alquilo” y “sustituido con arilo” tal como se utilizan aquí haciendo referencia a los grupos alquilo o arilo, y similares, se refiere a que al menos un átomo de hidrógeno en el grupo alquilo, arilo o similar ha sido reemplazado por al menos

un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo polioxisilqueno, un grupo alquilo o un grupo arilo, respectivamente.

A continuación se describen los monómeros adecuados útiles en la preparación de los polímeros asociativos multiuso de la presente invención.

Monómero de vinilo ácido

Los monómeros de vinilo ácidos útiles para su uso en la presente invención son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables ácidos que contienen preferiblemente al menos un ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfónico para proporcionar un sitio funcional ácido o aniónico. Estos grupos ácido se pueden derivar de monoácidos o diácidos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, monoésteres de diácidos y sales de los mismos.

Entre los monómeros con contenido en ácido carboxílico de vinilo ácido adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, y similares, y los alquil-monoésteres de C₁-C₁₈ de ácido maleico, fumárico, itacónico o aconítico, como por ejemplo hidrogen maleato de metilo, maleato de monoisopropilo, hidrogen fumarato de butilo y similares. Se pueden utilizar también los anhídridos de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares, como monómeros de vinilo ácidos. Dichos anhídridos se hidrolizan generalmente en los diácidos correspondientes tras la exposición prolongada a agua, o a un pH elevado.

Entre los monómeros con contenido en grupo ácido sulfónico adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ácido vinil sulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamino-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido aliloxibenceno sulfónico y similares. Se prefieren en particular la sal sódica de ácido estireno sulfónico (SSSA) y AMPS.

Entre los ejemplos no limitativos de monómeros con contenido en grupo ácido fosfónico adecuados se incluyen ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido 3-acrilamidopropil fosfónico y similares.

Entre las sales adecuadas se incluyen, sin limitación, sales de metal alcalino, como sales de sodio, potasio y litio; sales de metal alcalinotérreo, como sales de calcio y magnesio; sales de amonio; sales de amonio sustituidas con alquilo, como sales de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), etanolamina, dietanolamina, trietanol amina, trietilamina, y similares.

Los monómeros o las sales de los mismos que se han mencionado se pueden utilizar como componente de monómero de vinilo ácido de los ASAP de la invención, individualmente, o como mezclas de dos o más de ellos. Son preferibles ácido acrílico, ácido metacrílico, la sal sódica de ácido estireno sulfónico (SSSA), AMPS, así como ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, y monoésteres o monoamidas de los mismos. Se prefieren en particular como monómeros de vinilo ácido ácido acrílico y metacrílico, SSSA, y AMPS.

El monómero de vinilo ácido comprende preferiblemente de 10 a 75 por ciento en peso de la mezcla de monómeros total, más preferiblemente de 25 a 65 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 30 a 60 por ciento en peso, en función del peso total de la mezcla de monómeros.

Monómero no iónico

Los monómeros de vinilo no iónicos adecuados para su uso en la presente invención son monómeros etilénicamente insaturados, no iónicos, copolimerizables, conocidos en la técnica. Entre los monómeros de vinilo no iónicos preferibles se incluyen compuestos que presentan una de las siguientes fórmulas (I) o (II):



en la que, en cada una de las fórmulas (I) y (II), X es H o metilo; y Z es -C(O)OR¹, -C(O)NH₂, -C(O)NHR¹, -C(O)N(R¹)₂, -C₆H₄R¹, -C₆H₄OR¹, -C₆H₄Cl, -CN, -NHC(O)CH₃, -NHC(O)H, N-(2-pirrolidonilo), N-caprolactamilo, -C(O)NHC(CH₃)₃, -C(O)NHCH₂CH₂-N-etilurea, -SiR₃, -C(O)O(CH₂)_xSiR₃, -C(O)NH(CH₂)_xSiR₃, o -(CH₂)_xSiR₃; x es un entero en el intervalo de 1 a aproximadamente 6; cada R es independientemente alquilo de C₁-C₁₈; cada R¹ es independientemente alquilo de C₁-C₃₀, alquilo de C₂-C₃₀ sustituido con hidroxilo, o alquilo de C₁-C₃₀ sustituido con halógeno.

Entre los ejemplos no limitativos de monómeros de vinilo no iónicos, insolubles en agua adecuados se incluyen (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₃₀, (met)acrilamidas de alquilo de C₁-C₃₀, estireno, estirenos sustituidos como vinil tolueno (v.g., 2-metil estireno) butil estireno, isopropil estireno, p-cloro estireno y similares; ésteres de vinilo, como acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo y similares; nitrilos insaturados como metacrilonitrilo, acrilonitrilo y similares; silanos insaturados como trimetilvinil silano, dimetilvinil silano, alildimetilfenilsilano, aliltrimetil silano, 3-acrilamido propil trimetil silano, metacrilato de 3-trimetilsililpropilo y similares.

ES 2 307 903 T3

Entre los ejemplos no limitativos de monómeros de vinilo no iónicos hidrosolubles adecuados se incluyen (met) acrilatos de hidroxialquilo de C₂-C₆; mono(met)acrilato de glicerol; mono(met)acrilato de tris(hidroximetil)etano, mono(met)acrilato de pentaeritritol; (met)acrilamida de N-hidroximetilo; (met)acrilamida de 2-hidroxietilo; (met) acrilamida de 3-hidroxipropilo; (met)acrilamida; N-vinil caprolactama; N-vinil pirrolidona; metacrilamidoetil-N-etilenurea (v.g., CH₂=C(CH₃)C(O)NHCH₂CH₂-N-etilenurea), (met)acrilatos sustituidos con alcoxi de C₁-C₄ y (met) acrilamidas, como (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y combinaciones de ellos.

Entre los monómeros de vinilo no iónicos que se prefieren en particular se incluyen ésteres de alquilo de C₁-C₁₈ de ácido acrílico y ácido metacrílico, metacrilamidoetil-N-etilen urea y combinaciones de ellos.

El monómero de vinilo no iónico comprende preferiblemente de 10 a 90 por ciento en peso del total de la mezcla de monómeros, más preferiblemente de 25 a 75 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 30 a 60 por ciento en peso, en función del peso total de la mezcla de monómeros.

15 *Monómero asociativo*

Los monómeros asociativos adecuados para la producción de los ASAP de la invención son compuestos que tienen preferiblemente una porción de grupo final etilénicamente insaturado (i) para la polimerización de adición con otros monómeros del sistema; una porción de sección media de polioxialquileno (ii) para impartir propiedades hidrofílas selectivas al polímero producto y una porción de grupo final hidrófoba (iii) para proporcionar propiedades hidrófobas selectivas al polímero.

La porción (i) que suministra el grupo final etilénicamente insaturado se deriva preferiblemente de un ácido mono- o di-carboxílico α,β -etilénicamente insaturado o un anhídrido del mismo, más preferiblemente un ácido mono- o di-carboxílico de C₃- o C₄ un anhídrido del mismo. Alternativamente, la porción (i) del monómero asociativo puede derivarse de un éter alílico o éter vinílico; un monómero de uretano vinil sustituido no iónico, como el que se describe en U.S.-A-33.156 o U.S.-A- 5.294.692 o un producto de reacción de urea sustituido con vinilo, como el que se describe en U.S.-A-5.011.978.

La porción de sección media (ii) es preferiblemente un segmento de polioxialquileno de 5 a 250, más preferiblemente de 10 a 120, siendo más preferible de 15 a 60 unidades de óxido de alquileno de C₂-C₇ que se repiten. Las porciones de sección media (ii) preferibles incluyen segmentos de polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno que comprenden de 5 a 150, más preferiblemente de 10 a 100, siendo sobre todo preferible de 15 a 60 unidades de óxido de etileno, propileno o butileno, y secuencias aleatorias o no aleatorias de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

La porción de grupo final hidrófobo (iii) de los monómeros asociativos es preferiblemente una fracción hidrocarburo que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburo: un alquilo lineal de C₈-C₄₀, un alquilo de C₂-C₄₀ sustituido con arilo, un fenilo alquil sustituido de C₂-C₄₀, un alquilo ramificado de C₈-C₄₀, un alquilo carbocíclico de C₈-C₄₀, y un éster complejo de C₈-C₈₀.

Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones adjuntas, el término “éster complejo” se refiere a un di-, tri- o poliéster de un polialcohol como por ejemplo un azúcar, que tiene al menos un grupo hidroxilo capaz de ser alquilado con un óxido de alquileno de C₂-C₇. El término “éster complejo” incluye en particular, los hidrófobos complejos descritos por Jenkins y cols., en U.S.-A-5.639.841.

Entre los ejemplos no limitativos de porciones de grupo final hidrófobo (iii) adecuados de los monómeros asociativos se incluyen grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de 8 a 40 átomos de carbono, como caprilo (C₈), iso-octilo (C₈ ramificado), decilo (C₁₀), laurilo (C₁₂), miristilo (C₁₄), cetilo (C₁₆), cetearilo (C₁₆-C₁₈), estearilo (C₁₈), isoestearilo (C₁₈ ramificado), araquidilo (C₂₀), behenilo (C₂₂), linocerilo (C₂₄), cerotilo (C₂₆), monotanilo (C₂₈), melisilo (C₃₀), lacerilo (C₃₂), y similares.

Entre los ejemplos de grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono que se derivan de una fuente natural se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, grupos alquilo derivados de aceite de cacahuete hidrogenado, aceite de soja y aceite de canola (todos predominantemente C₁₈), aceite de sebo hidrogenado (C₁₆-C₁₈) y similares, y terpenoles de C₁₀-C₃₀ hidrogenados, como por ejemplo geraniol hidrogenado ((C₁₀ ramificado), farnesol hidrogenado (C₁₅ ramificado), fitol hidrogenado (C₂₀ ramificado) y similares.

Entre los ejemplos no limitativos de grupos fenilo sustituidos con alquilo de C₂-C₄₀ adecuados se incluyen octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isoocilfenilo, sec-butilfenilo y similares.

Entre los grupos de alquilo carbocíclicos de C₈-C₄₀ adecuados se incluyen sin limitarse sólo a ellos los derivados de esteroides de fuentes animales, como colesterol, lanosterol, 7-dehidrocolesterol y similares; de fuentes vegetales, como fitoesterol, estigmaesterol campesterol y similares, y de fuentes de levadura, como ergosterol, micoesterol y similares. Otros grupos finales hidrófobos de alquilo carbocíclico útiles en la presente invención incluyen, sin limitarse sólo a ellos ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, decahidronaftilo, y grupos derivados de materiales carbocíclicos naturales como pineno, retinol hidrogenado, cánfor, alcohol isobornílico y similares.

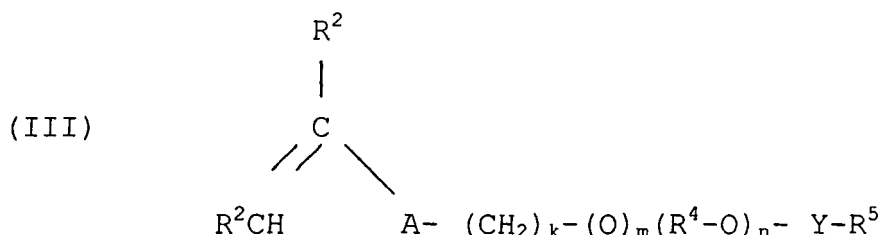
ES 2 307 903 T3

Entre los ejemplos de grupos alquilo de C₂-C₄₀ sustituidos con arilo se incluyen sin limitación estirilo (v.g., 2-feniletilo), diestirilo (v.g. 2,4-difenilbutilo), tristirilo (v.g., 2,4,6-trifenilhexilo), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, tris-tirifenilo y similares.

Entre los ejemplos no limitativos de ésteres complejos de (C₈-C₄₀) adecuados se incluyen aceite de ricino hidrogenado (predominantemente el triglicérido de ácido 12-hidroxiesteárico), 1,2-diacil glicerol, como 1,2-diestearil glicerol, 1,2-dipalmitil glicerol, 1,2-dimiristil glicerol y similares; di- tri o poliésteres de azúcares, como 3,4,6-tris-tearil glucosa, 2,3-dilauril fructosa y similares; y ésteres de sorbitano como los descritos en U.S.-A-4.600.761 para Ruffner y cols.

Los monómeros asociativos útiles pueden prepararse a través de los métodos conocidos en la técnica. Ver por ejemplo U.S.-A- 4.421.902 para Chang y cols.; U.S.-A- 4.384.096 para Sonnabend; U.S.-A- 4.514.552 para Shay y cols., U.S.-A- 4.600.761 para Ruffner y cols.; US-A- 4.616.074 para Ruffner; US-A- 5.294.692 para Barron y cols., US-A-5.292.843 para Jenkins y cols.; US-A-5.770.760 para Robinson; y US-A-5.412.142 para Wilkerson, III y cols.,

Entre los ejemplos de monómeros asociativos preferibles se incluyen los que presentan la fórmula (III):



en la que

R² es independientemente H, metilo, -C(O)OH, o -C(O)OR³; R³ es alquilo de C₁- C₃₀; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, CH₂O-, -NHC(O)NH-, C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)-, Ar es un arilo divalente; E es H o metilo, z es 0 ó 1; k es un entero en el intervalo de 0 a 30; m es 0 o 1, siempre que cuando k sea 0, m sea 0, y cuando k se encuentre en el intervalo de 1 a 30, m sea 1; (R⁴-O)_n es un polioxialquileo que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileo de C₂-C₄, siendo R⁴ C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y n es un entero en el intervalo de 5 a 250, preferiblemente de 5 a 100, más preferiblemente de 10 a 80, siendo sobre todo preferible de 15 a 60; Y es -R⁴O-, R⁴NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R⁴NHC(O)NH, o -C(O)NHC(O)-; R⁵ es un alquilo sustituido o sin sustituir seleccionado del grupo que consiste en alquilo lineal de C₈-C₄₀, un alquilo ramificado de C₈-C₄₀, un alquilo carbocíclico de C₈-C₄₀, un fenilo sustituido con alquilo de C₂-C₄₀, un alquilo de C₂-C₄₀ sustituido con arilo, y un éster complejo de C₈-C₈₀; siendo R⁵ un grupo alquilo que comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi y un grupo halógeno.

Entre los monómeros asociativos particularmente preferibles de fórmula (III) se incluyen metacrilato polietoxilado de cetilo (CEM), metacrilato polietoxilado de cetarilo (CSEM), (met)acrilato polietoxilado de estearilo, (met)acrilato polietoxilado de araquidilo, metacrilato polietoxilado de behenilo (BEM), (met)acrilato polietoxilado de cerotilo, (met)acrilato polietoxilado de montanilo, (met)acrilato polietoxilado de melisilo, (met)acrilato polietoxilado de lacerilo, metacrilato polietoxilado de tristirilfenol (TEM), metacrilato polietoxilado de aceite de ricino hidrogenado (HCOEM), (met)acrilato polietoxilado de canola, metacrilato polietoxilado de colesterol (CHEM), comprendiendo la porción polietoxilada del monómero de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 80, más preferiblemente de 15 a 60 unidades de repetición de óxido de etileno.

Preferiblemente, los componentes de monómero asociativos de la mezcla de monómeros comprenden independientemente, en función del peso total de la mezcla de monómeros, de 0,1 a 25 por ciento en peso de la mezcla de monómeros, más preferiblemente, de 0,25 a 20 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 0,5 a 15 por ciento en peso.

Monómero semihidrófobo

Ha sido sorprendente observar que un monómero semihidrófobo (monómero SH) puede moderar las propiedades asociativas de los polímeros que lo contienen, produciendo así geles acuosos con una textura y unas propiedades reológicas altamente deseables. Sin pretender establecer una teoría, se cree que el grupo polioxialquileo del monómero SH interrumpe o protege contra asociaciones no específicas entre los grupos hidrofobos de los monómeros asociativos del polímero, o los componentes externos y de esta manera atenúa las propiedades asociativas de los polímeros. Dichos monómeros SH pueden ajustar la eficacia de espesamiento de los polímeros resultantes para adaptar las propiedades reológicas del polímero según se desee para la aplicación seleccionada. De manera más sorprendente, se ha observado que los polímeros hinchables con álcali que contenían monómeros SH imparten propiedades estéticas y reológicas deseables a los geles acuosos, proporcionando por lo general geles más suaves, blandos y extendibles en todas las

concentraciones de polímero, en comparación con los polímeros asociativos hinchables con álcali que no contenían monómero SH y proporcionaban una viscosidad de Brookfield que permanecía sustancialmente sin cambios durante un período de 24 horas.

Sorprendentemente, la incorporación de un monómero SH a un polímero asociativo hinchable con álcali puede reducir la viscosidad de gel a una baja resistencia al corte, reducir o eliminar la reducción de la viscosidad cuando aumenta la resistencia al corte, y minimizar o eliminar el comportamiento de adelgazamiento por cizalla de los geles. Por ejemplo el polímero CP-5, descrito en el ejemplo 1 más adelante, que tiene un 3% de monómero asociativo BEM25, cuando se mide a través de una técnica de viscosidad compleja a una concentración de peso de polímero activo de aproximadamente 1,2%, tenía una viscosidad de 178 Pa.s (178.000 cP) a una resistencia al corte de 1 Pa; y el aumento de la resistencia al corte a 5 Pa condujo a una reducción de la viscosidad compleja a 43,6 Pa.s. La adición de un monómero SH al polímero, v.g., como en el polímero AG, del ejemplo 1, que tenía un 3% de BEM25 y un 5% de monómero SH R307, tuvo dos efectos. En primer lugar, la viscosidad compleja medida a una concentración de peso de polímero activo de aproximadamente 1,2% a 1 Pa de resistencia al corte se redujo a 106 Pa.s. En segundo lugar, al aumentar la resistencia al corte a 5 Pa, la medida de la viscosidad compleja permaneció sin cambios prácticamente (105,5 Pa.s). De manera similar, cuando se incorporó 15% de monómero SH (v.g., como en el polímero AI, ejemplo 1), la viscosidad compleja medida a una concentración de peso de polímero activo de aproximadamente 1,2%, a 1 Pa de resistencia al corte fue 46,5 Pa.s. mientras que a 5 Pa de resistencia al corte la viscosidad compleja medida fue 36 Pa.s.

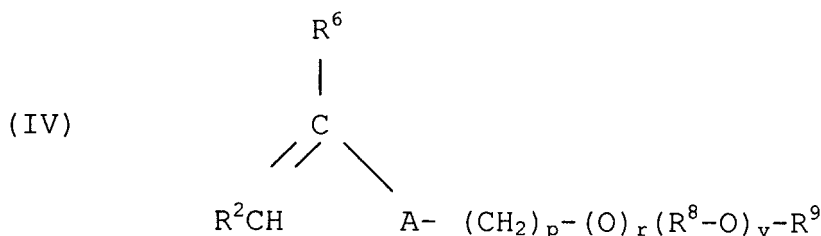
Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones adjuntas, los términos “monómero semihidrófobo” y “monómeros SH” se refieren a compuestos que tienen dos porciones: (i) un grupo final etilénicamente insaturado para la polimerización con los otros monómeros de la mezcla de reacción, y (ii) una porción de polioxialquileo para atenuar las asociaciones entre los grupos hidrófobos del polímero y los grupos hidrófobos de otros materiales en la composición que contiene el polímero. Un monómero semihidrófobo es similar al monómero asociativo, pero tiene sustancialmente una porción del grupo final no hidrófoba.

La porción del grupo final insaturado (i) que suministra el grupo final etilénicamente insaturado vinilo u otro para la polimerización de adición se deriva preferiblemente de un ácido mono- o di-carboxílico α,β -etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo, preferiblemente, un ácido mono- o di-carboxílico de C₃ o C₄, o el anhídrido del mismo. Alternativamente, la porción del grupo final (i) puede derivarse de un éter alilo, un éter vinilo o un monómero de uretano no iónico.

La porción del grupo final insaturado polimerizable (i) puede derivarse también de un grupo de ácido graso insaturado de C₈-C₃₀ que contiene al menos un grupo carboxi-funcional libre. Este grupo de C₈-C₃₀ forma parte de la porción del grupo final insaturado (i) y es diferente de los grupos hidrófobos pendientes de los monómeros asociativos, que están separados específicamente del grupo final insaturado del monómero asociativo por una porción “espaciadora” hidrófila.

