



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 180**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08004041 .3**

96 Fecha de presentación : **05.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1970391**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Dispersiones de poliuretano para uso en productos de aseo personal.**

30

Prioridad: **14.03.2007 US 717864**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.09.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.09.2011

73

Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205, US

72

Inventor/es: **Berezkin, Yuliya;**
Schmitt, Peter D. y
Unal, Serkan

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 180 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

Dispersiones de poliuretano para uso en productos de aseo personal

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano, a un procedimiento para prepararlas y a su uso en aplicaciones cosméticas tales como fijadores para el cabello.

10 Las dispersiones de poliuretano se han incorporado recientemente en productos cosméticos tales como fijadores para el cabello, lociones bronceadoras, etc., ofreciendo varias ventajas con respecto a las tecnologías convencionales tales como los copolímero acrílicos y de acrilamida, polivinilpirrolidona y copolímero de PVP/VA. Tales ventajas incluyen compatibilidad con el agua, facilidad de formulación de esprays con bajo contenido de COV, resistencia al agua y excelente capacidad de formación de películas. Específicamente en productos para el aseo del cabello, las dispersiones de poliuretano proporcionan un gran efecto de fijación sin tacto pegajoso, excelente retención del peinado debido a la memoria elástica del polímero, aspecto y tacto natural. Todos estos atributos son altamente valiosos para el consumidor. Las dispersiones de poliuretano comerciales diseñadas como fijadores para el cabello y polímeros para el peinado del cabello generalmente presentan una buena retención de los rizos con alta humedad, retención del peinado, buen tacto y brillo. Sin embargo, su falta de adhesión al cabello se demuestra por una amplia descamación sobre el cabello después de peinarse. Esto crea un significativo problema estético para los consumidores.

20 El reto de diseñar un polímero para fijadores para el cabello consiste en lograr un equilibrio entre los requisitos frecuentemente conflictivos: el polímero debe ser suficientemente hidrófobo como para proporcionar la retención de los rizos incluso bajo condiciones húmedas, mientras que debe permanecer suficientemente hidrófilo con el fin de poder eliminarse del cabello lavando con agua. Por tanto, el polímero tiene que poseer una combinación óptima de temperatura de transición vítrea, flexibilidad y peso molecular para proporcionar fuerza de fijación, elasticidad, adhesión al cabello y tacto suave.

25 La patente de EE.UU. nº 5.626.840 desvela fijadores para el cabello basados en dispersiones de poliuretano que se preparan utilizando ácido carboxílico sustituido con 2,2-hidroximetilo. Ilustra cómo lograr una buena resistencia a la humedad y características de spray usando poliuretanos solubles o dispersables en agua. Los ejemplos demuestran la eficacia del polímero sólo en formulaciones de spray en aerosol que contienen alcohol. Esto es perjudicial tanto para el medioambiente como para la salud del cabello. Finalmente, la invención utiliza un intervalo de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) de 0,35 - 2,25 meq de COOH por gramo de poliuretano en la dispersión de poliuretano que debe observarse con el fin de que la dispersión sea eficaz.

35 Sin embargo, la divulgación no enseña cómo evitar el problema común de la descamación del polímero sobre el cabello logrando una buena adhesión al cabello. Además, no enseña cómo obtener la retención del peinado, por ejemplo, comportamiento elástico del polímero. Finalmente, preferentemente debe usarse una menor cantidad de ácido, mientras que todavía se logre la retención de los rizos y la capacidad de lavado, ya que el ácido tiende a acelerar la rotura del polímero.

40 La patente de EE.UU. 6.613.314 desvela composiciones remodelables para el cabello que utilizan dispersiones de poliuretano. Durante la preparación del poliuretano se forma un prepolímero de funcionalidad isocianato. El prepolímero incorpora al menos un compuesto de hidrógeno poliactivo que es soluble en el medio de dispersión. Preferentemente se utilizan compuestos sulfonados. El grupo sulfónico se incorpora en el prepolímero, en vez de mediante el segmento de urea.

45 La patente de EE.UU. nº 6.106.813 desvela poliéster-poliuretanos que son adecuados en aplicaciones cosméticas. Desvela una nueva familia de poliéster-poliuretanos que poseen no sólo buenas propiedades de formación de películas, sino que también confieren gran rigidez y excelente resistencia a la eliminación por el agua y detergentes. Con respecto a las aplicaciones de peinado del cabello/fijador para el cabello, los ejemplos en la patente demuestran el uso de la invención sólo en lociones de moldeado del peinado del cabello, reivindicando buena retención de la forma.

Sin embargo, la referencia no menciona la adhesión al cabello o cómo lograr una excelente resistencia a la humedad con buena capacidad de eliminación por agua. Tampoco menciona importantes atributos de los polímeros para el peinado del cabello/fijadores para el cabello tales como tacto natural y lustre del cabello.

50 La patente de EE.UU. nº 6.277.386 desvela poliuretanos dispersables en agua para uso en aplicaciones cosméticas que comprenden un prepolímero obtenido haciendo reaccionar un polioliol, un diol de bajo peso molecular y un diisocianato, y un extensor de cadena de diamina.

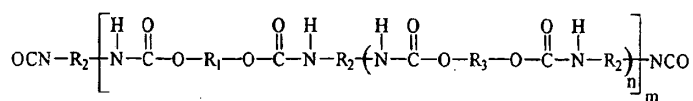
Por tanto, el fin de la presente invención era proporcionar una composición de polímero que mejorara la adhesión al cabello y también demostrara excelente retención de los rizos y del peinado, tacto y aspecto natural.

5 La presente invención proporciona una composición que muestra excelente adhesión al cabello. En comparación con dispersiones de poliuretano para fijadores para el cabello comercialmente disponibles, la composición de la presente invención confiere significativamente menos descamado o en absoluto no lo confiere. Además, proporciona retención mejorada de la humedad, alto lustre y tacto natural en comparación con las dispersiones de poliuretano anteriormente mencionadas.

Resumen de la invención

10 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano adecuada para uso en productos de aseo personal, comprendiendo el poliuretano disperso los productos de reacción de:

A) un prepolímero según la fórmula:



en la que

R₁ representa un radical divalente de un compuesto con funcionalidad dihidroxilo,

15 R₂ representa un radical de hidrocarburo de un poliisocianato alifático o cicloalifático,

R₃ representa un radical de un diol de bajo peso molecular, opcionalmente sustituido con grupos iónicos,

n es de 0 a 5, y

m es >1;

20 B) al menos un extensor de cadena según la fórmula:



en la que R₄ representa un radical alquileo u óxido de alquileo no sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos; y

C) al menos un extensor de cadena según la fórmula:

25
$$\text{H}_2\text{N-R}_5\text{-NH}_2$$

en la que R₅ representa un radical alquileo sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un fijador para el cabello que comprende:

A) preparar una dispersión acuosa de poliuretano

30 1) formando un prepolímero con funcionalidad isocianato haciendo reaccionar

1a) un polioli,

1b) un poliisocianato alifático o cicloalifático, y

1c) un diol de bajo peso molecular opcionalmente sustituido con grupos iónicos;

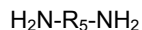
2) extendiendo la cadena del prepolímero con

35 2a) al menos un extensor de cadena según la fórmula:



en la que R_4 representa un radical alquileo u óxido de alquileo no sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos, y

2b) al menos un extensor de cadena según la fórmula:



5 en la que R_5 representa un radical alquileo sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos,

en presencia de un disolvente orgánico para formar un poliuretano;

3) dispersar el poliuretano en agua; y

4) eliminar el disolvente orgánico, produciendo una dispersión acuosa de poliuretano; y

10 mezclar la dispersión de poliuretano con agua o etanol.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Compuestos de dihidroxilo adecuados para proporcionar el radical divalente R_1 son aquellos que tienen dos grupos hidroxilo y que tienen pesos moleculares promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 16.000, y preferentemente de aproximadamente 750 a aproximadamente 5.000. Ejemplos de los compuestos de alto peso molecular son poliolésteres, poliéteres, polihidroxi-policarbonatos, polihidroxi-poliacetatos, polihidroxi-poliacrilatos, polihidroxi-poliésteramidas, polihidroxi-poliálcaldienos y polihidroxi-polioéteres. Se prefieren poliolésteres, poliéteres y polihidroxi-policarbonatos. Mezclas de diversos tales compuestos también están dentro del alcance de la presente invención.