La porción polioxialquileo (ii) comprende específicamente un segmento de polioxialquileo de cadena larga, que es similar sustancialmente a la porción hidrófila de los monómeros asociativos. Entre las porciones polioxialquileo (ii) preferibles se incluyen unidades polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno que comprenden de 2 a 250, preferiblemente de 10 a 100 unidades de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o secuencias aleatorias o no aleatorias de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

Entre los monómeros SH preferibles se incluyen aquellos que tienen cualquiera de las fórmulas (IV) ó (V):



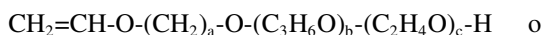
en las que, en cada una de las fórmulas (IV) y (V):

cada R⁶ es independientemente H, alquilo de C₁- C₃₀, -C(O)OH, o C(O)OR⁷; R⁷ es alquilo de C₁- C₃₀, A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O, CH₂O-, -NHC(O)NH-, C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)- Ar es un arilo divalente; E es H o metilo, z es 0 ó 1; p es un entero en el intervalo de 0 a 30;

ES 2 307 903 T3

y r es 0 ó 1; siempre que cuando p sea 0, r sea 0, y cuando p se encuentre en el intervalo de 1 a 30, r sea 1; $(R^8-O)_v$ es un polioxialquileo que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileo de C_2-C_4 , siendo R^8 C_2H_4 , C_3H_6 , o una mezcla de ellos, y v es un entero en el intervalo de 5 a 250, preferiblemente de 5 a 100, más preferiblemente de 10 a 80, siendo sobre todo preferible de 15 a 60; R^9 es H o un alquilo de C_1-C_4 , y D es un alquilo insaturado de C_8-C_{30} o un alquilo insaturado de C_8-C_{30} sustituido con carboxi.

Entre los monómeros semihidrófobos particularmente preferibles se incluyen monómeros que tienen las siguientes fórmulas químicas:



en la que a, es preferiblemente 2, 3, ó 4; b es preferiblemente un entero en el intervalo de 1 a 10, más preferiblemente 2 a 8, siendo sobre todo preferible de 3 a 7; c es preferiblemente un entero en el intervalo de 5 a 50, más preferiblemente de 8 a 40, siendo sobre todo preferible de 10 a 30; d es preferiblemente un entero en el intervalo de 1 a 10, más preferiblemente de 2 a 8, siendo sobre todo preferible de 3 a 7; y e es preferiblemente un entero en el intervalo de 5 a 50, más preferiblemente de 8 a 40.

Entre los ejemplos de monómeros SH preferibles se incluyen emulsionantes polimerizables que se distribuyen en el comercio con las marcas EMULSOGEN[®] R109, R208, R307, RAL109, RAL208, y RAL307 distribuidos por Clariant Corporation; BX-AA-E5P5 distribuido por Bimax, Inc., Y MAXEMUL[®] 5010 y 5011 distribuido por Uniqema; y combinaciones de ellos. Entre los monómeros SH que se prefieren de manera particular se incluyen EMULSOGEN[®] R109, R208 y R307, BX-AA-E5P5, Mamemul[®] 5010 Y 5011 y combinaciones de ellos.

De acuerdo con los fabricantes: EMULSOGEN[®] R109 es un éter 1,4-butanodiol vinílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CH-O-(CH_2)_4-O-(C_3H_6O)_4-(C_2H_4O)_{10}-H$; EMULSOGEN[®] R208 es un éter 1,4-butanodiol vinílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CH-O-(CH_2)_4-O-(C_3H_6O)_4-(C_2H_4O)_{20}-H$; EMULSOGEN[®] R307 es un éter 1,4-butanodiol vinílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CH-O-(CH_2)_4-O-(C_3H_6O)_4-(C_2H_4O)_{30}-H$; EMULSOGEN[®] RAL109 es un éter alílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_{10}-H$; EMULSOGEN[®] RAL208 es un éter alílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_{20}-H$; EMULSOGEN[®] RAL307 es un éter alílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CHCH_2O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_{30}-H$; MAXEMUL[®] 5010 es un hidrófobo de alqueno de $C_{12}-C_{15}$ carboxi funcional, etoxilado con aproximadamente 24 unidades de óxido de etileno; MAXEMUL[®] 5011 es un hidrófobo de alqueno de $C_{12}-C_{15}$ carboxi funcional, etoxilado con aproximadamente 34 unidades de óxido de etileno; y BAX-AA-E5P5 es un éter alílico etoxilado/propoxilado aleatorio que tiene la fórmula empírica $CH_2=CHCH_2O(C_3H_6O)_5(C_2H_4O)_5H$.

La cantidad de monómeros semihidrófilos utilizados en la preparación de los monómeros de la presente invención puede variar dentro de un amplio intervalo y depende, entre otras cosas, de las propiedades estéticas y reológicas que se deseen en el monómero. Cuando se utiliza, la mezcla de reacción de monómeros contiene preferiblemente uno o más monómeros semihidrófobos en cantidades comprendidas en el intervalo de 0,1 a 25 por ciento en peso en función del peso total de la mezcla de monómeros, más preferiblemente de 0,5 a 20 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 1 a 15 por ciento en peso.

Monómero de reticulación

Los ASAP pueden prepararse opcionalmente a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros de reticulación para introducir ramificación y controlar el peso molecular. Los agentes de reticulación poliinsaturados adecuados son muy conocidos en la técnica. Se pueden utilizar también compuestos mono-insaturados que llevan un grupo reactivo que es capaz de hacer que se reticule un copolímero formado antes, durante o después de que haya tenido lugar la polimerización. Otros monómeros de reticulación útiles incluyen monómeros polifuncionales que contienen varios grupos reactivos, como por ejemplo grupos epóxido, grupos isocianato y grupos silano hidrolizables. Se pueden utilizar diversos compuestos poliinsaturados para generar una red tridimensional reticulada parcial o sustancialmente.

Entre los ejemplos de componentes de monómero de reticulación poliinsaturados adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, monómeros aromáticos poliinsaturados, como divinil benceno, divinil naftaleno y trivinil benceno, monómeros alicíclicos poliinsaturados como 1,2,4-trivinil ciclohexano; ésteres di-funcionales de ácido ftálico, como ftalato de dialilo; monómeros alifáticos poliinsaturados como dienos, trienos y tetraenos, incluyendo isopreno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrieno, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno y similares.

Otros monómeros de reticulación poliinsaturados adecuados incluyen éteres de polialqueno, como trialil pentaeritritol, dialil pentaeritritol, dialil sacarosa, octaalil sacarosa y éter trimetilolpropano dialílico, ésteres poliinsaturados de polialcoholes o poliácidos, como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de tetrametileno, acrilato de alilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilato de polietilen glicol, alquilen bisacrilamidas, como metilen bisacrilamida, propilen

bisacrilamida, y similares; derivados hidroxí y carboxi de metilen-bis-acrilamida, como N,N'-bismetilol metilen bisacrilamida; di(met)acrilatos de polietilen glicol, como di(met)acrilato de etilen glicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, y di(met)acrilato de trietilenglicol, silanos poliinsaturados como dimetil divinil silano, metil trivinil silano, alildimetilvinilsilano, dialildimetilsilano y tetravinil silano; estananos poliinsaturados como tetra alil estaño, dialil dimetil estaño y similares.

Los compuestos monoinsaturados útiles que llevan un grupo reactivo incluyen N-metilolacrilamida; N-alcoxi(met)acrilamida, siendo el grupo alcoxi un grupo alcoxi de C₁-C₁₈; y silanos hidrolizables insaturados, como trietoxivinil silano, tri-isopropoxivinilsilano, metacrilato de 3-trietoxisililpropilo y similares.

Entre los monómeros de reticulación polifuncionales que contienen grupos reactivos múltiples útiles se incluyen, sin limitarse sólo a ellos silanos hidrolizables, como etiltritoxisilano y etiltrimetoxisilano, silanos hidrolizables sustituidos con epoxi, como 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltritoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; poliisocianatos, como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohehexano, 1,4-fenilendiisocianato y 4,4'-oxibis(fenilisocianato), epóxidos insaturados como metacrilato de glicidilo y éter alil glicidílico; poliepóxidos como éter diglicidílico, 1,2,5,6-diepoxihexano y éter etilenglicoldiglicidílico, y similares.

Son particularmente útiles los agentes de reticulación poliinsaturados derivados de polialcoholes etoxilados, como dioles, trioles y bis-fenoles, etoxilados con 2 a 100 moles de óxido de etileno por mol de grupo funcional hidroxilo y rematados en el extremo con un grupo insaturado polimerizable como éter vinílico, éter alílico, éster de acrilato, éster de metacrilato y similares. Entre los ejemplos de dichos agentes de reticulación se incluyen dimetacrilato etoxilado de bisfenol A; dimetacrilato etoxilado de bisfenol F; trimetacrilato etoxilado de trimetilol propano, y similares. Otros agentes de reticulación etoxilados útiles en los polímeros ASAP de la presente invención incluyen los agentes de reticulación derivados de polialcohol etoxilados que se describen en U.S.-A- 6.140.435 para Zanotti-Russo.

Los ejemplos de agentes de reticulación particularmente preferibles son ésteres de polialcoholes de acrilato y metacrilato que tienen al menos dos grupos éster de acrilato o metacrilato, como triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), dimetacrilato de trimetilol propano, dimetacrilato de polietilen glicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (30) (EOBDMA), y similares.

Cuando se utilizan los monómeros de reticulación están presentes en la mezcla de reacción de monómeros, preferiblemente, en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,01 a 2 por ciento en peso, en función del peso total de la mezcla de monómeros, más preferiblemente de 0,05 a 1,5 por ciento en peso, siendo sobre todo preferible de 0,1 a 1 por ciento en peso de la mezcla de monómeros.

Agente de transferencia de cadena

Los ASAP de la presente invención se pueden preparar opcionalmente a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más agentes de transferencia de cadena, que son muy conocidos en la técnica de polímeros.

Los agentes de transferencia de cadena adecuados para su uso en la invención, sin limitarse sólo a ellos, se seleccionan entre diversos compuestos que contienen tio y disulfuro, como por ejemplo alquil mercaptanos de C₁-C₁₈, ácidos mercaptocarboxílicos, ésteres mercaptocarboxílicos, tioésteres, disulfuros de alquilo de C₁-C₁₈, arildisulfuros, tioles polifuncionales; y similares; fosfitos e hipofosfitos; compuestos de haloalquilo, como tetracloruro de carbono, bromo triclorometano y similares; y agentes de transferencia de cadena insaturados, como alfa-metilestireno.

Entre los tioles polifuncionales se incluyen tioles trifuncionales como trimetilolpropano-tris-(3-mercaptopropionato), tioles tetrafuncionales como pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetra-(tioglicolato) y pentaeritritol-tetra-(tiolactato); tioles hexafuncionales como dipentaeritritol-hexa-(tioglicolato) y similares.

Alternativamente, el agente de transferencia de cadena puede ser cualquier agente de transferencia de cadena catalítico que reduzca el peso molecular de los polímeros de adición durante la polimerización de radicales libres de monómeros de vinilo. Entre los ejemplos de agentes de transferencia de cadena catalíticos, se incluyen por ejemplo complejos de cobalto (v.g., quelatos de cobalto(II)). Los agentes de transferencia de cadena catalíticos pueden utilizarse frecuentemente en concentraciones relativamente bajas en relación con los CTAs a base de tiol.

Entre los ejemplos de agentes de transferencia de cadena preferible se incluyen octil mercaptano, n-dodecil mercaptano (DDM), t-dodecil mercaptano, hexadecil mercaptano, octadecil mercaptano (ODM), 3-mercaptopropionato de isoocitilo (IMP), 3-mercaptopropionato de butilo, ácido 3-mercaptopropiónico, tioglicolato de butilo, tioglicolato de isoocitilo, tioglicolato de dodecilo y similares. Los agentes de transferencia de cadena se pueden añadir a una mezcla de reacción de monómeros, preferiblemente, en cantidades de hasta 10 por ciento en peso de mezcla de monómeros polimerizable, en función del peso total de la mezcla de monómeros.

Los ASAP de la invención se pueden preparar a través de técnicas de polimerización convencionales, como por ejemplo polimerización en emulsión, tal como se conoce en la técnica de polímeros. Típicamente, el proceso de polimerización se lleva a cabo a una temperatura de reacción dentro del intervalo de 30 a 95°C, aunque se pueden utilizar temperaturas más altas o más bajas. Para facilitar la emulsificación de la mezcla de monómeros, se puede llevar a cabo la polimerización en emulsión en presencia de agentes tensioactivos aniónicos, como por ejemplo sulfatos de

alcohol graso o sulfonatos de alquilo, agentes tensioactivos no iónicos, como etoxilatos de alcohol lineales y ramificados, agentes tensioactivos anfóteros y mezclas de ellos. La mezcla de reacción de polimerización en emulsión incluye también uno o más iniciadores de radicales libres, preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 3 por ciento en peso en función del peso total de monómeros. La polimerización se puede llevar a cabo en un medio acuoso o un medio de alcohol acuoso a un pH bajo, es decir, preferiblemente más de 4,5 de pH.

Entre los agentes tensioactivos aniónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión se incluyen los conocidos en la técnica de polímeros, incluyendo lauril sulfato sódico, dodecil benceno sulfonato sódico, lauret-3-sulfosuccinato disódico, dioctil sulfosuccinato sódico, naftalen sulfonato de di-se-butilo sódico, éter dodecil difenil sulfonato disódico, sulfosuccinato de n-octadecilo disódico, ésteres de fosfato o etoxilatos de alcohol ramificados, y similares.

Entre los ejemplos de iniciadores de radicales libres se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, compuestos de persulfato inorgánicos hidrosolubles como persulfato de amonio, persulfato potásico, y persulfato sódico; peróxidos como peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de acetilo, y peróxido de laurilo; hidroperóxidos orgánicos como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; perácidos orgánicos como ácido peracético y ácido perbenzoico (opcionalmente activados con agentes de reducción, como bisulfito sódico o ácido ascórbico) y agentes productores de radicales libres óleo solubles, como 2,2'-azobisisobutironitrilo, y similares. Entre los iniciadores de polimerización de radicales libres particularmente adecuados se incluyen iniciadores de polimerización azo hidrosolubles como compuestos 2,2'-azobis(terc-alquilo) que tienen un sustituyente de hidrosolubilización en el grupo alquilo. Entre los catalizadores de polimerización azo preferibles se incluyen iniciadores de polimerización de radicales libres VAZO® 44 distribuidos en el comercio por DuPont, como VAZO® 44 (2,2'-azobis(2-(4,5-dihidroimidazolil)propano), VAZO® 56 (2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) dihidrocloruro) y VAZO® 68 (4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico).

Opcionalmente, se pueden incluir en el sistema de polimerización otros aditivos de polimerización en emulsión, que son muy conocidos dentro de la técnica de polimerización e emulsión, como agentes de tamponado, agentes quelantes, electrolitos inorgánicos, agentes de terminación de cadena y agentes de ajuste del pH.

A continuación, se expone un procedimiento de polimerización en emulsión general preferible para la preparación de polímeros asociados solubles en álcali o hinchables en álcali de la presente invención:

Se prepara una emulsión de monómeros en un primer reactor equipado con una entrada de nitrógeno y un mecanismo de agitación, combinando una cantidad deseada de cada uno de los monómeros en agua que contiene una cantidad emulsionante de un agente tensioactivo aniónico, bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación de mezclado. Se introducen en un segundo reactor equipado con un mecanismo de agitación, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación, una cantidad deseada de agua y agente tensioactivo aniónico adicional, si se desea, bajo una atmósfera de nitrógeno, y se calienta el contenido del segundo reactor con agitación de mezclado. Una vez que el contenido del segundo reactor alcanza una temperatura en el intervalo de 65-98°C, se inyecta un iniciador de radicales libres en la solución de tensioactivo acuosa así formada en el segundo reactor, y a continuación, se bombea gradualmente la emulsión de monómeros desde el primer reactor al segundo reactor durante un período comprendido típicamente entre aproximadamente una y aproximadamente 4 horas a una temperatura de reacción controlada en el intervalo de 65-95°C. Una vez completada la adición de monómeros, se puede añadir una cantidad adicional de iniciador de radicales libres al segundo reactor, si se desea, y típicamente se mantiene la mezcla de reacción resultante a una temperatura de 75 a 95°C durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización. A continuación, se puede enfriar la emulsión de polímeros resultante y descargar del reactor.

Las personas especializadas en la técnica de polímeros podrán reconocer que las cantidades de cada componente de monómero se pueden ajustar para obtener polímeros con la relación de monómeros que se desee. Asimismo, si se desea, se pueden utilizar proporciones mayores o menores de agua. Se pueden incluir también disolventes miscibles en agua, como alcoholes, y otros aditivos de polimerización, tal como se ha descrito antes, en la mezcla de reacción. Se pueden añadir también agentes tensioactivos no iónicos, como etoxilados de alcohol lineales o ramificados, tal como se conoce en la técnica de polimerización en emulsión.

Las emulsiones de polímero producto pueden prepararse para que contengan preferiblemente 1 por ciento a 60 por ciento en total de sólidos de polímero, más preferiblemente de 10 a 50 por ciento en total de sólidos de polímeros, más preferiblemente de 15 a 45 por ciento en peso del total de sólidos de polímero (TS) en función del peso del polímero.

Antes de la neutralización, las emulsiones de polímero, tal como se producen, tienen un pH típicamente dentro del intervalo de 2 y no más de 5,5, una viscosidad de Brookfield de no más de 100 miliPascales-segundo (m-Pa.s) a la temperatura ambiente (huso # 2.20 rpm) y una temperatura de transición vítrea (Tg) de no más de 150°C tal como se determina por el método C que se explica a continuación.

Opcionalmente, las emulsiones de polímero producidas pueden procesarse además ajustando el pH a un valor comprendido preferiblemente en el intervalo de 3 a 7,5 o más, si se desea un pH alcalino, con materiales alcalinos, preferiblemente hidróxidos de metal alcalino, bases orgánicas y similares. Las emulsiones de polímero se hinchan típicamente a una viscosidad por encima de 100 mPa.s y forman soluciones viscosas o geles a un pH neutro a alcalino, y generalmente los polímeros son sustancialmente estables a dichos valores de pH, incluso a valores de pH por encima de 12. Las emulsiones de polímero se pueden diluir con agua o un disolvente o concentrarse por evaporación de una

porción del agua. Alternativamente, se puede deshidratar sustancialmente la emulsión de polímero obtenida en una forma en polvo o cristalina utilizando un equipo conocido dentro de la especialidad, como por ejemplo, una secadora por aspersión, una secadora de tambor o una liofilizadora.

5 Los ASAP de la invención se pueden preparar por polimerización en emulsión y utilizarse por incorporación de diversos aditivos conocidos y adyuvantes convencionales, así como disolventes distintos a agua, en el producto de emulsión ASAP, según sea necesario para conseguir la forma pretendida para el uso de la composición final sin alterar o afectar de forma negativa el comportamiento o las propiedades de los ASAP. Alternativamente, los ASAP
10 pueden incorporarse como ingrediente en una formulación, preferiblemente en forma líquida empleando un equipo de mezclado.

Los ASAP de la invención pueden emplearse como formador de película. Cuando la temperatura de transición vítrea (T_g) de un formador de película ASAP seleccionado está sustancialmente por encima de la temperatura ambiente, la T_g del formador de película ASAP puede ajustarse para conseguir la T_g que se desee incluyendo aditivos
15 en la formulación, como agentes de coalescencia, plastificantes y mezclas de ellos. Dichos aditivos pueden ayudar a la formación de película reduciendo la T_g de los ASAP a la temperatura ambiente o la temperatura deseada.