El (Los) polidioléster(es) puede(n) prepararse de manera conocida a partir de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o anhídridos de los mismos (por ejemplo, ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico), además de anhídridos de ácido (tales como anhídrido de ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o una mezcla de los mismos) y alcoholes dihidroxilados tales como, por ejemplo, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol o mezclas de los mismos. Por supuesto, los compuestos de dihidroxilo cicloalifáticos y/o aromáticos también son adecuados como alcohol(es) dihidroxilado(s) para la preparación del (de los) polioléster(es). Los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores, o mezclas de los mismos, también puede usarse en lugar del ácido policarboxílico libre para la preparación de los poliésteres.

Los polidiolésteres también pueden ser naturalmente homopolímeros o copolímeros de lactonas que se obtienen preferentemente por reacciones de adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirólactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona con las moléculas de iniciador difuncionales adecuadas tales como, por ejemplo, los alcoholes dihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente. Se prefieren los polímeros de ϵ -caprolactona correspondientes.

Policarbonatos que contienen grupos hidroxilo incluyen aquellos por sí conocidos tales como los productos obtenidos de la reacción de dioles tales como (1,3-)propanodiol, (1,4-)butanodiol y/o (1,6-)hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

40 Poliéteres adecuados se obtienen de una manera conocida mediante la reacción de compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno; óxido de propileno; óxido de butileno; óxido de estireno; tetrahidrofurano o epíclorhidrina o con mezclas de estos óxidos de alquileo. Se prefiere que los poliéteres no contengan más de aproximadamente el 10% en peso de unidades de óxido de etileno. Lo más preferentemente se usan poliéteres obtenidos sin la adición de óxido de etileno.

45 Compuestos de partida adecuados que contienen átomos de hidrógeno reactivos incluyen, por ejemplo, agua y los alcoholes dihidroxilados expuestos para preparar los poliolésteres.

Según la invención también son adecuados poliéteres modificados por polímeros de vinilo. Los productos de este tipo pueden obtenerse polimerizando, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (las patentes de EE.UU. n° 3.383.351; 3.304.273; 3.523.095; 3.110.695 y la patente alemana n° 1.152.536).

Entre los polioéteres que deben mencionarse particularmente están los productos de condensación obtenidos a partir de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Los productos obtenidos son tanto polioéteres mixtos, polioéter-ésteres como polioéter-ésteramidas, dependiendo de los co-componentes.

5 Poliacetales adecuados incluyen los compuestos que pueden prepararse a partir de aldehídos, por ejemplo, formaldehído, y glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano etoxilado y (1,6-)hexanodiol. Los poliacetales adecuados con el fin de la invención también pueden prepararse por la polimerización de acetales cíclicos.

10 Polihidroxi-poliésteramidas y poliaminas adecuadas son, por ejemplo, los condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de ácidos carboxílicos saturados e insaturados polibásicos o sus anhídridos y aminoalcoholes saturados o insaturados polivalentes, diaminas, poliaminas y mezclas de los mismos.

15 Monómeros adecuados para producir poliacrilatos hidroxifuncionales incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, anhídrido maleico, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de 2-isocianato-etilo y metacrilato de 2-isocianato-etilo.

Polialcadienos adecuados incluyen polibutadienos y poliisoprenos tales como la resina POLY bd de Elf Atochem North America, Filadelfia, PA. También se incluyen poliisopreno hidrogenado y polibutadieno hidrogenado. Ejemplos de aquellos incluyen KRATON L-2203 de Shell Chemical, Houston, Tex., y resinas POLYTAIL de Mitsubishi Chemical, Tokio, Japón.

20 También pueden usarse mezclas de los compuestos dihidroxílicos anteriormente descritos.

Poliisocianatos adecuados para proporcionar el radical de hidrocarburo R_2 incluyen diisocianatos orgánicos que tienen un peso molecular de aproximadamente 112 a 1.000, y preferentemente de aproximadamente 140 a 400. Diisocianatos preferidos son aquellos representados por la fórmula general $R_2(NCO)_2$ indicada anteriormente en la que R_2 representa un grupo de hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático divalente que tiene 6-15 átomos de carbono. Ejemplos de los diisocianatos orgánicos que son adecuados incluyen tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, isómeros de toluendiisocianato (TDI) tales como 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, mezclas de estos isómeros, TDI hidrogenado, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas isoméricas con 2,4'- y opcionalmente 2,2'-diisocianatodifenilmetano, y 1,5-diisocianatonaftaleno. Por supuesto, pueden usarse mezclas de diisocianatos. Los diisocianatos preferidos son los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

35 Particularmente se prefieren 1,6-hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato.

Los dioles de bajo peso molecular normalmente producen una rigidización de la cadena del polímero, y se usan opcionalmente. Por "dioles de bajo peso molecular" se indica dioles que tienen un peso molecular de aproximadamente 62 a 700, preferentemente de 62 a 200. Pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Los compuestos preferidos sólo contienen grupos alifáticos. Los dioles de bajo peso molecular que tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butilen-1,3-glicol, neopentilglicol, butiletilpropanodiol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hexano-1,6-diol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), y mezclas de los mismos.

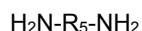
45 Opcionalmente, los dioles de bajo peso molecular pueden contener grupos iónicos o potencialmente iónicos. Dioles de menor peso molecular adecuados que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos son los desvelados en la patente de EE.UU. nº 3.412.054. Los compuestos preferidos incluyen ácido dimetilolbutanoico (DMBA), ácido dimetilolpropiónico (DMBA) y poliésterdiol de caprolactona que contiene carboxilo. Si se usan dioles de menor peso molecular que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos, se usan en una cantidad de forma que estén presentes < 0,30 meq por gramo de poliuretano en la dispersión de poliuretano. Preferentemente no se usan los dioles de bajo peso molecular que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos.

El prepolímero se extiende en sus cadenas usando dos clases de extensores de cadena. Primero, compuestos que tienen la fórmula:



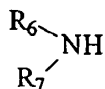
en la que R_4 representa un radical alquileo u óxido de alquileo no sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos. Alquiliendiaminas incluyen hidracina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina y piperazina. Las diaminas de óxido de alquileo incluyen dipropilamina-dietilenglicol (DPA-DEG disponible de Tomah Products, Milton, WI), 2-metil-1,5-pentanodiamina (Dytec A de DuPont), hexanodiamina, isoforondiamina y 4,4-metilendi(ciclohexilamina), y las éteraminas de la serie de DPA disponibles de Tomah Products, Milton, WI, que incluyen dipropilamina-propilenglicol, dipropilamina-dipropilenglicol, dipropilamina-tripropilenglicol, dipropilamina-poli(propilenglicol), dipropilamina-etilenglicol, dipropilamina-poli(etilenglicol), dipropilamina-1,3-propanodiol, dipropilamina-2-metil-1,3-propanodiol, dipropilamina-1,4-butanodiol, dipropilamina-1,3-butanodiol, dipropilamina-1,6-hexanodiol y dipropilamina-ciclohexano-1,4-dimetanol. También pueden usarse mezclas de las diaminas enumeradas.

La segunda clase de extensores de cadena son compuestos que tienen la fórmula:



en la que R_5 representa un radical alquileo sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos. Tales compuestos tienen un grupo iónico o potencialmente iónico y dos grupos que son reactivos con grupos isocianato. Tales compuestos contienen dos grupos reactivos con isocianato y un grupo iónico o grupo que puede formar un grupo iónico. El grupo iónico o el grupo potencialmente iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en grupos amonio terciarios o cuaternarios, grupos convertibles en un grupo tal, un grupo carboxilo, un grupo carboxilato, un grupo ácido sulfónico y un grupo sulfonato. La conversión al menos parcial de los grupos convertibles en grupos de sal del tipo mencionado puede tener lugar antes o durante el mezclado con agua. Compuestos específicos incluyen diaminosulfonatos tales como, por ejemplo, la sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (AAS) o la sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminopropiónico.