Los ASAP de la invención se pueden utilizar por ejemplo, sin limitarse sólo a ellos, como modificadores de reología, agente de suspensión, formador de película, espesante, estabilizante, emulsionante, solubilizante, y similares, en
20 composiciones formuladas para productos de higiene personal, productos para cuidados sanitarios tópicos, productos de limpieza doméstica, productos institucionales e industriales (I&I) y procesos industriales. Los productos mencionados pueden contener típicamente diversos aditivos y adyuvantes convencionales conocidos dentro de la técnica, entre los que se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, agentes para ajustar el pH acidulantes o alcalinizantes y agentes de tamponado; fijadores y formadores de película, como gomas, reinas, polímeros de origen sintético o natural y similares;
25 modificadores de la reología auxiliares, como espesantes o gelificantes poliméricos para aumentar la viscosidad, aditivos como emulsionantes, estabilizantes de emulsión, ceras, dispersantes y similares, y agentes para controlar la viscosidad, como disolventes, electrolitos y similares; agentes acondicionadores de la piel y el cabello como agentes antiestáticos, aceites sintéticos, aceites vegetales o animales, aceites de silicona, sales de amonio cuaternizado monoméricas o poliméricas, emolientes, humectantes, lubricantes, agentes de pantalla solar y similares; agentes para alisar
30 o para ondular el cabello químicos; tintes del cabello, como pigmentos y tintes para el teñido del cabello temporal, semipermanente o permanente; agentes tensioactivos como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos anfóteros y zwitteriónicos; agentes de modificación de película de polímero, como plastificantes, humectantes, agentes de pegajosidad, agente para eliminar la pegajosidad, agentes de humectación y similares, agentes de acabado del producto, como agentes quelantes, opacificantes, agentes de perlado, conservantes, fragancias, solubilizantes, colorantes
35 como pigmentos y tintes, agentes de absorción de UV, y similares; propelentes (miscibles en agua y no miscibles en agua), como hidrocarburos fluorados, hidrocarburos volátiles líquidos, gases comprimidos y similares; y mezclas de ellos.

En un modo de realización preferible, una formulación de gel acuosa que comprende un ASAP según la presente invención también incluye alcohol monohidroxílico de C_1 - C_8 como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, hexanol, alcohol bencílico y similares, un polialcohol de C_3 - C_8 como etilen glicol, propilen glicol, glicerina, hexilen glicol, butilen glicol, inositol, sorbitol y similares. La cantidad de ASAP empleada no está limitada, siempre que el propósito y las propiedades de las composiciones que contienen los ASAP realicen la función pretendida. Una cantidad útil de porcentaje en peso activo de ASAP puede estar comprendida en el intervalo de 0,01% a 25%, preferiblemente, entre
45 0,05% y 20%, más preferiblemente entre 0,1% y 15%.

En un modo de realización de ASAP hinchable en álcali preferible, una concentración de aproximadamente 1% en peso activo de ASAP en agua desionizada, en su forma aniónica o neutralizada, a un pH en el intervalo de 3 a 9, puede proporcionar una viscosidad de Brookfield comprendida entre 100 mPa.s y 100.000 mPa.s o más (Brookfield
50 RVT, 20 rpm, a 25°C temperatura ambiente). En un modo de realización de ASAP soluble en álcali preferible, una concentración de aproximadamente 5% en peso activo de ASAP en agua desionizada o en un medio hidroalcohólico, en su forma neutralizada a un pH en el intervalo de 5,5 a 8,5 proporciona una viscosidad de Brookfield preferiblemente no superior a 1000 mPa.s.

55 Si bien los ASAP reducen al mínimo o eliminan la necesidad de añadir espesantes, los ASAP se pueden utilizar en combinación con espesantes poliméricos convencionales, como gomas naturales, resinas, polisacáridos, espesantes poliméricos sintéticos y similares, cuyo uso está extendido dentro de la técnica. Se sabe que la viscosidad obtenida con polímeros aniónicos, como por ejemplo polímero de carbómero hinchable en álcali, empleado comúnmente como espesante o como vehículo de fármaco en medicamentos, puede verse afectada negativamente por la presencia de
60 polímero aniónico. Sorprendentemente, se ha observado que los ASAP eran compatibles tanto con el polímero de carbómero tradicional como con el polímero carbómero modificado hidrofóticamente y que la viscosidad producida con dichas combinaciones era inesperadamente más alta que la suma de las viscosidades del ASAP hinchable en álcali y el polímero de carbómero por sí mismo a las mismas concentraciones. Esto permite de forma beneficiosa utilizar ASAP hinchables en álcali en formulaciones que contienen polímero de carbono o polímero de carbómero modificado
65 hidrofóticamente, si se desea, para mejorar más aún las propiedades estéticas y reológicas de la formulación.

Los aditivos concentrados, ingredientes adyuvantes, productos o materiales adyuvantes que pueden emplearse con los polímeros de la invención se denominan en el presente documento con la nomenclatura internacional conocida

comúnmente como los nombres INCI que se dan en el *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, volúmenes 1 y 2, sexta edición (1995), o *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, volúmenes 1-3, séptima edición (1997), publicados ambos por Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington D.C. (en adelante se hace referencia a ellos como Diccionario INCI), o sus nombres químicos utilizados comúnmente. Los numerosos proveedores comerciales de materiales que se pueden emplear, enumerados con el nombre INCI, el nombre comercial o ambos, se pueden encontrar en el Diccionario INCI y en numerosas publicaciones comerciales, incluyendo, sin limitarse sólo a ellos *2001 McCutcheon's Directories*, volumen 1: Emulsifiers & Detergents and Volume 2: Functional Materials, publicado por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co. Glen Rock, NJ (2001); y *2001 Cosmetic Bench Reference* edición de *COSMETICS & TOILETRIES*® 115 (13), publicado por Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL (2001); las descripciones relevantes del Diccionario INCI.

Las composiciones para la higiene personal y el cuidado sanitario tópico pueden comprender cualquier formulación farmacéutica tópica, artículos de tocador y cosméticos que requiera una modificación reológica o espesamiento, conocidos dentro de la bibliografía de cosmética y farmacéutica. Entre las formulaciones de higiene personal típicas que pueden incluir ASAP como modificador de la reología se incluyen, sin limitarse sólo a ellas champúes, productos para alisar y rizar el cabello químicos y no químicos, productos para mantener el estilo del cabello, lociones y cremas de emulsión para las uñas, las manos, los pies, la cara, el cuero cabelludo y el cuerpo, tintes para el cabello, maquillaje para la cara y el cuerpo, productos para el cuidado de las uñas, astringentes, desodorantes, antitranspirantes, depilatorios, cremas y lociones protectores de la piel, como pantallas solares, cremas limpiadoras de la piel y el cuerpo, acondicionadores de la piel, tonificantes de la piel, composiciones reafirmantes de la piel, jabones líquidos, pastillas de jabón, productos para el baño, productos para el afeitado y similares. Las composiciones formuladas para el cuidado sanitario tópico que se aplican sobre la piel y las membranas de la mucosa para la limpieza o para dar suavidad, se componen con muchos de los mismos ingredientes cosméticos fisiológicamente tolerables e ingredientes químicamente inertes empleados en los productos para la higiene personal en las mismas formas de producto, difiriendo principalmente en el grado de pureza de los ingredientes y por la presencia de medicamentos activos tópicamente. Por ejemplo, los productos para el cuidado sanitario tópicos incluyen productos higiénicos orales, como pastas dentífricas, suspensiones orales y productos para el cuidado de la boca, que se pueden clasificar como productos farmacéuticos o productos sin receta médica, e incluyen farmacocosméticos, que contienen ingredientes fitofarmacéuticos o nutracéuticos.

Las composiciones para la higiene personal y el cuidado sanitario tópico pueden presentarse, sin limitarse sólo a ellas, en forma de líquidos, como colutorios, geles, pulverizadores, emulsiones, como lociones y cremas, champúes, ungüentos, espumas, pomadas, tabletas, barras, como por ejemplo productos para el cuidado de los labios, maquillaje y supositorios, y productos similares, que se aplican sobre la piel y el cabello y permanecen en contacto con ellos hasta que se eliminan por enjuagado con agua y lavado con champú o jabón. Los geles pueden ser blandos, rígidos o exprimibles. Las emulsiones pueden ser aceite-en-agua, agua-en-aceite o multifase. Los pulverizadores pueden consistir en aerosoles no presurizados derivados de pulverizadores accionados con el dedo bombeados manualmente o pueden ser aerosoles presurizados. Los ASAP se pueden formular en una composición de aerosol, como por ejemplo en una formulación de pulverizador, crema o de formación de espuma, requiriéndose un propelente químico o gaseoso. Los propelentes tolerables fisiológicamente y respetuosos con el entorno, como gases comprimidos, hidrocarburos fluorados e hidrocarburos volátiles líquidos, y las cantidades y combinaciones adecuadas que se utilicen son muy conocidos dentro de la especialidad y la bibliografía de cosmética y farmacéutica.

En el Diccionario INCI, por ejemplo, de manera general y en el volumen 2, sección 4 de la séptima edición, en particular, se ofrece un extenso listado de los ingredientes cosméticos y de higiene personal, así como sus funciones. Las personas especializadas en la técnica de la formulación de productos para la higiene personal y el cuidado sanitario reconocerán que algunos de los ingredientes son multifuncionales y, por lo tanto, pueden servir a más de un propósito en la formulación. Por consiguiente, la cantidad de polímero ASAP empleada como componente de producto de higiene personal y cuidado sanitario no está limitada, siempre y cuando las propiedades y el propósito de la composición formulada realice la función pretendida.

Los productos para la limpieza doméstica y los productos de limpieza I&I típicos que pueden contener ASAP como modificador de la reología, incluyen sin limitarse sólo a ellos, productos de limpieza superficial para las encimeras de cocina y baños, superficies de baldosas, y utilidades incluyendo los aparatos que se emplean y están localizados en ellos, productos de limpieza para baños, incluyendo geles para limpiar la taza del baño, productos de limpieza del suelo, productos para limpiar las paredes, abrillantadores, geles para refrescar el aire, detergentes, tratamientos y lavavajillas y productos para lavadoras, como suavizantes, quitamanchas, tratamientos de telas y similares.

Los ASAP son útiles para su uso como modificadores de la reología en procesos y aplicaciones industriales. Por ejemplo, los ASAP se pueden emplear en tratamientos textiles como auxiliares para el tratamiento y el acabado de formulaciones de recubrimiento textil, impresión y acabado, tintas, productos de limpieza de metal, eliminadores de costra, decapantes de pintura y barnices, abrillantadores de muebles, cremas para zapatos, limpieza de coches o metales y similares.

Así pues, las composiciones que contienen los ASAP pueden presentarse en cualquier forma, incluyendo, sin limitarse sólo a ellas, un líquido, un gel, un pulverizador, una emulsión, un semisólido, como por ejemplo una pasta, un sólido, como por ejemplo una barra, una tableta o similar, siempre y cuando la composición sea útil para la función pretendida.

ES 2 307 903 T3

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar mejor la preparación y el uso de los modos de realización preferibles, pero no se pretende que sean limitativos.

5 Materiales y procedimientos

Los materiales están disponibles en el comercio generalmente de casas proveedoras de productos químicos conocidas entre las personas especializadas en este campo de la química, o según el proveedor indicado.

10 1. Abreviaturas de materiales y nombres comerciales

EA	Acrilato de etilo
WAM	Metacrilamidoetil-N-etilenurea (SIPOMER® WAM II, Rhodia, Inc.
15 MAA	Ácido metacrílico
MMA	Metacrilato de metilo
20 AA	Ácido acrílico
SSSA	Sal sódica de ácido estiren sulfónico
25 BEM25	Metacrilato de behenet-25
LEM23	Metacrilato de Lauret-23
CSEM25	Metacrilato de cetearet-25
30 HCOEM25	Metacrilato de aceite de ricino hidrogenado etoxilado (25)
HCOEM16	Metacrilato de aceite de ricino hidrogenado etoxilado (16)
35 TEM25	Metacrilato de tristirilfenol etoxilado (25)
CHEM24	Metacrilato de colet-24
CEM24	Metacrilato de Cetet-24
40 EOBDMA	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (30)
TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano
45 IMP	3-mercapto propionato de isooctilo
DDM	Dodecil mercaptano
ODM	Octadecil mercaptano
50 R307	Un éter vinílico de 1,4-butanodiol etoxilado/propoxilado aleatoriamente que tiene la fórmula $\text{CH}_2\text{-CH-O}(\text{CH}_2)_4\text{-O-(C}_3\text{H}_6\text{O)}_4\text{-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{30}\text{-H}$ (EMULSOGEN® R307, Clariant Corporation)
BX-AA	Un éter alílico etoxilado/propoxilado aleatorio con la fórmula empírica $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-(C}_3\text{H}_6\text{O)}_5\text{-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_5\text{-H}$ (BXAAE5P5, Bimax, Inc.)
55 M5010	Un Hidrófobo de alqueno de $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ carboxi funcional, etoxilado con aproximadamente 24 unidades de óxido de etileno (MAXEMUL® 5010, Uniqema)
60 MPEG35	Metacrilato metoxi etoxilado (35)
MPEG55	Metacrilato metoxi etoxilado (55)

65 2. Métodos

A. *Viscosidad* Se midió la viscosidad registrada de cada composición que contenía el polímero en mili-Pascales segundos (MPa.s), empleando un viscosímetro de huso rotatorio de Brookfield, (Brookfield, Modelo RVT) a aproxima-

ES 2 307 903 T3

damente 20 revoluciones por minuto (rpm), a una temperatura ambiente de 20-25°C (en adelante denominado viscosidad de Brookfield). Se midió la viscosidad en composiciones recién preparadas (denominada “viscosidad inicial”) y se volvió a medir tras dejar que la composición envejeciera durante al menos aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente (denominado “viscosidad 24 horas”). Cuando se muestra a continuación un solo valor de viscosidad, el valor de viscosidad es la viscosidad de 24 horas, a no ser que se indique de otro modo.

Una “viscosidad delgada” se refiere típicamente a un producto que se puede verter, que corre y que se puede pulverizar que tiene una viscosidad de hasta aproximadamente 1.000 mPa.s; una “viscosidad media” se refiere a un producto que tiene una viscosidad en un intervalo por encima de 1.000 a aproximadamente 3.000 mPa.s; una “viscosidad alta” se refiere a un producto que tiene una viscosidad en el intervalo de más de 3.000 a aproximadamente 10.000 mPa.s; y gel se refiere a un producto que tiene una viscosidad superior a 10.000 mPa.s a no ser que se indique de otro modo.

B. *Transparencia* Cuando se registra, la transparencia de la composición con contenido en polímero fue medida en % T (transmitancia) con un colorímetro Brinkmann PC 920 al menos aproximadamente 24 horas después de producir la composición. Se tomaron medidas de la transparencia contra agua desionizada (valoración de transparencia del 100%). Las composiciones que tenían una transparencia de aproximadamente 60% o más fueron sustancialmente transparentes; las composiciones que tenían una transparencia en el intervalo de aproximadamente 45 a 59% se consideraron sustancialmente translúcidas.

C. *Temperatura de transición vítrea*. Cuando se registra, la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero asociativo fue determinada colando una porción de la emulsión producto en un sustrato de película MYLAR® (tereftalato de polietileno) utilizando una barra de estirado de apertura de 10 mil, secando la película colada a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante aproximadamente 24 horas, y después midiendo la T_g a través de la conocida técnica de Calorimetría de Exploración Diferencial (DSC).

D. *Brillo*. Cuando se registró, se determinó el brillo de la película de polímero asociativo colando una película del producto de polímero sobre una cartulina de opacidad Leneta Form 2C (Leneta Co.) utilizando una barra de estirado de apertura de 10 mil, secando la película colada a aproximadamente 25°C (aproximadamente 77°F) durante aproximadamente 24 horas y después, midiendo con ayuda de instrumentos el brillo especular de la película secada a un ángulo de reflectancia de 20° a 60° de geometría empleando un medidor del brillo Micro-Tri-Gloss (Byk/Garner, Silver Spring, MD) utilizando el método de pruebas normal para el brillo especular, ASTM 523-89 (Reaprobado en 1994). Se asignó un valor de brillo especular de 100 unidades al patrón para cada geometría. Una lectura unitaria de valor de brillo especular de al menos aproximadamente 30 a un ángulo de 20° y al menos aproximadamente 80 a un ángulo de 60° fue juzgado como brillante y un valor de menos de 25 en cualquiera de estos ángulos fue juzgado como apagado.

E. *Turbiedad*. Cuando se registró, la turbiedad de una composición con contenido en polímero se determinó en unidades de turbiedad nefelométricas (NTU) empleando un medidor de la turbiedad con agua destilada (NTU = 0) según el patrón. Las composiciones que tenían un valor NTU de aproximadamente 90 o más fueron juzgadas como turbias.

F. *Resistencia a la humedad*. Porcentaje de retención de rizo Se midió la resistencia de un polímero a un alto grado de humedad (aproximadamente 90% de humedad relativa (RH)) según su capacidad para mantener el rizo moldeado en el cabello tras la absorción de agua desde la composición aplicada y desde la atmósfera circundante, empleando una técnica muy conocida que recibe el nombre comúnmente de retención del rizo con alto grado de humedad (HHCR). Las descripciones de la metodología de HHCR se pueden encontrar fácilmente en la bibliografía sobre cosmética. Ver por ejemplo cap. 30, *Harry's Cosmeticology*, 8ª ed. M. J. Rieger, Ph.D. (ed.) 666-667, Chemical Publishing Co., Inc., Nueva York, NY (2000) y Diaz y cols., *J. Soc. Cosmet. Chem.* 34, 205-212 (julio 1983), cuyas descripciones relevantes se pueden incorporar en el presente documento como referencia.

Se prepararon mechones de cabello humano sin tratar (virgen) caucasiano mezclado comercial empleando cabello europeo de color moreno o castaño natural suministrado por Interantional Hair Importers and Products Inc., Nueva York. Cada mechón de pelo (aproximadamente 3 gramos de peso) medía aproximadamente 18 cm (7 pulgadas) de longitud y fue fijado con cola al cuero en la porción final del cabelludo (raíz). Antes de su uso, se lavó previamente cada mechón de cabello por lavado con solución acuosa diluida de lauril sulfato sódico (10% SLS), seguido de un enjuagado a fondo con agua desionizada, a temperatura ambiente, y se secó con golpeteos con la toalla. Se midió la longitud extendida inicial del cabello (L_e). Se aplicaron aproximadamente 0,8 gramos de la composición que contenía el polímero que se iba a evaluar a los mechones de cabello y se distribuyeron uniformemente desde el cuero cabelludo hasta la punta. A continuación, se enroscaron los mechones de cabello tratados alrededor de un rulo que tenía un diámetro exterior de aproximadamente 3 cm y se secaron sobre el rulo durante toda la noche a temperatura ambiente de aproximadamente 21-23°C (aproximadamente 71-73°C). Después del secado, se sacó cuidadosamente el rulo dejando el cabello esculpido en un solo rizo, se midió la longitud inicial del rizo de cabello (L_r) y se colgaron verticalmente los mechones de cabello rizado en una cámara de humedad ajustada a una temperatura ambiente de aproximadamente 26-27°C y un alto grado de humedad ambiental de aproximadamente 90% HR.

Se determinó la resistencia a un alto grado de humedad, en función del porcentaje de retención del rizo (HHCR) midiendo la longitud del rizo de cabello cuando se relajó el rizo tras intervalos seleccionados (L_r) de exposición a

ES 2 307 903 T3

humedad. Se utilizó la siguiente ecuación para calcular el porcentaje de retención de rizo, en relación con la longitud del rizo inicial (L_i) y la longitud del cabello totalmente extendido, antes del rizado (L_e).

$$\% \text{ retención rizo} = \frac{L_e - L_t}{L_e - L_i} \times 100$$

Se midió periódicamente el cambio de longitud del rizo (caída, formación hélice) y se llevó un seguimiento durante un período comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 24 horas con una lectura final tomada al cabo de aproximadamente 24 horas. Una retención de aproximadamente 70% o más de rizo (HHCR) durante un período mínimo de aproximadamente 0,75 horas a aproximadamente 90% de HR es una marca convencional para una buena resistencia a alto grado de humedad, y un HHCR superior a 70% tras un período de al menos aproximadamente 3 horas se considera como bueno a excelente.

G. *Valoración de las propiedades subjetivas.* Se valoraron subjetivamente las propiedades táctiles, estéticas y mecánicas de cabello tratado con la composición con contenido en polímero, como por ejemplo el tacto, formación de copos, facilidad de peinado, memoria del rizo, como por ejemplo esponjosidad/rizado, electricidad estática. Se valoró el tacto según las características táctiles psicosensores del producto con contenido en polímero (pegajosidad, suavidad, y similares) al tiempo que se aplicaba con la mano sobre el cabello. La formación de copos del polímero en el cabello, cuando se dio, fue valorado examinando el cabello para detectar depósitos visibles (recubrimiento) en la superficie del cabello y peinando el cabello tratado y después inspeccionando las púas del cepillo para detectar los residuos visibles. La facilidad de peinado y la electricidad estática del cabello fueron valoradas subjetivamente durante el peinado al notar enredones, fibras que se levantaban y dificultad de peinar el cabello. La memoria de rizo fue valorada subjetivamente observando la esponjosidad del rizo del patrón de rizo de cabello (es decir, rizo completo, hélice abierta o espiral o pérdida del rizo) que quedaba en el cabello tras la exposición a un alto grado de humedad de aproximadamente 90% HR.

H. *Métodos para preparar polímeros asociativos.* A continuación se expone una preparación de procedimiento de polimerización en emulsión general de polímeros asociativos hinchables en álcali según la presente invención.

Se prepara una emulsión de monómero en un primer reactor equipado con una entrada de nitrógeno y un mecanismo de agitación, combinando la cantidad deseada de cada monómero en agua que contiene una cantidad emulsionante de un agente tensioactivo aniónico bajo una atmósfera de nitrógeno con agitación de mezclado. Se añaden a un segundo reactor equipado con agitador de mezclado, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación, la cantidad deseada de agua y agente tensioactivo aniónico adicional, si se desea, y se calienta el contenido bajo una atmósfera de nitrógeno con agitación de mezclado. Una vez que el segundo reactor alcanza una temperatura comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 80 a 90°C, se inyecta una cantidad deseada de un iniciador de radicales libres en la solución de tensioactivo en un segundo reactor, a continuación, se bombea gradualmente la emulsión de monómero desde el primer reactor en el segundo reactor durante un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 4 horas a una temperatura de reacción controlada en el intervalo de aproximadamente 80 a 90°C. Una vez completada la adición de monómero, se puede añadir una cantidad adicional de iniciador de radicales libres al segundo reactor, si se desea, y se mantiene la mezcla de reacción resultante a una temperatura de aproximadamente 90 a 95°C durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización, típicamente aproximadamente 90 minutos. A continuación, se puede enfriar la emulsión de polímero resultante y descargar desde el reactor.

I. *Métodos para preparar composiciones que contienen polímero.* Con fines ilustrativos, y sin implicar limitación, se emplearon emulsiones ASAP producto preparadas con arreglo al método general H anterior para preparar las composiciones de los siguientes ejemplos. A no ser que se indique de otra forma, se diluyeron las emulsiones ASAP producto con agua para obtener la concentración de polímero deseada o se añadieron a una formulación con los ingredientes solubles en agua en una cantidad suficiente para proporcionar la concentración de polímero deseada en la formulación acabada. Todas las referencias al % en peso del polímero se refieren al % de peso activo de polímero en función el peso total de la formulación. A no ser que se indique de otra forma, se preparan las formulaciones empleando las técnicas de formulación convencionales conocidas entre las personas especializadas en la técnica. Los polímeros de la invención son adecuados para su uso como modificadores de la reología, formadores de película, espesantes, agentes de suspensión, y similares, tal como lo ilustran los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Polímeros

Se preparó el polímero asociativo hinchable en álcali, identificado como polímero A en la tabla 2A, con arreglo al procedimiento general descrito como método H, tal como se describe en detalle a continuación.

Se preparó una mezcla de reacción de monómeros en un primer reactor, bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando una mezcladora con agitador que giraba a aproximadamente 500 rpm, combinando aproximadamente 117 partes en peso de ácido metacrílico, aproximadamente 172 partes en peso de acrilato de etilo, aproximadamente 25,5 partes en peso de BEM25, y aproximadamente 3,2 partes en peso de LEM23 en aproximadamente 92 partes en peso de

agua desionizada que contenía aproximadamente 10,6 partes en peso de lauril sulfato sódico acuoso al 30%. En un segundo reactor, equipado con un agitador de mezclado, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación, se añadieron aproximadamente 570 partes en peso de agua desionizada y aproximadamente 3,2 partes en peso de lauril sulfato sódico acuoso al 30%. Se calentó el contenido del segundo reactor con agitación de mezclado a una velocidad de rotación de aproximadamente 200 rpm bajo una atmósfera de nitrógeno. Una vez que el contenido del segundo reactor alcanzó una temperatura en el intervalo de aproximadamente 85-88°C, se inyectaron aproximadamente 6,3 partes de solución de persulfato amónico al 3,5% (un iniciador de radicales libres) en la solución de agente tensioactivo caliente así formada, en el segundo reactor. Se bombeó gradualmente la emulsión acuosa de la mezcla de monómeros desde el primer reactor al segundo reactor durante un período de aproximadamente 60 minutos a una temperatura de reacción controlada, en el intervalo de aproximadamente 85 a 88°C. Una vez completada la adición de la mezcla de monómeros, se añadieron aproximadamente 9,4 partes en peso de una solución de persulfato amónico al 0,7% a la mezcla de reacción del segundo reactor y se mantuvo la temperatura de la reacción a 90°C, durante una hora y media más para completar la polimerización. Se enfrió la emulsión ASAP resultante a temperatura ambiente, se descargó desde el reactor y se recogió.

Los polímeros HASE, CP-1 a CP-6 comparativos, tienen cada uno de ellos los componentes de monómero que se muestran en la tabla 1, ASAP hinchable en álcali según la invención, los polímeros B-M, N-Z y AA-AW, y los ASP solubles en álcali, polímeros BA-BL, que tienen cada uno de ellos los componentes de monómero que se indican respectivamente, en las tablas 2A, 2B, 2C y 2D, respectivamente, fueron preparados siguiendo el método general para la preparación del polímero A, anterior. Todos los monómeros enumerados para un polímero dado, fueron incluidos en la mezcla de reacción de monómeros del primer reactor y las cantidades de los monómeros fueron ajustados según fue necesario para conseguir los valores de porcentaje en peso de monómero que se indica en las tablas 1, 2A, 2B y 2C; todos los valores de % en las tablas fueron porcentajes en peso, en función del peso total de la mezcla de monómeros.

Todos los polímeros fueron preparados como soluciones acuosas que tenían un total de nivel de sólidos comprendido en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 45%. En la mayoría de los casos, se utilizó lauril sulfato sódico (SLS) como agente tensioactivo emulsionante para la reacción de polimerización. Por otra parte, se preparó con éxito el polímero AV con arreglo al procedimiento anterior utilizando una combinación de SLS y agente tensioactivo emulsionante no iónico es decir, Cetear-20 (nombre INCI para éter cetil/estearílico de polietoxileno (20)). En las preparaciones de los polímeros BH, BK y BL, se utilizaron los siguientes agentes tensioactivos en lugar de SLS, respectivamente: RHODAFAC® 610 (un éster de fosfato complejo de un etoxilato de alcohol ramificado, distribuido por Rhodia Inc., Crambury NJ), lauret-3-sulfosuccinato disódico y dioctil sulfosuccinato sódico.

TABLA 1

Composiciones de polímero HASE comparativos

Polímero N°	Monómero vinilo ácido (%)	Monómero vinílico no iónico (%)	Monómero(s) asociativo(s) (%)	Otros Monómero(s) (%)
CP-1	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (9)	EOBDMA (0, 3)
CP-2	MAA (37)	EA (53)	BEM25 (10)	
CP-3	MAA (37)	EA (59, 7)	BEM25 (3)	TMPTA (0, 3)
CP-4	MAA (37)	EA (53, 55)	BEM25 (8) CSEM25 (1)	EOBDMA (0, 3) IMP (0, 15)
CP-5	MAA (36)	EA (60, 9)	BEM25 (3)	TMPTA (0, 1)
CP-6	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (9)	Ftalato de dialilo (0, 3)

ES 2 307 903 T3

TABLA 2A

Composiciones de polímero de la invención

Polímero N°	Monómero vinilo ácido (%)	Monómero vinílico no iónico (%)	Monómero(s) asociativo(s) (%)	Monómero(s) opcional(es) (%)
A	MAA (37)	EA (54)	BEM25 (8) LEM23 (1)	
B	MAA (34) AA (2)	EA (55, 85) wam (3)	BEM25 (4) LEM23 (1)	TMPTA (0, 1); EOBDMA (0, 05)
C	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8) LEM23 (1)	EOBDMA (0, 3)
D	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8) HCOEM25 (1)	EOBDMA (0, 3)
E	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8) HCOEM25 (1)	EOBDMA (0, 3)
F	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8) LEM23 (1)	EOBDMA (0, 3)
G	MAA (37)	EA (53, 85)	BEM25 (8) LEM23 (1)	IMP (0, 15)
H	MAA (37)	EA (53, 55)	BEM25 (8) LEM23 (1)	EOBDMA (0, 3) IMP (0, 15)
I	MAA (37)	EA (53, 85)	BEM25 (8) LEM23 (1)	ODM (0, 15)
J	MAA (37)	EA (53, 55)	BEM25 (8) LEM23 (1)	ODM (0, 15) EOBDMA (0, 3)
K	MAA (37)	EA (57, 9)	BEM25 (4) LEM23 (1)	TMPTA (0, 1)
L	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (6) LEM23 (3)	EOBDMA (0, 3)
M	MAA (37)	EA (57, 7)	BEM25 (4) LEM23 (1)	TMPTA (0, 15) EOBDMA (0, 3)

ES 2 307 903 T3

TABLA 2B

Composiciones de polímero de la invención

Polim. N°	Monómero vinilo ácido (%)	Monómero vinílico no iónico (%)	Monómero(s) asociativo(s) (%)	Monómero(s) SH (%)	Monómero(s) opcional(es) (%)
N	MAA (37)	EA (59,7)	CHEM24 (1,5) ; CEM24 (1,5)		EOBDMA (0,3)
O	MAA (37)	EA (56,7)	BEM25 (3) ; CHEM24 (1,5) ; CEM24 (1,5)		EOBDMA (0,3)
P	MAA (37)	EA (59,9)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)		TMPTA (0,1)
Q	MAA (36)	EA (58,1)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)	R307 (2,8)	TMPTA (0,1)
R	MAA (35)	EA (58,9)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)	M5010 (3)	TMPTA (0,1)
S	MAA (35)	EA (56,9)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)	R307 (3) M5010 /2)	TMPTA (0,1)
T	MAA (37)	EA (42,8)	BEM25 (15) ; LEM23 (5)		TMPTA (0,05) ; EOBDMA (0,15)
U	MAA (37)	EA (57,8)	BEM25 (4) ; LEM23 (1)		TMPTA (0,2)
V	MAA (37)	EA (53,7)	BEM25 (3) ; LEM23 (6)		EOBDMA (0,3)
W	MAA (37)	EA (53,7)	BEM25 (4,5) ; LEM23 (4,5)		EOBDMA (0,3)
X	MAA (36)	EA (55,9)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)	BX-AA (5)	TMPTA (0,1)
Y	MAA (36)	EA (54,9)	BEM25 (3) ; LEM23 (1)	R307 (5)	TMPTA (0,1)
Z	MAA (36)	EA (55,9)	BEM25 (2) ; LEM23 (1)	R307 (5)	TMPTA (0,1)

ES 2 307 903 T3

TABLA 2C

Composiciones de polímero de la invención

Polim. N°	Monómero vinilo ácido (%)	Monómero vinílico no iónico (%)	Monómero(s) asociativo (%)	Monómero(s) SH (%)	Monómero(s) opcional(es) (%)
AA	MAA (37) SSSA (5)	EA (51)	BEM25 (6) LEM23 (1)		
AB	MAA (36)	EA (55, 2)	BEM25 (2, 5) CHEM24 (0, 5) CEM2 4 (0, 5)	R307 (5)	EOBDMA (0, 3)
AC	MAA (52) AA (2)	EA (42, 7)	BEM25 (2) LEM23 (1)		EOBDMA (0, 3)
AD	MAA (36)	EA (48, 7)	BEM25 (10) LEM23 (5)		EOBDMA (0, 3)
AE	MAA (37)	EA (59, 7)	BEM25 (2) LEM23 (1)		EOBDMA (0, 3)
AF	MAA (36)	EA (58, 4)	BEM25 (3)	R307 (2, 5)	TMPTA (0, 1)
AG	MAA (36)	EA (55, 9)	BEM25 (3)	R307 (5)	TMPTA (0, 1)
AH	MAA (36)	EA (53, 4)	BEM25 (3)	R307 (7, 5)	TMPTA (0, 1)
AI	MAA (36)	EA (45, 9)	BEM25 (3)	R307 (15)	TMPTA (0, 1)
AJ	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8)	MPEG35 (1)	EOBDMA (0, 3)
AK	MAA (37)	EA (53, 7)	BEM25 (8)	MPEG55 (1)	EOBDMA (0, 3)
AL	MAA (2, 5) AA (31)	EA (57, 5)	BEM25 (8)	MPEG55 (1)	
AM	MAA (36)	EA (57, 9)	BEM25 (2) CHEM24 (0, 5) CEM24 (0, 5)	R307 (3)	TMPTA (0, 1)
AN	MAA (35)	EA (56, 9)	BEM25 (4) LEM23 (1)	M5010 (3)	TMPTA (0, 1)
AO	MAA (36)	EA (52, 9) WAM (3)	BEM25 (4) LEM23 (1)	BX-AA (3)	TMPTA (0, 1)
AP	MAA (36)	EA (50, 9) WAM (3)	BEM25 (4) LEM23 (1)	BX-AA (5)	TMPTA (0, 1)
AQ	MAA (36)	EA (53, 85)	BEM25 (4) LEM23 (1)	BX-AA (5)	TMPTA (0, 15)
AR	MAA (37)	EA (48, 8)	CSEM25 (9)	BX-AA (5)	TMPTA (0, 2)

ES 2 307 903 T3

AS	MAA (36)	EA (54, 7)	BEM25 (8) LEM23 (1)		TMPTA (0, 3)
AT	MAA (37)	EA (51, 8)	CSEM25 (10)	BX-AA (1)	TMPTA (0, 2)
AU	MAA (37)	EA (51, 8)	CSEM25 (10)	R307 (1)	TMPTA (0, 2)
AV	MAA (37)	EA (52, 8)	CSEM25 (8)	BX-AA (2)	TMPTA (0, 2)
AW	MMA (47)	EA (46, 8)	CSEM25 (4)	BX-AA (2)	TMPTA (0, 2)

Polim. N°	Monómero vinilo ácido (%)	Monómero vinílico no iónico (%)	Monómero(s) asociativo (%)	Monómero(s) SH (%)	Monómero(s) opcional(es) (%)
BA	MAA (29)	EA (43, 2) MMA (19, 5)	BEM25 (2, 5) LEM23 (1)	R307 (2) M5010 (2)	DDM (0, 8)
BB	MAA (28, 64)	EA (44, 44) MMA (19, 26)	BEM25 (2, 47)	R307 (1, 975) M5010 (1, 975)	DDM (1, 24)
BC	MAA (28, 64)	EA (44, 44) MMA (19, 26)	LEM25 (2, 47)	R307 (1, 975) M5010 (1, 975)	DDM (1, 24)
BD	MAA (28, 64)	EA (44, 44) MMA (19, 26)	CSEM25 (2, 47)	R307 (1, 975) M5010 (1, 975)	DDM (1, 24)
BE	MAA (25)	EA (47, 74) MMA (19, 5)	BEM25 (2, 5)	R307 (2) M5010 (2)	DDM (1, 26)
BF	MAA (29)	EA (43, 74) MMA (19, 5)	LEM25 (2, 5)	R307 (2) M5010 (2)	DDM (1, 26)
BG	MAA (29)	EA (43, 74) MMA (19, 5)	CSEM25 (2, 5)	R307 (2) M5010 (2)	DDM (1, 26)
BH	MAA (24, 78)	EA (48, 56) MMA (19, 33)	BEM25 (2, 48)	R307 (1, 98) M5010 (1, 98)	DDM (0, 89)
BI	MAA (25)	EA (50, 74) MMA (19, 5)	BEM25 (2, 5)	M5010 (1)	DDM (1, 26)
BJ	MAA (25)	EA (50, 74) MMA (19, 5)	BEM25 (2, 5)	BX-AA (1)	DDM (1, 26)
BK	MAA (17, 5)	EA (52, 74) MMA (25)	BEM25 (2, 5)	BX-AA (1)	DDM (1, 26)
BL	MAA (25)	EA (50, 74) MMA (19, 5)	CSEM25 (2, 5)	BX-AA (1)	DDM (1, 26)

Una vez preparados los polímeros, se analizan las emulsiones de producto para determinar el pH, el porcentaje en sólidos total (TS) en función del contenido en polímero, y la viscosidad de Brookfield (huso #2, 20 rpm, temperatura ambiente). Adicionalmente, se determinan la temperatura de transición vítrea (Tg) de producto seleccionados a través del método C anterior. Las emulsiones de polímero producto, tal como se producen, tienen generalmente un pH de no más de aproximadamente 5,5, típicamente, en el intervalo de aproximadamente pH 2,5 a 4,5; el total de sólidos (TS) en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por ciento en peso; una viscosidad de Brookfield en el intervalo de aproximadamente 10 a no más de aproximadamente 100 mPa.s y una Tg en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 150°C. El pH de las emulsiones de polímero puede ajustarse con agentes ácidos o agentes alcalinos a un pH preferiblemente en el intervalo de 3 a 7,5, o hasta que la composición quede sustancialmente transparente o translúcida, según se desee. Cuando la transparencia no es un problema o cuando se desea un pH alcalino, el pH de la composición puede ajustarse a un pH alcalino de más de 12 y permanecer estable al álcali tal como se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos 2-8

Geles acuosos

Se prepararon geles acuosos diluyendo las emulsiones de polímero producto con agua para obtener la concentración de polímero activo deseada y después neutralizando la emulsión de polímero diluida con 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP, 95%) a un pH de aproximadamente 5,8 a aproximadamente 7,5, o hasta que la composición quedó sustancialmente transparente. El valor de % de transparencia fue obtenido a través del método B, se midió la viscosidad a través del método A. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

En estos ejemplos se ilustra la modificación de la reología y la transparencia conseguida en geles acuosos que contienen los polímeros de la invención. En los ejemplos comparativos 2 y 3, se ilustra la viscosidad y la transparencia de geles acuosos que contienen polímero comparativo CP-1 del ejemplo 1, un polímero en emulsión hinchable en álcali y modificado hidrofóbicamente reticulado (HASE) que tiene un monómero asociativo, en las cantidades que se muestran en la tabla 3. En los ejemplos 4 a 8 se ilustra el espesamiento y la transparencia de geles acuosos que contienen respectivamente uno de los siguientes ASAP reticulados de la invención del ejemplo 1, polímero C, D; E o F en la cantidad que se indique en la tabla 3, empleando cada uno de ellos un monómero asociativo (BEM25) que es el mismo monómero asociativo del polímero comparativo CP-1, y varios monómeros asociativos diferentes (es decir, un grupo alquilo lineal (LEM23), éster complejo (HCOEM25) o un grupo alquilo aril sustituido (TME25)).

TABLA 3

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Transp.	Viscos. mPa.s Inmed.	Viscos. mPa.s 24 h
2	CP-1	1	7,4	67,5	14.300	18.400
3	CP-1	1,2	7,3	67,1	21.750	36.800
4	C	1	6,6	68,0	14.100	30.600
5	C	1,2	6,6	68,3	28.900	51.400
6	D	1,2	6,5	81,5	28.600	32.980
7	E	1,2	6,8	65,1	32.200	57.400
8	F	1,2	6,5	69,5	29.200	56.400

Tal como se muestra en la tabla 3, cada una de las composiciones acuosas que contienen los polímeros de la invención, C-F, consiguieron una viscosidad de gel inicial sustancialmente similar o mayor a la del polímero HASE comparativo CP-1 a una concentración de polímero activo correspondiente de aproximadamente 1 y aproximadamente 1,2% en peso. Al cabo de 24 horas, la viscosidad de todos los geles de los polímeros C-F fue sustancialmente mayor que la de los geles del polímero HASE comparativo CP-1 a la concentración correspondiente. Por otra parte, los geles acuosos hechos con los polímeros de la invención C-F consiguieron una transparencia a un pH más bajo (pH <7) que el polímero comparativo CP-1 (pH >7).

Para otra comparación, se repitieron los geles de los ejemplos 2 y 3, a excepción de que se empleó el polímero HASE comparativo, CP-6. A un peso activo de polímero CP-6 de aproximadamente 1% y a un pH de aproximadamente 7,4, la viscosidad a las 24 horas fue 6.500 mPa.s y el % de transparencia fue solamente aproximadamente 26,2. A un peso activo de polímero CP-6 de aproximadamente 1,2% y aproximadamente un pH de 6,7, la viscosidad a las 24 horas fue aproximadamente 17.300 mPa.s y el % de transparencia fue solamente aproximadamente 29,9.