El poliuretano según la invención también puede incluir compuestos que están situados en cada caso en los extremos de la cadena y terminan dichas cadenas (terminadores de cadenas). Estos terminadores de cadenas pueden derivarse de compuestos que tienen la fórmula:



en la que R_6 es un átomo de H o radical alquileo que opcionalmente tiene un extremo hidroxilo y R_7 es un radical alquileo que tiene opcionalmente un extremo hidroxilo. Compuestos adecuados incluyen compuestos tales como monoaminas, particularmente monoaminas secundarias, o monoalcoholes. Ejemplos incluyen: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxi-propilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfina, piperidina, dietanolamina y derivados sustituidos adecuados de la misma, amida-aminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias tales como N,N-dimetilamino-propilamina y similares. También son adecuados alcoholes terminadores de cadenas tales como alcoholes $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ o superiores que incluyen metanol, butanol, hexanol, alcohol 2-etilhexílico, alcohol isodecílico y similares, e incluso mezclas de los mismos, además de aminoalcoholes tales como aminometilpropanol (AMP).

En una realización de la invención, el dietilenglicol se incorpora en la dispersión de poliuretano o bien como el diol de bajo peso molecular o bien como parte del extensor de cadena no iónico mediante el uso de dipropilamina-dietilenglicol. Si el dietilenglicol se usa como el diol de bajo peso molecular, entonces el DPA-DEG no se usa preferentemente como el extensor de cadena no iónico. Asimismo, si el DPA-DEG se usa como extensor de cadena no iónico, entonces el dietilenglicol no se usa preferentemente como el diol de bajo peso molecular. El uso del dietilenglicol o DPA-DEG es especialmente deseable cuando la dispersión de poliuretano se incorpore en un fijador para el cabello, ya que el dietilenglicol aumenta significativamente la adhesión al cabello.

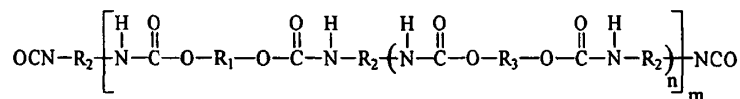
La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de una dispersión de poliuretano adecuada para uso en productos de aseo personal que comprende a) hacer reaccionar en una primera etapa al menos los compuestos de dihidroxilo y el diisocianato para formar el prepolímero A), luego b) disolver en una segunda etapa el prepolímero en un disolvente orgánico y c) hacer reaccionar en una tercera etapa la disolución de prepolímero que contiene isocianato con las dos clases de extensores de cadena y opcionalmente el terminador de cadenas, d) formar, en una cuarta etapa, la dispersión mediante la adición de agua, y e) eliminar en una quinta etapa el disolvente orgánico.

Los grupos ácido sulfónico libres incorporados se neutralizan entre la tercera y la cuarta etapa. Agentes neutralizantes adecuados incluidos son las aminas primarias, secundarias o terciarias. De éstas se prefieren las aminas terciarias sustituidas con trialquilo. Ejemplos de estas aminas son trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N-dimetilestearilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, N,N-dimetil-etanolamina, N,N-dietil-etanolamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, dimetilaminopropanol, 2-metoxietildimetilamina, N-hidroxiethylpiperazina, 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol y 5-dietilamino-2-pentanona. Las aminas terciarias más preferidas son aquellas que no contienen hidrógeno(s) activo(s) como se determina por la prueba de Zerewitinoff ya que pueden reaccionar con los grupos isocianato de los prepolímeros que pueden producir gelificación, formación de partículas insolubles o terminación de cadenas.