Ejemplos 9-11

Geles acuosos

Los ejemplos 9-11 ilustran respectivamente la viscosidad y transparencia conseguida en geles acuosos que contienen los polímeros de la invención A, K y L del ejemplo 1, cada uno a concentraciones de polímero activo de aproximadamente 1,2% en peso, tal como se muestran en la tabla 4 a continuación. El polímero A es un análogo no reticulado del polímero C del ejemplo 5. Los polímeros K y L ilustran polímeros reticulados que tienen diferentes agentes de reticulación y diferente contenido hidrófobo. Se prepararon los geles y se neutralizaron al pH indicado, y se determinó la viscosidad y el % de transparencia tal como se describe en los ejemplos 2-8.

TABLA 4

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Transp.	Viscos. mPa.s Immed.	Viscos. mPa.s 24 h
9	A	1,2	6,8	79,9	49.980	116.200
10	K	1,2	6,6	77,7	30.500	62.600
11	L	1,2	7,2	80,1	39.800	86.800

Tal como se muestra en la tabla 4, el gel obtenido con el polímero A no reticulado de la invención (ejemplo N° 9) tenía una mejor transparencia y una viscosidad más alta que el gel que contenía el polímero C no reticulado del ejemplo 5. Los geles acuosos obtenidos con los polímeros K y L (ejemplos N° 10 y 11) también demostraron tener un buen espesor y una buena transparencia.

Ejemplos 12-13

Geles acuosos

Los ejemplos 12 y 13 ilustran la viscosidad y la transparencia conseguidas con geles acuosos que contienen el ASAP de la invención del ejemplo 1, polímero N (ejemplos 12A, 12B) y polímero O (ejemplo 13A, 13B) a los diferentes % en peso activo indicados en la tabla 5. El polímero O tiene tres monómeros asociativos diferentes, dos de los cuales tienen grupos finales hidrófobos de alquilo lineal y uno de los cuales tiene un grupo final hidrófobo de alquilo carbocíclico; mientras que el polímero N tiene dos monómeros asociativos, uno que tiene un grupo final hidrófobo de alquilo lineal, y el otro grupo final hidrófobo de alquilo carbocíclico. Se prepararon los geles acuosos y se neutralizaron al pH indicado, y se determinó la viscosidad y % de transparencia tal como se ha descrito en los ejemplos 2-8.

TABLA 5

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Transp.	Viscos. mPa.s Immed.	Viscos. mPa.s 24 h
12A	N	1,5	6,5	79,9	23.450	32.400
12B	N	2	6,3	79,2	34.350	51.600
13A	O	1,5	6,6	54	66.800	85.800
13B	O	2	6,5	42,2	122.800	164.800

En la tabla 5 se muestra que, a la misma concentración de polímero activo, el polímero O de la invención proporcionó geles con viscosidades mayores que el polímero N.

ES 2 307 903 T3

Ejemplos 14-15

Geles acuosos

Los ejemplos 14-15 ilustran la viscosidad y % de transparencia en composiciones de marcado del cabello acuosas que contienen 1,2 o 1,5% de peso activo de ASAP, Polímero AB (ejemplos 14A, 14B) o polímero AM (ej. 15A, 15B) del ejemplo 1. Los polímeros AB y AM tienen cada uno de ellos tres monómeros asociativos diferentes, dos de los cuales tienen grupos finales hidrófobos de alquilo lineal y uno de los cuales tiene un grupo final hidrófobo de alquilo carbocíclico. Los polímeros tienen el mismo tipo de monómeros semihidrófobos y diferentes tipos de monómeros de reticulación.

Se prepararon las composiciones empleando la formulación que se muestra en la tabla 6.

TABLA 6

Ingrediente	% peso
Polímero, como se indica abajo	1-1,5
Propilen glicol	0,5
Agente quelante de ión metálico	0,1
Conservante	0,5
AMP a pH indicado abajo	c.s.
Agua desionizada al 100%	c.s.

Se midió la viscosidad según el método A, y se obtuvo el % de transparencia a través del método B tal como se muestra en la tabla 7 a continuación.

TABLA 7

	Polímero AB		Polímero AM	
	Ej. 14A	Ej. 14B	Ej. 15A	Ej. 15B
% polim. (activo)	1,2	1,5	1,2	1,5
pH	6,5	6,5	6,7	6,7
% Transp.	77,2	76,3	83,8	81,2
Viscosidad (mPa.s)				
Inmediata	4.740	13.460	21.150	39,550
24 horas	7.400	16.650	30.800	39.800

El polímero AM proporcionó una mayor viscosidad que el polímero AB. Ambos polímeros proporcionaron productos que tenían una buena transparencia.

Ejemplos 16-28

Geles acuosos

Los ejemplos 26-18 ilustran la transparencia y viscosidad conseguidas con geles acuosos que contenían los ASAP siguientes del ejemplo 1, polímero reticulados E (ej. 16 A, B), F (ej. 17A, B), H (ej. 19A-C), J (Ej. 21A, B), K (Ej. 22A, B)), L (Ej. 23A, B), M (Ej. 24A-C) AT (Ej. 25A-D), AU (Ej. 26 A-C), AV (Ej. 27A, B), AW (28 A, B) y polímeros G no reticulados (Ej. 18A-C) e I (Ej. 20 A, B) a distintos % de concentraciones de peso activo tal como se indica en la tabla 8

ES 2 307 903 T3

a continuación. Los polímeros reticulados H y J y los polímeros no reticulados G e I contienen agentes de transferencia de cadena. El polímero M contiene dos agentes de reticulación, uno de los cuales está etoxilado. Los polímeros AT, AU, AV y AW contienen un monómero semihidrófobo. Se prepararon los geles acuosos y se neutralizaron al pH indicado, y se determinó la viscosidad y el % de transparencia, tal como se describe en los ejemplos 2-8. En la tabla 8 se muestran los resultados.

TABLA 8

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Transp.	Viscos. mPa.s Immed.	Viscos.mPa.s 24 h
16A	E	1,5	6,8	65	73.200	109.800
16B	E	1,8	6,8	64,7	120.800	144.600
17A	F	1,5	6,5	69,2	49.800	94.800
17B	F	1,8	6,4	68,7	73.400	117.600
18A	G	1,5	6,4	92,1	27.550	34.000
18B	G	1,8	6,3	91,8	27.350	36.200
18C	G	2	6,3	91	45.650	66.800
19A	H	1,5	6,3	95,9	30.950	37.200
19B	H	1,8	6,3	94,2	46.450	57.800
19C	H	2	6,4	94	79.800	86.600
20A	I	1	6,4	96,5	23.800	35.050
20B	I	1,2	6,2	95	42.600	79.200
21A	J	1	6,2	94,6	19.600	25.850
21B	J	1,2	6,1	97	35.900	68.200
22A	K	1,5	6,6	75,2	65.200	96.200
22B	K	1,8	6,6	70,3	103.200	136.200
23A	L	1,5	7	83,3	58.200	97.200
23B	L	1,8	7,1	79,9	136.600	164.800
24A	M	1,5	6,6	60,3	39.600	56.200
24B	M	1,8	6,6	55,9	49.400	84.600
24C	M	2	6,7	48,7	93.600	119.400
25A	AT	1	6,5	86,2	9.700	11.200
25B	AT	1,2	6,5	84,3	13.850	14.000
25C	AT	1,5	6,5	82,5	36.200	44.400
25D	AT	2	6,5	85,8	71.600	78.200
26A	AU	1	6,3	89,1	6.720	7.850
26B	AU	1,2	6,3	87,2	8.100	9.300
26C	AU	1,5	6,2	86,6	12.400	13.050
27A	AV	1,5	6,5	92,3	-	23.200
27B	AV	2	6,5	93,6	-	50.000
28A	AW	1,5	6,5	86,2	-	18.500
28B	AW	2	6,5	87,6	-	32.700

Las viscosidades de todos los geles acuosos que contenían los polímeros E-M (ejs. 16-24) experimentaron un sustancial aumento, cuando estas composiciones acuosas envejecieron a lo largo de las 24 horas más o menos. Los polímeros G, H, I, J y K presentaron sorprendentemente una mejor viscosidad y transparencia, mayor incluso que las de los polímeros E, F, L y M a una concentración similares.

Sorprendentemente, la viscosidad de los polímeros AT-AU permaneció sustancialmente sin cambios a lo largo de 24 horas más o menos. Los polímeros AT-AW fueron considerados como adecuados tanto por la alta viscosidad o composiciones de gel.

Ejemplo 29

Geles acuosos

En este ejemplo se demuestra que el ASAP se puede combinar con un polímero carbómero modificado hidrofóticamente para proporcionar geles (es decir, que tienen una viscosidad de Brookfiel por enzima de 10.000 mPa.s) a lo largo de un amplio intervalo de pH de aproximadamente 5,3 a aproximadamente 13,3.

Se prepararon por separado nueve geles acuosos (ej. 29A-I), que contenían cada uno de ellos, en función del peso final, aproximadamente 0,8% en peso activo de ASAP, polímero AT del ej. 1, y aproximadamente 0,4% en peso activo de polímero carbómero modificado hidrofóticamente, polímero CARBOPOL® Ultrez 21 (Noveon, Inc., Cleveland, OH) y teniendo cada uno de los geles una base neutralizante suficiente respectivamente (hidróxido sódico, 18%), para obtener un pH de 5,3 (Ej. 29A), 7 (Ej. 29B), 8 (Ej. 29C), 9,1 (Ej. 29D), 10 (Ej. 29E), 11,5 (Ej. 29F), 12,3 (Ej. 29G), 13,1 (Ej. 29H) y 13,3 (Ej. 29I). Se determinó la viscosidad de cada uno de los geles tal como se ha descrito en el método A. Sorprendentemente, tal como se demuestra según los siguientes resultados, se obtuvieron geles a todos los valores de pH: la viscosidad de Brookfiel en mPa.s fue 49.800 (Ej. 29A); 86.400 (Ej. 29B); 75.800 (Ej. 29C); 69.400 (Ej. 29D); 65.500 (Ej. 29E); 63.700 (Ej. 29F); 57.600 (Ej. 29G); 32.100 (Ej. 29H); y 24.800 (Ej. 29I). Se demostró también que los dos polímeros aniónicos eran compatibles a lo largo de todo el intervalo de pH examinados.

Ejemplo 30

Geles acuosos

Se sabe de forma general que los electrolitos reducen la viscosidad obtenida con los espesantes de polímero de carbómero convencionales. En este ejemplo se demuestra que se puede conseguir una alta viscosidad inesperada de manera general con ASAP, Polímero AT del ejemplo 1, en presencia de un electrolito (v.g., cloruro sódico) en combinación con un polímero de carbómero modificado hidrofóticamente, polímero CARBOPOL® Ultrez 21 (Noveon Inc., Cleveland, OH).

Serie de gel A. Se preparó un gel acuoso que contenía, en función del peso total, aproximadamente 1,25% en peso de polímero AT del ejemplo 1, neutralizado con AMP a aproximadamente un pH de 6,4-6,8. El gel tenía una viscosidad de Brookfiel de aproximadamente 22.400 mPas. Se repitió el procedimiento para proporcionar tres geles acuosos por separado, a excepción de que cada gel contenía también, respectivamente, los siguientes % en peso de cloruro sódico: 0,1, 0,25 y 0,5. La sal disminuyó la viscosidad de Brookfiel del gel ASAP a aproximadamente 8.100 mPa.s (0,1% de sal) a aproximadamente 3.200 mPas (0,25% de sal) y a aproximadamente 900 mPas. (0,5% de sal).

Serie de gel B. Se repitió el procedimiento de la serie A, a excepción de que los geles acuosos contenían, en función del peso total, aproximadamente 1,25% de peso activo de polímero CARBOPOL® Ultrez 21. La viscosidad de Brookfiel del gel sin sal fue aproximadamente 98.200 mPas., que disminuyó con la sal a aproximadamente 61.800 mPas (0,1% de sal) a aproximadamente 44.600 mPa.s (0,25% de sal) y a aproximadamente 28.400 mPa.s (0,5% de sal).

Serie de gel C. Se repitió el procedimiento de la serie A, a excepción de que los geles acuosos contenían, en función del peso total, un total de peso de polímero de aproximadamente 1,25% en peso que comprendía aproximadamente 0,75% en peso activo de polímero AT y aproximadamente 0,5% de peso activo de polímero CARBOPOL® Ultrez 21. La viscosidad de Brookfiel del gel sin sal era aproximadamente 105.000 mPa.s. La viscosidad de Brookfiel en presencia de sal permaneció inesperadamente alta a aproximadamente 71.200 mPa.s (0,1% de sal), aproximadamente 55.800 mPa.s (0,25% de sal) y aproximadamente 42.050 mPa.s (0,5% de sal).

Los datos muestran sorprendentemente que una combinación del ASAP y polímero carbómero modificado hidrofóticamente produjeron geles que tenían una viscosidad más alta inesperadamente de forma general en presencia de electrolito, así como una tolerancia a la sal mayor generalmente que los geles que contenían el polímero individual.

Ejemplo 31

Lociones y cremas de pantalla solar

En este ejemplo se ilustra el uso compatible, en función del peso total de la composición, de una combinación de ASAP, polímero AT del ejemplo 1, a aproximadamente 0,5% de peso activo (Ej. 31A) o aproximadamente 1% de peso activo (Ej. 31B) con aproximadamente 0,15% de peso activo del polímero de carbómero, polímero CARBOPOL® 980 (Noveon, Inc. Cleveland, OH), en una formulación de pantalla solar de tipo resistente al agua que tenía un alto valor SPF (factor de protección solar) superior a aproximadamente 30.

Además de los polímeros mencionados, las formulaciones de pantalla solar de los ejemplos Ej. 31A y 31B contenían cada uno de ellos también, en función del peso total de la composición, aproximadamente 2% de peso activo de hexilen glicol, aproximadamente 7,5% de peso activo de metoxicinamato de octilo, aproximadamente 6% de peso activo de benzofenona-3, aproximadamente 5% de peso activo de salicilato de octilo, aproximadamente 10% de peso activo de octilcristaleno, aproximadamente 2% de peso activo de estearato de PEG-20 (nombre INCI para CERASYNT 840, ISP Van Dyk & Co., Belleville, NJ), aproximadamente 5% en peso de estearato(y)lauret-23 de glicerilo (nombre INCI para CERASYNT 945, ISP Van Dyc & Co., Belleville NJ), conservante (c.s.), agua desionizada (c.s. para 100% en peso) y base suficiente (trietanolamina, 99%) para obtener un pH en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 6,6.

La viscosidad de Brookfield para el ejemplo 31A fue aproximadamente 19.400 mPa.s y para el Ej. 31B fue aproximadamente 40.800 mPa.s La viscosidad permaneció sustancialmente sin cambios a lo largo del período de almacenamiento de aproximadamente dos meses a una temperatura de aproximadamente 45°C. La pantalla solar del Ej. 31A consistió en una loción brillante, suave estéticamente, y la del Ej. 31B consistió en una crema brillante, suave estéticamente. Se consideró que ambas pantallas solares tenían una excelente capacidad de extensión y que tenían atributos de producto sensoriales de textura, firmeza y riqueza.

Ejemplos 32-35

Loción para el cuidado de la piel

Los ejemplos 32-35 ilustran la estabilización de una formulación de loción para el cuidado de la piel que contiene, en función del total de la composición, aproximadamente 0,25% de peso activo de la sal humectante PCA sódica (nombre INCI para la sal sódica de ácido DL-pirrolidona carboxílico, distribuido en el comercio con la marca comercial AJIDEW® N-50, de Ajimoto Inc., Teaneck, NJ), empleando cantidades relativamente bajas de ASAP, Polímero AT del ejemplo 1, en solitario o en combinación con polímero carbómero modificado hidrofóbicamente polímero CARBOPOL® Ultrez 21 (Noveon, Inc., Cleveland, OH), al mismo tiempo que se conseguía una alta viscosidad.

Se prepararon cinco lociones para el cuidado de la piel por separado que contenían como estabilizante las siguientes cantidades, en función del peso total de la composición: aproximadamente 0,6% de peso activo de polímero AT (Ej. 32A), aproximadamente 1% de peso activo de polímero AT (Ej. 32B); aproximadamente 0,3% de peso activo de polímero AT y aproximadamente 0,3% de peso activo de polímero CARBOPOL® Ultrez 21 (Ej. 33); aproximadamente 0,6% en peso de polímero AT y aproximadamente 0,3% de peso activo de polímero CARBOPOL® Ultrez 21 (Ej. 34); y aproximadamente 0,6% de peso activo de polímero carbómero (Ej. 35).

Cada una de las lociones para el cuidado de la piel contenían, además de PCA de sodio y el polímero indicados, en función del peso total de la composición, aproximadamente 2% de peso activo de glicerina, aproximadamente 3% de peso activo de aceite de semilla de girasol, aproximadamente 5% de peso activo de triglicéridos caprílico/cáprico, aproximadamente 4% de peso activo de octanoato de cetearilo, aproximadamente 3% de peso activo de mantequilla de cacao, conservante (c.s.), fragancia (c.s.) AMP suficiente (5%) para obtener un pH de aproximadamente 6,4-6,5.

Se prepararon las lociones de los Ej. 32A, 32B, y 35 a través de la técnica de emulsión reconocida de forma general combinando los componentes insolubles en agua en combinación para proporcionar una fase oleosa, combinando la glicerina, agua y el polímero para proporcionar la fase acuosa, añadiendo la fase oleosa a la fase acuosa y añadiendo el conservante y la fragancia y ajustando el pH según lo necesario. Se prepararon las lociones de los ejemplos 33 y 34 de una manera similar, a excepción de que se mezclaron los polímeros por dispersión previa del polímero CARBOPOL® Ultrez 21 en una porción del agua, añadiendo después el polímero AT a la dispersión, neutralizando la mezcla de polímeros resultante y a continuación, incorporando la mezcla de polímeros resultante a la fase acuosa.

Todas las lociones para el cuidado de la piel que contenían ASAP (Ej. 32A, 32B, 33 y 34) dieron lugar a productos que tenían una viscosidad de Brookfield superior a 10.000 mPa.s y permanecieron físicamente estables, incluso tras el almacenamiento durante un período de al menos dos meses a temperatura ambiente y a una temperatura elevada (45°C), sin pérdida de viscosidad. En contraste, la loción del ejemplo 35, que no contenía ASAP no se estabilizó (se separó en dos fases sustancialmente de forma inmediata). Todas las lociones estabilizadas de los ejemplos 32-34 fueron consideradas como suaves estéticamente y fáciles de extender. Las propiedades táctiles sensoriales de la loción del Ej. 34 fueron mejoradas más aún repitiendo la preparación de la loción e incluyendo además aproximadamente 0,6% de peso activo de isoestearato de dimeticona PEG-7 (nombre INCI para el éster de copoli-alcohol de dimeticona dispersable en agua, ULTRASIL™ DW18 silicona de Noveon, Inc., Cleveland OH), sin pérdida de la estabilidad o viscosidad a las temperaturas de almacenamiento y los períodos mencionados.

Ejemplo 36

Polímeros asociativos solubles en álcali

5 Los ASAP solubles en álcali de la presente invención, ilustrados por los polímeros BA a BL del ejemplo 1, tabla 2D, se consideran como útiles en diversas aplicaciones, como potenciadores de espuma y como formadores de película en productos en los que es deseable una viscosidad delgada relativamente baja.

10 Se prepararon las soluciones acuosas de los polímeros BE, BF, BG, BI, BJ y BK, que contenían, cada uno de ellas, un monómero asociativo, a las concentraciones de porcentaje de peso activo de aproximadamente 3, 5 y 10% y se neutralizaron a un pH en el intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5 con AMP (95%). A la concentración de polímero de aproximadamente 3% en peso, las viscosidades de Brookfield de las soluciones fueron demasiado bajas para medirlas. A aproximadamente 5% en peso, cada uno de los polímeros dio lugar a una solución que tenía una viscosidad de Brookfield de no más de aproximadamente 25 mPa.s Incluso a una concentración de
15 aproximadamente 10%, todos los polímeros dieron lugar a soluciones acuosas con viscosidad de Brookfield de no más de aproximadamente 300 mPa.s.

Se repitió el procedimiento anterior, a excepción de que las soluciones acuosas contenían el polímero BA, que tenía dos monómeros asociativos. La viscosidad de Brookfield, a una concentración de polímero BA de aproximadamente 3% fue inferior a aproximadamente 15 mPa.s., a aproximadamente 5%, fue aproximadamente 61 mPa.s. y de aproximadamente 10% fue aproximadamente 850 mPa.s.