Las dispersiones de poliuretano según la invención pueden producirse por el llamado procedimiento con acetona. En el procedimiento con acetona, la síntesis de las preparaciones acuosas de poliuretano en las que se basan las dispersiones según la invención se realiza en un procedimiento de múltiples etapas.

En una primera etapa, un prepolímero que contiene grupos isocianato se sintetiza a partir del compuesto de dihidroxilo, el diisocianato y el diol de bajo peso molecular. Las cantidades de los componentes individuales se calculan de tal forma que el contenido de isocianato de los prepolímeros esté entre el 1,4 y el 5,0% en peso, preferentemente entre el 2,0 y el 4,5% en peso, y particularmente preferentemente entre el 2,6 y 4,0% en peso. El diol de bajo peso molecular está presente en una cantidad del 0 al 80% en equivalentes basado en la cantidad de equivalentes de NCO, preferentemente del 0 al 10% en equivalentes.

El prepolímero resultante tiene una estructura de:



en la que

R₁ representa un radical divalente de un compuesto con funcionalidad dihidroxilo,

R₂ representa un radical de hidrocarburo de un poliisocianato alifático o cicloalifático,

R₃ representa un radical de un diol de bajo peso molecular, opcionalmente sustituido con grupos iónicos,

n es < 5, y

m es > 1.

Preferentemente, n es de 1 a 3, y m es de 1 a 5.

En una segunda etapa, el prepolímero producido en la etapa 1 se disuelve en un disolvente orgánico, al menos parcialmente miscible con agua, que contiene grupos no reactivos con isocianato. El disolvente preferido es acetona. Sin embargo, también pueden usarse otros disolventes tales como, por ejemplo, 2-butanona, tetrahidrofurano o dioxano, o mezclas de estos disolventes. Las cantidades de disolvente que van a usarse deben calcularse de tal forma que se obtenga un contenido de sólidos del 25 al 60% en peso, preferentemente del 30 al 50% en peso, particularmente preferentemente del 35 al 45% en peso.

En una tercera etapa, la disolución de prepolímero que contiene isocianato se hace reaccionar con mezclas de los extensores de cadena con funcionalidad amino y, opcionalmente, terminador de cadenas, para formar el poliuretano de alto peso molecular. Se usan cantidades suficientes de extensores de cadena y terminador de cadenas de forma que el peso molecular promedio en número (M_n) calculado del poliuretano resultante esté entre 10.000 y 100.000 daltons, preferentemente entre 10.000 y 50.000 daltons. El extensor de cadena no iónico está presente en una cantidad del 15 al 90% en equivalentes, preferentemente del 35,0 al 55% en equivalentes, basándose en la cantidad residual de equivalentes de NCO presentes en el prepolímero. El extensor de cadena iónico está presente en una cantidad del 10 al 50% en equivalentes, preferentemente del 25 al 35% en equivalentes, basándose en la cantidad residual de equivalentes de NCO presentes en el prepolímero. El terminador de cadenas está presente en una cantidad del 0 al 35% en equivalentes, preferentemente del 20 al 30% en equivalentes, basándose en la cantidad residual de equivalentes de NCO presentes en el prepolímero.

En una cuarta etapa, el poliuretano de alto peso molecular se dispersa en forma de una dispersión de partículas

finas mediante la adición de agua a la disolución o de la disolución al agua.

En una quinta etapa, el disolvente orgánico se elimina parcial o completamente mediante destilación, opcionalmente a presión reducida. La cantidad de agua en la etapa cuatro se calcula de tal forma que las dispersiones acuosas de poliuretano según la invención muestren un contenido de sólidos del 20 al 60% en peso, preferentemente del 28 al 42% en peso.

Las dispersiones de poliuretano de la presente invención son adecuadas para uso en productos de aseo personal. Preferentemente se usan en fijadores para el cabello de no aerosol. Tales fijadores para el cabello se preparan fácilmente mediante la adición de agua o etanol a la dispersión. Asimismo, las dispersiones pueden usarse en la preparación de otros productos de aseo personal tales como lociones bronceadoras, productos para el aseo de la piel, barra de labios, rímel y desodorantes, mediante la adición de componentes muy conocidos para aquellos expertos en la materia.

Ejemplos

Las formulaciones de fijadores para el cabello de no aerosol se prepararon utilizando agua desionizada y las dispersiones de poliuretano según la invención. Las formulaciones fueron 4 partes de sólidos de resina activa de dispersión de poliuretano mediante el mezclado de 10 partes de dispersión de poliuretano y 90 partes de agua. Las formulaciones en spray de no aerosol (20 ml) que contienen 3% de sólidos de resina activa se prepararon de la siguiente forma: $((3 / \% \text{ de sólidos de PUD}) \times 20 \text{ ml}) / 100 = X \text{ g de PUD disuelto en } (20 - X) \text{ g de agua}$.

Productos usados en los ejemplos:

Desmophen® PE-170HN: poliésterdiol (peso molecular 1700, n° de OH 66; ácido adipico-hexanodiol-éster neopentilglicólico, Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA)

Desmodur® H (1,6-hexametilendiisocianato, Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA)

DPA-DEG (dipropilamina-dietilenglicol, Tomah Products, Milton, WI)

Kathon® LX (biocida, Rohm & Haas, Filadelfia, PA)

Microcare® MTG (biocida, Thor Specialties (UK) Ltd., Cheshire, RU)

Ejemplo 1: Composición según la invención

Se hacen reaccionar 32,08 g de Desmophen® PE-170HN, poliésterdiol (peso molecular 1700, n° de OH 66; ácido adipico-hexanodiol-éster neopentilglicólico) y 0,19 g de Desmodur® H (1,6-hexametilendiisocianato). Cuando la reacción alcanzó el % de NCO teórico, el prepolímero resultante se enfrió a 60°C y se disolvió en 60 g de acetona. Después de mezclar durante 30 minutos se añadió gota a gota una disolución de 0,66 g de dipropilamina-dietilenglicol (DPA-DEG de Tomah Products), 1,70 g de sal de sodio de AAS (ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico), 0,16 g de etilendiamina y 0,61 g de dietanolamina (DEOA) en 8,53 g de agua destilada. Después de mezclar durante 20 minutos se añadieron al reactor 58,14 g de agua destilada a temperatura ambiente y la acetona se separó posteriormente por destilación a presión reducida. Al producto final se añadieron 0,52 g de biocida, Kathon® LX, con agitación.

Ejemplo 2: Composición según la invención

Se hacen reaccionar 31,95 g de Desmophen® PE-170HN, poliésterdiol (peso molecular 1700, n° de OH 66; ácido adipico-hexanodiol-éster neopentilglicólico) y 0,24 g de ácido dimetilolbutanoico (DMBA) con 5,69 g de Desmodur® H (1,6-hexametilendiisocianato). Cuando la reacción alcanzó el % de NCO teórico, el prepolímero resultante se enfrió a 60°C y se disolvió en 60 g de acetona. Después de mezclar durante 20 minutos a la mezcla se añadieron 0,17 g de AMP-95 (disolución acuosa al 95% de 2-amino-2-metil-1-propanol) para neutralizar el ácido. Se añadió gota a gota una disolución de 1,31 g de dipropilamina-dietilenglicol (DPA-DEG de Tomah Products), 1,05 g de sal de sodio de AAS (ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico) y 0,93 g de dietanolamina (DEOA) en 8,53 g de agua destilada. Después de mezclar durante 20 minutos al reactor se añadieron 58,14 g de agua destilada a temperatura ambiente y la acetona se separó posteriormente por destilación a presión reducida. Al producto final se añadieron 0,52 g de biocida, Microcare® MTG, con agitación.

Ejemplo 3: Ejemplo comparativo

Se hacen reaccionar 32,22 g de Desmophen® PE-170HN, poliésterdiol (peso molecular 1700, n° de OH 66; ácido adipico-hexanodiol-éster neopentilglicólico) con 5,74 g de Desmodur® H (1,6-hexametilendiisocianato). Cuando la reacción alcanzó el % de NCO teórico, el prepolímero resultante se enfrió a 60°C y se disolvió en 60 g de acetona.