En contraste, una solución al 5% de un polímero similar a los polímeros BI y BJ, pero que carecía de monómero semihidrófobo (es decir, un monómero que comprendía 48,2% EA, 19,5% MMA, 29% MAA, 2,5% BEM25, y 0,8% de DDM) tenía una viscosidad de Brookfield superior a aproximadamente 3.000 mPa.s y una textura filamentososa no deseable. De manera similar, una solución al 5% de otro polímero similar que no tenía monómero semihidrófobo ni agente de transferencia de cadena (es decir, un polímero que comprendía 49% EA, 19,5% MMA, 29% MAA y 2,5% BEM25) tenía una viscosidad de Brookfield de más de aproximadamente 300.000 mPa.s y una textura grumosa no deseable.

30 Los polímeros asociativos solubles en álcali de la presente invención se consideran como excelentes potenciadores de la espuma para productos de espuma de pulverizado y por bomba hidro-alcohólicos y acuosos, como por ejemplo cremas para el afeitado, fijadores del cabello en espuma, agentes de limpieza de tipo espuma y similares. Los polímeros son compatibles y solubles en soluciones alcohólicas acuosas que contienen hasta al menos aproximadamente 55% en volumen de etanol, a concentraciones de polímero de al menos aproximadamente 5% en peso, lo que las hace adecuadas para composiciones con un bajo contenido en VOC (no más de aproximadamente 55% de compuesto orgánicos volátiles).

40 Los polímeros asociativos solubles en álcali de la presente invención también son compatibles con hidrocarburos, lo que hace de los polímeros útiles en aplicaciones de pulverizador de aerosol presurizado y no presurizado con alto contenido en VOC (hasta al menos aproximadamente 85% de VOC) también. Por ejemplo, en una solución de aproximadamente 20% en volumen de ciclohexano en etanol (95%) la solubilidad del polímero BJ del ejemplo 1 fue aproximadamente 5% de peso activo a temperatura ambiente y aproximadamente 2% en peso activo a una temperatura de aproximadamente 4°C. En una solución de 50% en volumen de ciclohexano en etanol (95%), el polímero BJ fue
45 soluble a una concentración de aproximadamente 1% de peso activo a la temperatura ambiente y a aproximadamente 4°C. Las soluciones permanecieron transparentes y claras (es decir, no se observó turbiedad).

Se formularon por separado los polímeros BG y BI en etanol acuoso al 55% a un nivel de aproximadamente 5% de peso activo de polímero y se neutralizaron con AMP (95%) a un pH en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 8. Cada uno de los ASAP proporcionó una solución que tenía una viscosidad de Brookfield de aproximadamente 5 mPa.s El polímero BG proporcionó un pulverizado nebulizante fino cuando se bombeó desde un pulverizador de bomba de accionamiento manual. El polímero BI dio una espuma brillante, espesa y rica cuando fue dispensada desde un dispensador de espuma de aerosol no presurizado mecánico (v.g., dispensadores de espuma mecánicos distribuidos en el comercio por Airspray Interantional, Inc., Pompano Beach, FL). Ambas formulaciones
55 proporcionaron una resistencia excelente a un alto grado de humedad, según el método F cuando se aplicaron sobre el cabello, sin dejar residuos de copos en el pelo y se eliminaron por lavado fácilmente.

Los ASAP solubles en álcali se consideran como adecuados para su uso en formulaciones de aerosol presurizadas a base de hidrocarburo (v.g., n-butano, pentano e isobutano) y para formulaciones de aerosol no presurizadas cuando
60 no se utilizan propelentes gaseosos o químicos.

Ejemplo 37

65 *Resistencia a la humedad*

Se valoró la resistencia a la humedad de mechones de pelo tratados con los polímeros de la invención a través del procedimiento del ejemplo F, en función de una HHCR de un mínimo de 70% de retención del rizo en el

pelo. Se evaluaron composiciones de gel acuosas que contenían polímeros C, D, E y F de los ejemplos 4-8 y 16-19, los polímeros A, K y L de los ejemplos 9-11, los polímeros N y O de los ejemplos 12-13, los polímeros G-M y AT-AW de los ejemplos 18-28. Sorprendentemente, todos los polímeros de la invención demostraron tener una resistencia a un alto grado de humedad muy buena a excelente, es decir una HHCR de al menos 70% o más de retención del rizo durante un mínimo de aproximadamente cuatro horas. Se consideraron también como buenas a excelentes las propiedades de memoria del rizo subjetivas (esponjosidad/marcado) del cabello rizado valorado según el método G anterior tras la exposición a 90% de HR durante 24 horas, lo que indica que los polímeros asociativos de la invención eran adecuados para su uso en aplicaciones para el cuidado del cabello para marcar y fijar el cabello.

Ejemplos 38-40

Formulaciones acuosas

Se siguió el procedimiento de los ejemplos 14-15 a excepción de que se emplearon ASAP de la invención del ejemplo 1, los polímeros P (Ej. 38A, 38B, 38C), Q (Ej. 39A, 39B, 39C) y R (Ej. 40A, 40B, 40C) en las cantidades que se muestran en la tabla 7. Cada uno de los polímeros P, Q y R tenía el mismo tipo de monómero asociativo y agente de reticulación; los polímeros Q y R contienen también diferentes monómeros semihidrófobos.

Adicionalmente, se valoró la textura de gel extendiendo una porción del gel o formulación viscosas sobre un sustrato de película MYLAR® empleando un aplicador de estirado de apertura de 10 mls y observando sus características de extensión y uniformidad. Cuando la textura del recubrimiento de gel fue uniforme y extendible, se puntuó "S", cuando el recubrimiento de gel tuvo un aspecto granoso, se puntuó como "G". En la tabla 9 a continuación se muestran los resultados.

TABLA 9

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Claridad	Visc. mPa.s Inmed.	Visc. mPa.s 24 h	Textura gel
38A	P	1	6,8	88,2	13.500	14.800	S
38B	P	1,2	6,8	84,6	24.500	26.750	S
38C	P	1,5	6,8	81,7	39.750	42.500	G
39A	Q	1	6,8	71,8	8.800	9.200	S
39B	Q	1,2	6,8	63,6	13.750	13.500	S
39C	Q	1,5	6,9	65	26.250	27.000	S
40A	R	1	6,9	94,9	9.500	10.000	S
40B	R	1,2	6,9	92,8	19.500	19.500	S
40C	R	1,5	6,8	93,8	27.250	29.000	S

Tal como se muestra en la tabla 9, todos los polímeros produjeron texturas de gel "S" a excepción del polímero P reticulado a una concentración de 1,5% (Ej. 38C). La textura de los geles obtenidos con los polímeros Q y R fue considerada como blanda, uniforme y extendible, incluso cuando se aumentó la concentración del polímero en comparación con la textura de los geles obtenidos con el polímero P, que no contenían monómero semihidrófobo. Adicionalmente, los polímeros Q y R produjeron geles que tenían una viscosidad que permaneció sustancialmente inalterada a lo largo del período de 24 horas.

Sorprendentemente, a todas las concentraciones, los polímeros P, Q y R demostraron una buena a excelente resistencia a un alto grado de humedad, en función de la HHCR o superior a 70% de retención de rizo según el método F durante un período de aproximadamente 4 horas de exposición.

ES 2 307 903 T3

Ejemplo 41-44

Formulaciones acuosas

- 5 En los ejemplos 41-44, se siguió el procedimiento de los ejemplos 38-40 a excepción de que se emplearon los ASAP de la invención del ejemplo 1, polímeros AF, (Ej. 41A, B), AG (Ej. 42-A, B), AH (Ej. 43A, B) y AI (Ej. 44A, B) en las cantidades que se muestran en la tabla 10. Los polímeros tenían cantidades diversas del mismo tipo de monómero semihidrófobo.
- 10 Se prepararon los geles acuosos y se neutralizaron a el pH que se indica en la tabla 10 a continuación, tal como se describe en los ejemplos 2-8. La textura de los geles fue evaluada tal como se describe en los ejemplos 38-40. En la tabla 10 se muestran los resultados.

TABLA 10

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Claridad	Visc. mPa.s Inmed.	Visc. mPa.s 24 h	Textura gel
41A	AF	1	7	83,6	18.600	26.650	S
41B	AF	1,2	6,9	82,9	23.650	34.900	S
42A	AG	1	6,9	67	13.550	18.350	S
42B	AG	1,2	6,9	65,8	21.050	32.400	S
43A	AH	1	7	85,5	16.700	25.450	S
43B	AH	1,2	6,9	86,4	22.950	36.400	S
44A	AI	1	6,7	93,6	16.550	23.500	S
44B	AI	1,2	6,6	92,8	21.700	28.800	S

- 40 Los datos demuestran que a todas las concentraciones, la textura del gel producido era uniforme y extendible ("S"). Se consideró que cada uno de los geles de polímero tenía una resistencia a un alto grado de humedad excelente, en función de HHCR de más de 70% de retención de rizo según el método F durante un período de más de cuatro horas de exposición. Sorprendentemente, al variar la cantidad de un monómero semihidrofobo de aproximadamente 2,5% en peso (polímero AF) a aproximadamente 15% en peso (polímero AI) no se produjo ningún efecto negativo en la viscosidad de los geles a cada una de las concentraciones.

Ejemplos 45-50

Geles acuosos

- 50 Se siguió el procedimiento de los ejemplos 14-15, a excepción de que se empleó el polímero ASAP del ejemplo 1, polímero X (Ej. 45A, 45B, 45C), polímero Y (Ej. 46Y, 46B, 46C), polímero Z (Ej. 47A, 47B, 47C), polímero AO (Ej. 48A, 48B), polímero AP (Ej. 49A, 49B) y polímero AQ (Ej. 50A, 50 B), en las cantidades que se indican en la tabla 11. Cada polímero contiene un componente de monómero semihidrófobo y dos componentes de monómero asociativos; y los polímeros AO y AP tienen cada uno de ellos también dos componentes de monómero de vinilo no iónico.

ES 2 307 903 T3

En la tabla 11 se muestra el % de transparencia y la viscosidad a diferentes % de peso activo de polímero, según se indica.

TABLA 11

Ej. N°	Polim. N°	% peso polim.	pH	% Claridad	Visc. mPa.s Inmed.	Visc. mPa.s 24 h
45A	X	1	6,9	90,4	11.600	12.800
45B	X	1,2	6,9	90,9	20.000	20.500
45C	X	1,5	6,8	88,1	38.750	38.250
46A	Y	1	6,8	81,4	12.800	14.100
46B	Y	1,2	6,9	83,3	24.750	28.500
46C	Y	1,5	6,8	86,3	59.000	63.000
47A	Z	1	6,8	79	7.700	7.760
47B	Z	1,2	6,9	78,5	15.500	14.960
47C	Z	1,5	6,8	78	27.500	31.350
48A	AO	1	6,4	80,2	8.230	11.650
48B	AO	1,5	6,8	81,7	22.790	37.850
49A	AP	1	6,9	89,2	9.780	14.890
49B	AP	1,5	6,9	88,7	20.960	38.970
50A	AQ	1	7	78,1	9.440	13.990
50B	AQ	1,5	7,2	78	27.940	47.700

Los datos demuestran que cada uno de los polímeros presentaba una buena transparencia y viscosidad. Se consideró como excelente también la resistencia a un alto grado de humedad de cada uno de los polímeros, en función de la retención de rizo de 70% durante más de 4 horas de exposición.

ES 2 307 903 T3

Ejemplo 51

Geles de silicona acuosos

- 5 En este ejemplo se ilustran geles con contenido en silicona acuosos preparados empleando el ASAP del ejemplo 1, polímero K (Ej. 51A) y polímero M (Ej. 51B), en las cantidades y la composición que se muestra en la tabla 12.

TABLA 12

Ingredientes	Ej. 51A % peso	Ej. 51B % peso
Polímero	1	1,5
AMP (95%)	a pH 7,4	a pH 6,4
Ftalato PEG-7 dimeticona (nota 1)	1,5	1
Conservante	c.s.	c.s.
Fragancia	c.s.	c.s.
Agua desionizada al 100%	c.s.	c.s.
Viscosidad (24 h)	33.000	39.200

c.s. = cantidad suficiente para sastifacer el requerimiento.

Nota 1. Nombre INCI para el compuesto carboxi de silicona aniónico hidrosoluble distribuido en el comercio con al marca comercial ULTRASIL™ CA-1, por Noveon Inc.

Ejemplos 52

Pulverizado hidroalcohólico

- 45 En el ejemplo 52 se ilustra el uso de aproximadamente 1,5 (Ej. 52A) y aproximadamente 2 (Ej. 52B) % de peso activo de polímero M del ejemplo 1 en una composición de pulverizador que tiene un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) empleando un sistema de disolventes hidroalcohólico que comprende un 55% de etanol y agua, una amina neutralizante (AMP), conservante y fragancia, tal como se muestra en la tabla 13.

TABLA 13

Ingredientes	Ej. 52A % peso	Ej. 52B % peso
Polímero M	1,5	2
Etanol, SD 40	55	55
AMP (95%)	a un pH 6,9	a un pH 6,7
Conservante	c.s.	c.s.
Agua desionizada a 100%	c.s.	c.s.
Fragancia	c.s.	c.s

ES 2 307 903 T3

Las formulaciones presentaron un buen patrón de pulverizado sustancialmente uniforme y bueno cuando se dispensaron desde un pulverizador de bomba accionado manualmente para su uso en pulverizados con bajo contenido en VOC, como los que son deseables para aplicaciones para el cuidado del cabello.

Ejemplo 53

Limpieza facial

En el ejemplo 53 se ilustra la transparencia, espesamiento y eficacia de suspensión del polímero A de la invención del ejemplo 1 (Ej. 53A) y un polímero HASE comparativo no reticulado, CP-2 (Ej. 53B), en la siguiente formulación, con alto contenido en tensioactivo, pH bajo, tal como se muestra en la tabla 14, a un peso de polímero activo de aproximadamente 1,5% adecuado para limpieza facial.

TABLA 14

Ingredientes (INCI/norma comercial)	% peso
1. Polímero indicado en la tabla 15, abajo	1,5
2. Sulfonato de olefina sódico C ₁₄ -C ₁₆ (40%) (nota 2)	45
3. NaOH (18%) a pH 6,5	c.s
4. Glicerina	2
5. Ácido salicílico (USP)	2
6. Ésteres de yoyoba (nota 3)	2
7. Cocamidopropil betaína (35%)	10
8. Fragancia	c.s
9. FD&C Rojo 33 (0,1%)	0,1
10. D&D Amarillillo# 6 (0,1%)	0,2
11. Ácido cítrico (50%) a pH 5,2-5,4	c.s.
12. Agua desionizada a 100%	c.s.

Nota 2. Sulfonato de alfa olefina, como BIO-TERGE® AS-40, Stepan Company.

Nota 3. Nombre INCI para microesferas de ésteres de yoyoba como FLORABEADS® vendidos por Interantional Flora Technologies, Ltd.

Se preparó la composición por pre-gelificación del ingrediente #1 dispersándolo en una porción de agua (#12), mezclando en ello una porción del agente tensioactivo primario, ingrediente #2, con agitación suave para evitar la entrada de aire, y neutralizando la mezcla de polímero con el ingrediente #3 a aproximadamente un pH 6,5 y ajustando después el pH del gel resultante a aproximadamente un pH 5,2-5,4 con el ingrediente #11 para proporcionar una fase de gel. Por separado, se mezclaron los ingredientes #4, 5 y el resto de las porciones de agua (#12) y el agente tensioactivo primario (#2) para disolución y se añadió la solución resultante lentamente con agitación de mezclado suave hasta la fase de gel. A continuación, se añadieron el agente tensioactivo secundario, ingrediente #7, y el resto de los ingredientes (#6, 8, 9 y 10) teniendo cuidado de evitar la agitación con entrada de aire. Se determinó la turbiedad antes de añadir los colorantes de producto. Se midieron el pH final y la viscosidad al cabo de 24 horas de envejecimiento a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). En la tabla 15 se muestran los resultados.

ES 2 307 903 T3

TABLA 15

	Ej. 53A (Polímero A)	Ej. 53B (Polímero comparativo CP-2)
pH final	4	4
Viscosidad (#6 @ 20 rpm), mPa.s	14.600	11.500
Turbiedad NTU (antes del color)	41,5	128

Las composiciones que contenían el polímero A (Ej. 53A) tenían una buena transparencia, mientras que la composición que contenía el polímero comparativo CP-2 (Ej. 53B) fue turbia. Se valoró visualmente la suspensión de perlas de yoyoba al cabo de 12 semanas de envejecimiento acelerado en almacenamiento en un horno a aproximadamente 45°C. Ambos polímeros mantuvieron una suspensión estable de las perlas de éster de yoyoba durante el envejecimiento acelerado.

Ejemplo 54

Productos de limpieza de tensioactivo

En este ejemplo se ilustran las propiedades de transparencia, viscosidad y suspensión de ASAP del ejemplo 1, polímero M (Ej. 54A), polímero U (Ej. 54B), polímero AK (Ej. 54C) y polímero D (Ej. 54D) y las del polímero comparativo, CP-6, del ejemplo 1 (Ej. 54E), cada uno a una concentración de polímero activo de aproximadamente 2% en peso empleando la formulación que se indica en la tabla 16, adecuada para su uso como producto de lavado corporal, producto de limpieza de la piel o champú.

TABLA 16

Ingredientes (INCI/Nombre comercial)	% peso
1. Polímero, tal como se indica abajo en la tabla 17	2
2. Lauret sulfato sódico (28%) (nota 4)	30
3. NaOH (18%) a pH indicado	c.s.
4. Propilen glicol	2
5. Cocamidopropil betaína (35%)	4
6. EDTA, disódico	0,1
7. Conservante	c.s.
8. Absorbente de U.V.	c.s.
9. Fragancia solubilizada en polisorbato-20	c.s.
10. FD&C Azul #1 (0,1%)	0,05
11. D&D Amarillo # 10 (0,1%)	1,5
12. Vitamina E (y) perlas de gelatina (nota 5)	1
13. Agua desionizada al 100%	c.s.

Nota 4. Etoxilado con 3 moles de óxido de etileno como STANDAPOL® ES-3, Cognis Corporation.

Nota 5. Nombre INCI para producto vendido con la marca comercial, LIPOPEARLS®, Lipo Chemicals, Inc.

ES 2 307 903 T3

Se prepararon las composiciones por pre-gelificación del ingrediente #1, dispersándolas en una porción da agua (#13), mezclando el agente tensioactivo primario, ingrediente #2, en ello con agitación suave para evitar la formación de espuma, neutralizando la mezcla de polímeros a aproximadamente pH 6,7 con el ingrediente #3, y añadiendo el ingrediente #4 a la mezcla de polímeros neutralizada para proporcionar una fase de gel. Por separado, se mezclaron previamente los ingredientes #6 y 8 con la porción restante de agua (#13), calentando para disolver y después añadiendo la solución resultante a la fase de gel. Se añadieron el agente tensioactivo secundario, ingrediente #5, a continuación se añadió a la mezcla resultante con agitación suave, seguido de la adición del resto de los ingredientes #9, 7, 12, 10 y 11 y se ajustó el pH final con el ingrediente #3, cuando fue necesario.

Se evaluó el % de transparencia según el método B antes de añadir los colorantes de producto. Al cabo de 24 horas y después del envejecimiento acelerado de los productos en un horno a aproximadamente 45°C durante aproximadamente 12 semanas, se determinaron de nuevo el pH y la viscosidad. En la tabla 17 se muestran los resultados.

TABLA 17

	Ej. 54A Polímero M	Ej. 54B Polímero U	Ej. 54C Polímero AK	Ej. 54D Polímero D	Ej. 54E Polímero CP-6
pH	6,7	6,6	6,6	6,6	6,5
Vis. (#4 @ 20 rpm) mPa.s	1.660	1.800	7.300	8.400	456
% Transparencia (antes de color)	86,4	85,7	-	-	25,2
Estabilidad en almacenamiento @ 45°C	12 semanas	12 semanas	10 semanas	8 semanas	
pH	6,51	6,5	-	-	-
Visc. (#4 @ 20 rpm) mPa.s	2.900	3.330	10.280	7.000	

Se valoró la suspensión de las perlas insolubles en agua (ingrediente #12) visualmente. Inicialmente, solamente se sedimentaron unas cuantas perlas durante la formación de la composición o a lo largo de un período de 24 horas. Durante el almacenamiento de envejecimiento acelerado a aproximadamente 45°C, las perlas permanecieron sustancialmente suspendidas (se sedimentaron ligeramente) durante un período de aproximadamente 12 semanas en las composiciones que contenían polímero M (Ej. 54A) y polímero U (Ej. 54B). Se juzgó como sustancialmente estable la suspensión de las perlas durante un período de aproximadamente ocho semanas en la composición que contenía el polímero AK (Ej. 54C) y durante un período de aproximadamente cuatro semanas en la composición que contenía polímero D (Ej. 54D).

En contraste, las perlas no se suspendieron con el polímero comparativo CP-6 (Ej. 54E) y se sedimentó fuera la composición en menos de 24 horas.

ES 2 307 903 T3

Ejemplo 55

Emulsiones

- 5 En este ejemplo se ilustra el uso de aproximadamente 1% de peso activo de polímero ASAP del ejemplo 1, polímero N (Ej. 55A) y polímero M (Ej. 55B), cada uno en emulsiones aceite-en-agua adecuadas para su uso como lociones o cremas para las manos y el cuerpo, tal como se muestra en la tabla 18.

10 TABLA 18

15	Ingredientes (INCI/nombre comercial)	Ej. 55A % peso	Ej. 55B % peso
	Aceite mineral	8	8
20	Estearato de octilo	4,5	4,5
	Lanolina	0,5	0,5
25	Alcohol cetílico	1,5	1,5
	Estearato de glicerilo	5	5
30	Dimeticona	0,1	0,1
	Polímero	1	1
35	Agua desionizada al 100%	c.s.	c.s.
	NaOH, 10%	a pH 6,1	a pH 6,5
	Glicerina	-	3
40	Propilen glicol	2	2
	Conservante	0,5	0,5
45	Fragancia	c.s.	c.s.
	Viscosidad, mPa.s	20.050	14.800
50	Aspecto a temperatura ambiente	loción blanca brillante	Loción blanca brillante

ES 2 307 903 T3

Tacto a la piel	no pegajoso y suave al tacto	no pegajoso y suave al tacto
Viscosidad, mPa.s tras el envejecimiento durante 14 semanas		
Temperatura ambiente (aproximadamente 25°C)	-	18.200
35°C	-	16.400
50°C	-	12.600
Aspecto tras envejecimiento acelerado	uniforme	uniforme

Ejemplo 56

Agente tensioactivo líquido

En este ejemplo se ilustra el uso del polímero A del ejemplo 1 (Ej. 56A) que contiene dos monómeros asociativos, y el polímero HASE comparativo CP-2 del ejemplo 1 (Ej. 56B) que contiene un monómero asociativo, cada uno de ellos a un peso de polímero activo de aproximadamente 1,5%, empleado en un agente tensioactivo líquido para su uso como líquido lavavajillas de mano que tenía la formulación que se indica en la tabla 19.

TABLA 19

Ingrediente	% peso
Polímero, tal como se indica en la tabla 20 abajo	1,5
Lauril sulfato amónico (30%)	25
Lauret sulfato sódico (30%) (nota 4, tabla 16)	25
Citrato sódico	0,5
Hidróxido sódico (18%) a pH 6,5-7	c.s.
Agua desionizada al 100%	c.s.

La composición se puede preparar añadiendo los agentes tensioactivos a una solución acuosa del polímero con agitación de mezclado lenta para evitar una excesiva generación de espuma, añadiendo citrato sódico para disolver y ajustando el pH con hidróxido sódico. Si se desea, se pueden añadir también la fragancia y el colorante producto. La viscosidad y la turbiedad a aproximadamente un pH 6,5-7 son las que se indican en la tabla 20.

TABLA 20

	Ej. 56A Polímero A	Ej. 56B Polímero comparativo CP-2
Viscosidad mPa.s	16.600	21.000
Turbiedad NTU	20,3	108,3

ES 2 307 903 T3

El polímero A (Ej. 56A) produjo una composición sustancialmente transparente mientras que el polímero HASE comparativo CP-2 (Ej. 56B) produjo una composición turbia.

Se acidularon las dos formulaciones anteriores con ácido cítrico a un pH de aproximadamente 5 para proporcionar un producto de viscosidad más baja. La viscosidad y la turbiedad a un pH de aproximadamente 5 se indican en la tabla 21.

TABLA 21

	Ej. 56A- pH 5 Polímero A	Ej. 56B-pH 5 Polímero comparativo CP-2
Viscosidad mPa.s	5.700	4.200
Turbiedad NTU	34,9	90

También en este caso, el polímero A (Ej. 56A-pH 5) dio lugar a un producto significativamente más transparente que el polímero HASE comparativo CP-2 (Ej. 56B- pH 5).

Ejemplo 57

Geles hidroalcohólicos

En este ejemplo se ilustra el uso de un peso activo de polímero de aproximadamente 1,5% de polímero L en una formulación de gel hidroalcohólica que contenía cânfor. La formulación que se indica en la tabla 22 tenía un pH de aproximadamente 7,3 y una viscosidad de aproximadamente 5.140 mPas.

TABLA 22

Ingrediente	% peso
Polímero L	1,5
EDTA, disódico	0,1
Alcohol isopropílico	10
Canfor (cristales)	0,2
Polisorbato 20	1
Trietanolamina (TEA, 99%) a pH 7,3	c.s.
Conservante	0,2
FD&C Azul N° 1 (5%) a color	c.s.
Agua desionizada a 100%	c.s.

Se preparó otra serie de los modos de realización de gel hidroalcohólico con contenido en polímero G, H, I o J del ejemplo 1 a un % de peso activo de polímero de aproximadamente 3,5-4%, aproximadamente 10-30% de etanol, y cantidades totales relativamente bajas (<20%) de agentes acondicionadores del cabello (Panthenol, copolialcohol de dimeticona), conservante, fragancia solubilizada y colorante producto; se neutralizaron con TEA a un pH de aproximadamente 6-6,5. Estas composiciones hidroalcohólicas tenían una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 7.500 mPas. a aproximadamente 90.000 mPa.s. El brillo especular producido con estas composiciones fue determinado según el método D. A un ángulo de 20°, las unidades del valor de brillo se encontraron en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 y a un ángulo de 60°, las unidades del valor de brillo se encontraron en el intervalo de aproximadamente 85 a aproximadamente 90. Se consideró que estas composiciones eran adecuadas para aplicaciones de la higiene personal y limpieza doméstica.

Ejemplo 58

Geles de lavado altamente alcalinos

5 En este ejemplo se ilustra el uso del polímero AE y del polímero HASE comparativo CP-3 en una formulación altamente alcalina (pH >12,5) que contenía desinfectante, adecuada para su uso como líquidos lavavajillas para máquina automática, productos de limpieza superficial y similares, empleando la formulación que se indica en la tabla 23. En la tabla 24 se muestran los resultados.

TABLA 23

Ingrediente	% peso
Polímero, indicado en la tabla 24 abajo	1
Agua desionizada al 100%	c.s.
Estabilizante de reología (nota 6)	0,1
Carbonato potásico	5
Silicato potásico (39%)	15
Hidróxido potásico (45%)	5
Hidróxido sódico (50%)	5
Tripolifosfato sódico	20
Xileno sulfonato sódico (40%)	0,5
Hipoclorito sódico (12,5% cloro disponible)	8

Nota 6: OXY-RITE®, Noveon, Inc. (Ejemplos de estabilizantes de reología adecuados se describen en la patente EE.UU. N° 6.083.422 para Ambuter y cols., que se incorpora en el presente documento como referencia).

TABLA 24

	viscosidad mPa.s a aproximadamente 25°C		
Polímero N°	Inmediat.	24 h	1 semana
AE, Ej. 1	350	1.020	36.000
CP-3, Ej. 1	350	1.120	19.500

Se juzgó la estabilidad de la viscosidad como aceptable en la técnica.

Si se desea una viscosidad más alta o más baja, se puede aumentar o se puede disminuir correspondientemente el % de peso activo del polímero.

Si se desea, se puede sustituir el blanqueador de cloro por un agente desinfectante de liberación de oxígeno, como peróxido de hidrógeno.

ES 2 307 903 T3

Ejemplo 59

Líquidos de lavado altamente alcalinos

En este ejemplo se ilustra el uso del polímero AE y el polímero HASE comparativo polímero CP-3 en una formulación altamente alcalina ($\text{pH} > 12,5$) que contenía desinfectante, adecuada para su uso como productos de limpieza de ácaros y moho que contienen lejía, quitamanchas para lavandería que contienen lejía, transparentes sustancialmente, y similares, en los que se emplea la formulación que se muestra en la tabla 25. En la tabla 26 se indican los resultados.

TABLA 25

Ingrediente	% peso
Polímero, tal como se indica en la tabla 26	1
Agua desionizada a un 100%	c.s.
Estabilizante de reología (nota 6, tabla 23)	0,1
Hidróxido sódico (50%)	2,5
Hipoclorito sódico (12,5%, cloro disponible)	8

TABLA 26

Polímero N°	Viscosidad mPa.s		
	Inmed.	a 25°C 4 semanas	a 45°C 4 semanas
AE, Ej. 1	2.900	6.300	5.200
CP-3, Ej. 1	2.200	5.750	6.100

Se prepararon los productos combinando el polímero, agua y estabilizante de reología, ajustando el pH con hidróxido sódico por encima de un pH 12,5, y añadiendo después lejía de cloro. Se puede añadir fragancia, si se desea. Alternativamente, se puede sustituir la lejía de cloro por lejía de liberación de oxígeno, como por ejemplo un compuesto de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 60

Geles de silicona acuosos

En este ejemplo se ilustra el uso de ASAP del ejemplo 1, polímero Q (Ej. 60A), Y (Ej. 60B) y Z (Ej. 60C) cada uno en geles con contenido en polímero de silicona acuoso empleando un peso activo de polímero de aproximadamente 1,5% en la formulación que se indica en la tabla 27. En la tabla 28 se muestran los resultados.

TABLA 27

Ingrediente	% peso
Polímero, tal como se indica en la tabla 28	1,5
Agua desionizada al 100%	c.s.
Fragancia solubilizada	c.s.
Ftalato PEG-7 de dimeticona (nota 1, tabla 12)	0,3
Estabilizante de UV	c.s.
Conservante	c.s.
AMP a un pH tal como se indica en la tabla 28	c.s.

ES 2 307 903 T3

TABLA 28

	Ej. 60A (polímero Q)	Ej. 60B (polímero Y)	Ej. 60C (Polímero Z)
pH	6,9	7,1	7
Inmed. visc., mPa.s	59.800	77.800	58.000
24 h, visc., mPa.s	60,200	77.900	58.200
% Transpar.	62,9	76,2	75.4

Ejemplo 61

Geles acondicionadores acuosos

En este ejemplo se ilustra el uso de ASAP del ejemplo 1, polímeros Q (Ej. 61A), Y (Ej. 61B) y Z (Ej. 61C), cada uno a un peso activo de polímero de aproximadamente 1,2% en geles acuosos que contienen agente acondicionador catiónico empleando la formulación que se muestra en la tabla 29. En la tabla 30 se muestran los resultados.

TABLA 29

Ingrediente	% peso
Polímero, tal como se indica en la tabla 30	1,2
Agua desionizada al 100%	c.s.
Panthenol	0,1
Fragancia solubilizada	c.s.
Policuaternium-11 (nota 7)	0,1
Conservante	c.s.
AMP al pH que se indica en la tabla 30	c.s.

Nota 7. Nombre INCI para copolímero de vinil pirrolidona /metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, neutralizado (GAFQUAT® 755N, ISP).

ES 2 307 903 T3

TABLA 30

	Ej. 61A (polímero Q)	Ej. 61B (polímero Y)	Ej. 61C (polímero Z)
pH	7,1	7,1	7,1
Inmed. visc. mPa.s	41.200	37.800	48.200
24 h. visc., mPa.s	38.100	38.400	79.000
% Transpar.	60,5	72	71,8

Ejemplo 62

Geles de pulverizador transparentes

En este ejemplo se ilustra el uso de ASAP del ejemplo 1, polímeros A (Ej. 62A), C (Ej. 62B) e Y (Ej. 62C), cada uno en un peso activo de polímero de aproximadamente 0,8% en geles de pulverizador transparentes acuosos empleando la formulación que se indica en la tabla 31. En la tabla 32 se muestran los resultados.

TABLA 31

Ingrediente	% peso
Polímero, tal como se indica en la tabla 32	0,8
Agua desionizada al 100%	c.s
Glicerina	2
Conservante	c.s.
Trietanolamina al pH que se indica en la tabla 32	c.s.
Agente quelante de ión metálico	c.s.

TABLA 32

	Ej. 62A (polímero A)	Ej. 62B (polímero C)	Ej. 62C (polímero Y)
pH	6,8	7	6,5
Inmed. visc. mPa.s	7.520	7.800	2.940
24 h., visc. mPa.s	9.440	8.040	4.600
% Transpar.	73	69	82

ES 2 307 903 T3

Ejemplo 63

Tratamientos textiles

- 5 En este ejemplo se ilustra el uso del polímero AS como espesante en una pasta de impresión textil (Ej. 63A) y en una formulación de recubrimiento textil (Ej. 63B), al % de peso activo de polímero que se indica en la tabla 33.

TABLA 33

10	Ingrediente	Ej. 63A	Ej. 63B
	Agua al 100%	c.s.	c.s.
15	Polímero AS, Ej. 1	1,5	0,76
	Hidróxido amónico (28%) a pH	9,7	8,5
20	Aglutinante de emulsión acrílico	5 (nota 8)	41,86 (nota 9)
	Pigmento	5	-
	Desespumante general (nota 10)	-	0,25
25	Nitrato de amonio	-	0,45
	Viscosidad, mPa.s (24 horas)	28.000	244.500*

* Brookfield modelo RVF, huso #6 a 4 rpm

30 Nota 8. PRINTRITE® 595, Noveon, Inc.

Nota 9. HYCAR® 2671, Noveon, Inc.

35 Nota 10. FOAMASTER® DF-160L, Henkel Corp.

Ejemplo 64

Champú acondicionador

- 40 En este ejemplo se ilustra el uso del polímero U del ejemplo 1 en un champú acondicionador perlescente a un peso activo de polímero de aproximadamente 1,5% empleando la formulación que se indica en la tabla 34.

TABLA 34

45	Ingredientes (INCI/nombre comercial)	% peso
	Parte A	
50	1. Agua desionizada	40,3
	2. Polímero U, Ej. 1	1,5
	3. Lauret sulfato sódico (28%) (nota 4), tabla 16)	30
55	4. NaOH (18%) a pH 6,5	c.s.
	Parte B	
	5. Hidroxisultaina de cocoamidopropilo (50%)	10
60	6. Lauret sulfosuccinato disódico (40%)	10
	Parte C	
65	7. Agua desionizada	3
	8. Dióxido de mica y titanio (nota 11)	0,2

ES 2 307 903 T3

	Parte D	
5	9. Dimeticona (60.000 cst) (nota 12)	3
	10. Conservante	c.s.
	Fragancia	c.s.
10	11. Ácido cítrico (50%) a pH 5,3-5,7	c.s.

Peso final 100

Nota 11. Mezcla vendida con la marca comercial TIMIRON® MP-115 Starluster de Rona/Merck KGaA.

Nota 12. Un polisiloxano de dimetilo volátil vendido con la marca comercial Dow Corning 200 Fluid de Dow Corning Corporation.

Se preparó la parte A del champú mezclando el polímero U y agua desionizada, a continuación, introduciendo por mezclado el tensioactivo (#3) con una acción de mezclado suave y ajustando después el pH de la mezcla a aproximadamente 6,5 con el álcali (#4) para proporcionar la fase de gel. A continuación, se mezclaron los ingredientes de la parte B en la fase de gel en el orden enumerado. Se pre-mezclaron los ingredientes de la parte C y se añadió la premezcla a la mezcla del lote anterior. A continuación, se añadieron los ingredientes #9 y #10 de la parte D al lote en el orden enumerado y se ajustó el pH del champú final con el ingrediente #11.

El pH final del producto de champú perlescente fue aproximadamente un pH 5,5, la viscosidad de Brookfield fue aproximadamente 3.600 mPa.s inicialmente y aproximadamente 4.420 mPa.s al cabo de 24 horas. Se preparó también el champú perlescente con dióxido de titanio o mica como ingrediente de pigmento cosmético opacificante #8.

Ejemplos 65-69

Geles acuosos

Se sabe que la viscosidad conseguida con los espesantes poliméricos aniónicos empleados comúnmente puede verse afectada negativamente por la presencia de algunos polímeros aniónicos convencionales. En este ejemplo se ilustra la compatibilidad del ASAP de la presente invención con los espesantes poliméricos aniónicos, como polímero carbómero, y el polímero carbómero modificado hidrofóbicamente, en geles acuosos.

Se preparó una primera serie de geles acuosos (Ejs. 65-69), que contenían cada uno de ellos uno de los siguientes ASAP del ejemplo 1: polímero H (Ejs. 65 A-I), polímero Y (Ejs. 66 A-I), polímero Z (Ejs. 67 A-I), polímero AT (Ejs. 68 A-L), polímero AU (Ejs. 69 A-I) y o bien un polímero carbómero o bien un carbómero modificado hidrofóbicamente tal como se identifica y en la cantidad indicada en las tablas 35-39 respectivamente. Los productos espesantes comerciales empleados, que tenían el nombre INCI Carbómero fueron: un polímero carbómero tradicional, polímero CARBOPOL® 980, y un polímero carbómero modificado hidrofóbicamente, polímero CARBOPOL® Ultrez 21, vendido por Noveon, Inc. (Cleveland, OH). Otros polímeros de carbómero hidrofóbicamente modificados comerciales fueron: polímero CARBOPOL® ETD 2020, también vendido por Noveon, Inc., que tenía el nombre INCI, polímero cruzado Acrilatos/acrilato de alquilo C₁₀₋₃₀ y STABYLEN® 30, vendido por 3V Inc., que tenía el nombre INCI Acrilatos/isodecanoato de vinilo.

Se prepararon los geles acuosos dispersando el espesante polimérico comercial seleccionado en una porción del contenido en agua total, neutralizando la dispersión con AMP (95%) a un pH en el intervalo de aproximadamente 6-6,5, añadiendo después la cantidad seleccionada necesaria a la emulsión acuosa del ASAP del ejemplo 1, y ajustando el contenido en agua y pH, cuando fue necesario, para mantener el pH o la transparencia. El pH, % de transparencia y viscosidad (24 horas) de los geles es el que se indica en las tablas 35-39.

ES 2 307 903 T3

TABLA 35

Ej. N°	Polímero en gel	% peso activo	pH	% Transpar.	Viscosidad mPa.s (24h)
65A	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,5 0,5	6,4	90,2	47.600
65B	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,75 0,5	6,2	84,4	64.200
65C	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	1 0,25	6,4	89,6	65.800
65D	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,5 0,5	6,4	92,8	42.800
65E	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,75 0,5	6,4	90,2	52.000
65F	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® 980	1 0,25	6,5	90,9	49.200
65G	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,5 0,5	6,4	93,7	72.200
65H	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,75 0,5	6,4	92,8	88.200
65I	Polímero H, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	1 0,25	6,4	92,8	76.600

ES 2 307 903 T3

TABLA 36

Ej. N°	Polímero en gel	% peso activo	pH	% Transpar.	Viscosidad mPa.s (24 horas)
66A	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,5 0,5	6,4	82,6	44.600
66B	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,75 0,5	6,3	79,8	57.800
66C	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	1 0,25	6,4	78,3	55.800
66D	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,5 0,5	6,4	88,1	44.700
66E	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,75 0,5	6,4	84,5	55.200
66F	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® 980	1 0,25	6,4	88	50.000
66G	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,5 0,5	6,5	91,9	63.600
66H	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,75 0,5	6,5	92	81.800
66I	Polímero Y, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	1 0,25	6,5	91,3	59.800

ES 2 307 903 T3

TABLA 37

Ej. N°	Polímero en gel	% peso activo	pH	% Transpar.	Viscosidad mPa.s (24 horas)
67A	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,5 0,5	6,3	76,9	40.200
67B	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,75 0,5	6,5	81,2	57.200
67C	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	1 0,25	6,4	80,9	36.200
67D	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,5 0,5	6,5	88,9	34.400
67E	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,75 0,5	6,4	81,8	42.000
67F	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® 980	1 0,25	6,4	82,7	40.200
67G	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,5 0,5	6,5	90,5	51.200
67H	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,75 0,5	6,5	90,1	59.800
67I	Polímero Z, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	1 0,25	6,5	89,3	45.900

ES 2 307 903 T3

TABLA 38

Ej. N°	Polímero en gel	% peso activo	pH	% Transpar.	Viscosidad mPa.s (24 horas)
68A	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,5 0,5	6,5	87,5	56.400
68B	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,75 0,5	6,5	85,5	83.200
68C	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	1 0,25	6,5	80,9	45.600
68D	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,5 0,5	6,5	84,7	45.800
68E	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,75 0,5	6,5	82,7	62.800
68F	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® 980	1 0,25	6,5	81,1	39.200
68G	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,5 0,5	6,5	88,1	72.800
68H	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,75 0,5	6,5	84,6	98.200
68I	Polímero AT, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	1 0,25	6,5	84,5	67.400
68J	Polímero AT, Ej. 1 STABYLEN® 30	0,5 0,5	6,5	77,8	39.400
68K	Polímero AT, Ej. 1 STABYLEN® 30	0,75 0,5	6,4	71,8	43.200
68L	Polímero AT, Ej. 1 STABYLEN® 30	1 0,25	6,4	66,5	31.800

ES 2 307 903 T3

TABLA 39

Ej. N°	Polímero en gel	% peso activo	pH	% Transpar.	Viscosidad mPa.s (24 horas)
69A	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,5 0,5	6,4	88,6	57.800
69B	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	0,75 0,5	6,5	89,5	73.400
69C	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® ETD 2020	1 0,25	6,5	87,9	55.800
69D	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,5 0,5	6,5	89,9	43.400
69E	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® 980	0,75 0,5	6,5	89,8	58.200
69F	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® 980	1 0,25	6,5	89,3	47.600
69G	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,5 0,5	6,5	89,2	70.000
69H	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	0,75 0,5	6,5	85,8	79.800
69I	Polímero AU, Ej. 1 CARBOPOL® Ultrez 21	1 0,25	6,5	88,5	51.600

Se preparó una segunda serie de geles acuosos que contenían cada uno de los ASAP anteriores siguiendo el procedimiento que se ha descrito a excepción de que tras la dispersión en agua del espesante comercial seleccionado, se añadió el ASAP seleccionado y se neutralizó la combinación resultante con AMP (95%) a aproximadamente un pH de 6-6,5. Los resultados del % de transparencia Y la viscosidad a las 24 horas conseguidos para esta segunda serie de geles acuosos fue sustancialmente similar a la de los geles que contenían ASAP correspondientes en la primera serie de geles acuosos.

Los resultados demuestran que los ASAP de la presente invención se pueden emplear en combinación con un carbómero convencional, o carbómero modificado, espesantes en gel acuoso, sin sacrificar la viscosidad.

Con fines comparativos, en la tabla 40 se muestra la viscosidad conseguida en un gel acuoso con polímero comercial neutralizado con AMP en ausencia de ASAP.

TABLA 40

Polímero en gel	% peso activo	pH	Viscosidad mPa.s (24 horas)
CARBOPOL® ETD 2020	0,5	6,3	26.500-26.600
CARBOPOL® ETD 2020	0,25	6,3	16.500
CARBOPOL® 980	0,5	6,4	43.800
CARBOPOL® 980	0,25	6,4	27.900
CARBOPOL® Ultrez 21	0,5	6,4	46.800-46.950
CARBOPOL® Ultrez 21	0,25	6,4	35.600
STABYLEN® 30	0,5	6,5	16.100
STABYLEN® 30	0,25	6,5	12.600

Ejemplo 70

Geles acuosos

En este ejemplo se demuestra el uso de ASAP, polímero AT del ejemplo 1, en combinación con polímero carbónico modificado hidrofóbicamente comercial, CARBOPOL® Ultrez 21 (Noveon, Inc., Cleveland OH) para conseguir beneficiosamente un inesperado aumento de la viscosidad al mismo tiempo que se mantienen las propiedades estéticas y de recogida de gel deseables asociadas con los geles producidos con dicho polímero comercial.

Se prepararon geles acuosos que contenían diversas cantidades de cada uno de los polímeros que se muestran en la tabla 41 a continuación. Se prepararon los geles añadiendo el polímero comercial a agua y dispersándolo previamente por mezclado con agitación durante aproximadamente 15 minutos, evitando la entrada de aire, y dejando en reposo la mezcla sin agitación durante aproximadamente 30 minutos para proporcionar una dispersión de polímero. A continuación, se añadió la cantidad necesaria de polímero AT en la dispersión de polímero anterior y suficiente AMP (95%) a la mezcla polimérica para ajustar el pH en el intervalo de aproximadamente 6,4 a 6,8 para formar un gel.

Se prepararon dos series de geles que contenían, en función del peso de la composición, o bien un contenido en polímero total de aproximadamente 1,25% de peso activo (Ej. 70A-F) o bien 1% de peso activo (Ej. 70G-K). Se determinó la viscosidad según el método A. Se evaluó subjetivamente la recogida de gel sumergiendo tres dedos en el gel para recoger una untada de gel y observando las propiedades de amortiguación (cushioning) del gel que se adhería a los dedos. El término "amortiguación" se refiere de manera general a la firmeza de un gel y la capacidad de una untada de gel para adherirse a los dedos y mantener una punta firme (es decir, gel en punta). La recogida de gel fue valorada subjetivamente en función la amortiguación observado del siguiente modo: excelente = punta pronunciada o sostenida, muy buena = punta mediana o sostenida, buena = punta ligera a media, marginal = punta ligera y débil = sin punta, uniforme. La recogida de gel es un atributo de producto sensorial que observa el consumidor cuando el usuario saca físicamente el gel del contenedor, como un bote, y lo exprime para que salga del tubo en los dedos para su aplicación en el pelo o la piel. En la tabla 41 se muestran los resultados de las evaluaciones de la viscosidad y la recogida.

ES 2 307 903 T3

TABLA 41

Ej. N°	% peso polímero AT, (Ej. 1)	% peso CARBOPOL® Ultrez 21	Viscosidad Brookfield (mPa.s)	Recogida de gel
70A	1,25	---	21.200	Débil
70B	1	0,25	60.400	buena
70C	0,75	0,5	97.600	muy buena
70D	0,5	0,75	125.000	excelente
70E	0,25	1	125.000	excelente
70F	---	1,25	93.600	excelente
70G	1	---	11.400	excelente
70H	0,75	0,25	21.800	buena
70I	0,5	0,5	67.200	muy buena
70J	0,25	0,75	93.800	excelente
70K	--	1	76.600	excelente

Los resultados demuestran que se consiguió un inesperado aumento de la viscosidad a un contenido de polímero total de aproximadamente 1,25% de peso activo cuando la proporción en peso de ASAP: polímero comercial fue aproximadamente 3:2 (Ej. 70C), aproximadamente 2:3 (Ej. 70D) y aproximadamente 1:4 (Ej. 70E). A un contenido de polímero total de aproximadamente 1% de peso activo, se consiguió un inesperado aumento de la viscosidad cuando la relación en peso de ASAP: polímero comercial fue aproximadamente 1:3 (Ej. 70J).

La recogida de los geles de los Ej. 70B-E y Ejs. 70H-J fue juzgada con buena a excelente, lo que indica la compatibilidad de ASAP con el polímero comercial.

Se observó de manera sorprendente que los ASAP hinchables en agua pueden utilizarse en combinación con espesante polimérico aniónico, como por ejemplo un polímero de carbómero o un polímero de carbómero modificado hidrofóticamente, para proporcionar una viscosidad que es inesperadamente más alta que la suma de la viscosidad de los polímeros individuales a la misma concentración.

Se puede deducir de los ejemplos expuestos que los polímeros de la presente invención pueden utilizarse en diferentes composiciones acuosas e hidroalcohólicas. Se pretende que la explicación y los estudios descritos sean solamente ilustrativos de la presente invención sin que sean limitativos.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero asociativo que es el producto de polimerización de una mezcla de monómeros que comprenden:

(a) al menos un monómero vinílico ácido o una sal del mismo;

(b) al menos un monómero vinílico no iónico;

(c) un primer monómero asociativo, que tiene un primer grupo final hidrófobo;

(d) al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un segundo monómero asociativo que tiene un segundo grupo final hidrófobo, un monómero semihidrófobo, y una combinación de ellos, conteniendo dicho monómero semihidrófobo (i) una porción etilénicamente insaturada y (ii) una porción de polioxialquileo; y, opcionalmente, un componente seleccionado entre:

(e) un monómero de reticulación, un agente de transferencia de cadena y una combinación de ellos;

siempre que cuando el monómero (d) sea un segundo monómero asociativo, los grupos finales hidrófobos primero y segundo de los monómeros asociativos (c) y (d) se seleccionen independientemente de clases de hidrocarburos iguales o diferentes, y cuando los grupos finales hidrófobos primero y segundo se seleccionen de la misma clase de hidrocarburos, las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos difieren en al menos 8 átomos de carbono.

2. El polímero de la reivindicación 1 comprendiendo la mezcla de monómeros (en función del peso total de la mezcla de monómeros) de 10 a 75 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado entre (a) de 10 a 90 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (b); de 0,1 a 25 por ciento en peso de dicho monómero (c); de 0,1 a 25 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (d); y opcionalmente hasta un 20 por ciento en peso de un componente(s) seleccionado de (e).

3. El polímero de la reivindicación 1 comprendiendo dicha mezcla de monómeros (en función del peso total de la mezcla de monómeros) de 30 a 75 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado entre (a) al menos 25 por ciento en peso, pero no más de 60 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (b); de 0,5 a 20 por ciento en peso de dicho monómero (c); de 0,5 a 20 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (d) y, opcionalmente, hasta un 20 por ciento en peso de un monómero de reticulación seleccionado de (e).

4. El polímero de la reivindicación 1, comprendiendo dicha mezcla de monómeros (en función del peso total de la mezcla de monómeros) de 10 a 30 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (a); más de un 60 por ciento en peso de al menos un monómero seleccionado de (b); de 0,5 a 5 por ciento en peso de dicho monómero (c); de 0,5 a 5 por ciento en peso de al menos un monómero semihidrófobo seleccionado de (d); y de 0,5 a 5 por ciento en peso de un agente de transferencia de cadena seleccionado de (e).

5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores seleccionándose el monómero de vinilo ácido del grupo que consiste en un monómero de vinilo con contenido en ácido carboxílico, un monómero de vinilo con contenido en ácido sulfónico, un monómero de vinilo con contenido en ácido fosfónico y una combinación de ellos.

6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero de vinilo ácido es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o una combinación de ellos.

7. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores seleccionándose la sal del grupo que consiste en una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio, una sal de amonio sustituida con alquilo y una combinación de las mismas.

8. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero de vinilo no iónico es un compuesto que presenta cualquiera de las fórmulas (I) ó (II):



en la que, en cada una de las fórmulas (I) y (II), X es H o metilo; y Z es $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}^1$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{H}$, N-(2-pirrolidonil)-N-caprolactamilo, $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-etilenurea}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$, o $-(\text{CH}_2)_x\text{SiR}_3$; x es un entero en el intervalo de 1 a aproximadamente 6; cada R es independientemente alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; cada R^1 es independientemente alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, alquilo de $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ sustituido con hidroxilo, o alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ sustituido con halógeno.

9. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el monómero de vinilo no iónico se selecciona del grupo que consiste en un éster de C₁-C₈ de ácido acrílico, un éster de C₁-C₈ de ácido metacrílico, y una combinación de ellos.

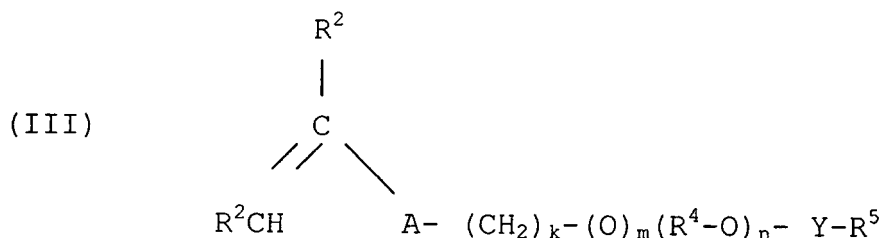
10. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores seleccionándose el monómero de vinilo no iónico del grupo que consiste en acrilato de etilo, metacrilato de metilo y una combinación de ellos.

11. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el monómero de vinilo no iónico una combinación de acrilato de etilo y metacrilato de metilo en una relación en peso de al menos 2:1, respectivamente.

12. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprendiendo los monómeros asociativos primero y segundo un grupo final insaturado polimerizable, un grupo final hidrófobo de alquilo de C₈-C₄₀, y un grupo polioxialquileno dispuesto entre el grupo final insaturado y el grupo final hidrófobo y unido covalentemente a ellos.

13. El polímero de la reivindicación 12, siendo el grupo polioxialquileno un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque que comprende de 5 a 250 unidades de oxialquileno de C₂-C₄.

14. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo el primer monómero asociativo y el segundo monómero asociativo, cada uno de ellos independientemente, compuestos que presentan la fórmula (III):



en la que

R² es independientemente H, metilo, -C(O)OH, o -C(O)OR³; R³ es alquilo de C₁-C₃₀; A es -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, CH₂O-, -NHC(O)NH-, C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(O)- Ar es un arilo divalente; E es H o metilo, z es 0 ó 1; k es un entero en el intervalo de 0 a 30; m es 0 o 1, siempre que cuando k sea 0, m sea 0 y cuando k se encuentre en el intervalo de 1 a 30, m sea 1; (R⁴-O)_n es un polioxialquileno que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno de C₂-C₄, siendo R⁴ C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, y n es un entero en el intervalo de 5 a 250; Y es -R⁴O-, R⁴NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R⁴NHC(O)NH-, o -C(O)NHC(O)-; R⁵ es un alquilo sustituido o sin sustituir seleccionado del grupo que consiste en alquilo lineal de C₈-C₄₀, un alquilo ramificado de C₈-C₄₀, un alquilo carbocíclico de C₈-C₄₀, un fenilo sustituido con alquilo de C₂-C₄₀, alquilo de C₂-C₄₀ sustituido con arilo, y un éster complejo de C₈-C₈₀; siendo R⁵ un grupo alquilo que comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido y un grupo halógeno.

15. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero (d) es un segundo monómero asociativo; teniendo el primer monómero asociativo (c) y el segundo monómero asociativo (d) cada uno de ellos un grupo final hidrófobo seleccionado independientemente del grupo de clases de hidrocarburo que consiste en alquilo lineal de C₈-C₄₀, un alquilo ramificado de C₈-C₄₀, un alquilo carbocíclico de C₈-C₄₀, un fenilo sustituido con alquilo de C₂-C₄₀, un alquilo de C₂-C₄₀ sustituido con arilo, y un éster complejo de C₈-C₈₀.

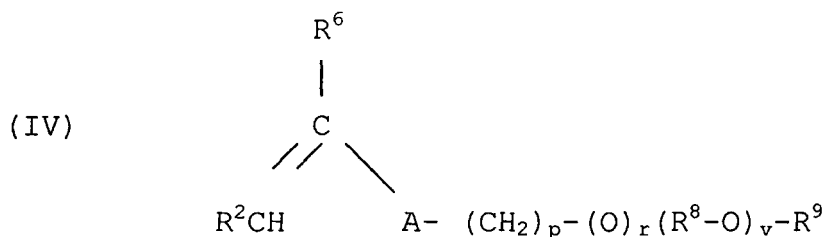
16. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros (c) y (d) comprenden un grupo alquilo lineal de C₈-C₄₀, y las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos primero y segundo difieren entre sí en al menos 8 átomos de carbono.

17. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fórmulas moleculares de los grupos finales hidrófobos primero y segundo difieren entre sí en al menos 10 átomos de carbono.

18. El polímero de la reivindicación 1, en el que el grupo polioxialquileno es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque que comprende de 5 a 250 unidades de oxialquileno de C₂-C₄.

ES 2 307 903 T3

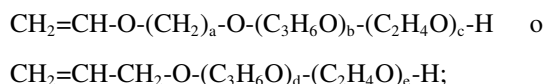
19. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, incluyendo la mezcla de monómeros al menos un monómero semihidrófobo (d) que es un compuesto que tiene las siguientes fórmulas (IV) o (V):



en la que, en cada una de las fórmulas (IV) y (V):

cada R^6 es independientemente H, alquilo de C_1 - C_{30} , $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, o $\text{C}(\text{O})\text{OR}^7$; R^7 es alquilo de C_1 - C_{30} , A es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ Ar es un arilo divalente; E es H o metilo, z es 0 ó 1; p es un entero en el intervalo de 0 a 30; y r es 0 ó 1; siempre que cuando p sea 0, r sea 0, y cuando p se encuentre en el intervalo de 1 a 30, r sea 1; $(\text{R}^8-\text{O})_v$ es un polioxialquileo que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileo de C_2 - C_4 , siendo R^8 C_2H_4 , C_3H_6 , o C_4H_8 , y v es un entero en el intervalo de 5 a 250; R^9 es H o un alquilo de C_1 - C_4 , y D es un alquilo insaturado de C_8 - C_{30} o un alquilo insaturado de C_8 - C_{30} sustituido con carboxi.

20. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, incluyendo la mezcla de monómeros un monómero semihidrófobo que presenta una de las siguientes fórmulas químicas:



en la que a es preferiblemente 2, 3, ó 4; b es preferiblemente un entero en el intervalo de 1 a 10; c es preferiblemente un entero en el intervalo de 5 a 50; d es un entero en el intervalo de 1 a 10; y e es un entero en el intervalo de 5 a 50.

21. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, conteniendo la mezcla de monómeros al menos un monómero de reticulación.

22. El polímero de la reivindicación 21, incluyendo la mezcla de monómeros de 0,1 a 2 por ciento en peso de un monómero de reticulación.

23. El polímero de la reivindicación 22, siendo el monómero de reticulación un éster de acrilato de un polialcohol que tiene al menos dos grupos de éster de acrilato, un éster de metacrilato de un polialcohol que tiene al menos dos grupos éster de metacrilato o una combinación de ellos.

24. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, conteniendo la mezcla de monómeros al menos un agente de transferencia de cadena.

25. El polímero de la reivindicación 24, incluyendo la mezcla de monómeros de 0,1 a 10 por ciento en peso de al menos un agente de transferencia de cadena.

26. El polímero de la reivindicación 25 seleccionándose el agente de transferencia de cadena del grupo que consiste en un grupo tio, un compuesto disulfuro, un fosfito, un hipofosfito, un compuesto haloalquilo y una combinación de ellos.

27. Una composición que comprende el polímero asociativo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores y agua que tiene un pH por encima de 2.

28. La composición de la reivindicación 27 que comprende además uno o más componentes seleccionados entre un agente de ajuste del pH, un agente de tamponado, un agente quelante de ión metálico, un agente fijador, un formador de película, un dispersante, un modificador de la reología auxiliar, un agente acondicionador del cabello, un agente acondicionador para la piel, un agente para el alisado o ondulado del cabello químico, un colorante, un agente tensioactivo, un agente de modificación de película de polímero, un agente de acabado de producto y un propelente.

29. La composición de la reivindicación 27 o 28 que comprende además un polímero de silicona.

ES 2 307 903 T3

30. La composición de la reivindicación 27 o 28 que comprende además un alcohol monohidroxílico de C_1-C_8 , un polialcohol de C_1-C_8 o una mezcla de ellos.

5 31. La composición de la reivindicación 28 en la que el modificador de reología auxiliar se selecciona entre un carbómero, un carbómero modificado hidrofóbicamente, y mezclas de ellos.

32. La composición de la reivindicación 27 a 31 en forma de líquido, gel, pulverizador, emulsión, semisólido o sólido.

10 33. Un proceso para la preparación de un polímero asociativo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26 que comprende la polimerización en emulsión de dicha mezcla de monómeros en un medio acuoso, a un pH de no más de 4, en presencia de un iniciador de radicales libres, y a una temperatura de reacción en el intervalo de 30 a 95°C.

15 34. El proceso de la reivindicación 33, llevándose a cabo la polimerización en emulsión en presencia de una cantidad emulsionante de un agente aniónico, un agente tensioactivo no iónico, un agente anfótero o una combinación de ellos.

20 35. Un polímero asociativo producido a través del proceso de polimerización en emulsión de la reivindicación 33 o 34.

25

30

35

40

45

50

55

60

65