Después de mezclar durante 30 minutos se añadió gota a gota una disolución de 1,52 g de sal de sodio de AAS (ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico) y 0,33 g de etilendiamina en 8,53 g de agua destilada. Después de mezclar durante 20 minutos al reactor se añadieron 60,22 g de agua destilada a temperatura ambiente y la acetona se separó posteriormente por destilación presión reducida. Al producto final se añadieron 0,52 g de biocida, Kathon® LX.

Ejemplo 4: Composición según la invención

Se hacen reaccionar 30,70 g de Desmophen® PE-170HN, poliésterdiol (peso molecular 1700, n° de OH 66; ácido adípico-hexanodiol-éster neopentilglicólico) y 0,23 g de neopentilglicol con 5,45 g de Desmodur® H (1,6-hexametilendiisocianato). Cuando la reacción alcanzó el % de NCO teórico a la mezcla se reacción se añadieron 0,25 g de dietilenglicol: la reacción avanzó durante 1 hora a 90°C. El prepolímero resultante se enfrió a 60°C y se disolvió en 60 g de acetona. Después de mezclar durante 30 minutos se añadió gota a gota una disolución de 1,62 g de sal de sodio de AAS (ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico), 0,11 g de etilendiamina y 0,79 g de dietanolamina (DEOA) en 8,5 g de agua destilada. Después de mezclar durante 20 minutos al reactor se añadieron 60,36 g de agua destilada a temperatura ambiente y la acetona se separó posteriormente por destilación a presión reducida. Al producto final se añadieron 0,5 g de biocida, Kathon LX, disolución al 1,5% de sólidos, con agitación.

La prueba de retención de los rizos se realizó según los procedimientos de prueba detallados en la patente de EE.UU. n° 5.626.840. Para la aplicación se usaron botes de spray con niebla fina. El cabello de muestra usado fue cabello castaño Yaki, 8 pulgadas (20 cm), color 4. La prueba de retención de los rizos se realizó del siguiente modo. El cabello se corta en muestras de ~ 2 g cada una y se unen juntas en un extremo. Cada muestra se lava en disolución al 10% de champú clarificante durante 30 segundos y se aclara con agua caliente del grifo. El cabello se corta en longitudes de 6 pulgadas (15 cm) desde el extremo asegurado. El cabello se humedece de nuevo y luego se peina, y se estruja el exceso de agua. Las muestras de cabello se enrollan y se aseguran alrededor de un rulo de ½ pulgada (1,25 cm) y se secan a 49°C durante aproximadamente una hora. El cabello seco se quita del rulo y el rizo resultante se suspende por el extremo unido. La altura del rizo se mide para cada muestra.

Cada rizo se rocía uniformemente con 4 pulverizaciones por lado. El rizo se coloca en una bandeja de aluminio y se coloca en un horno a 49°C durante aproximadamente 30 minutos para secarse. El rizo seco se vuelve a suspender luego, y la longitud del rizo se mide para el tiempo 0 minutos, y se coloca en Thermotron a 22°C, 95% de H.R. La altura del rizo se mide después de 24 horas.

La retención de los rizos se calculó del siguiente modo:

$$\% \text{ de retención de los rizos} = \frac{L - L'}{L - L^{\circ}} \times 100$$

en la que

L es la longitud de cabello completamente extendido, 6 pulgadas (15 cm)

L° es la longitud del rizo antes de la pulverización y exposición, y

L' es la longitud del rizo después de la pulverización y exposición.

La retención del peinado se evaluó del siguiente modo: después de 24 horas de exposición a alta humedad, el rizo se peinó 10 veces. La retención del peinado se juzgó basándose en la capacidad del rizo para retener su forma y longitud inicial. En la mayoría de los casos el rizo permaneció inafectado por el peinado.

El tacto se evaluó del siguiente modo: cabello sin tratar y cabello tratado con PUD se sometieron a un panel de 10 jueces. A los panelistas se les pidió que clasificaran el tacto de 1-5, siendo 1 el tacto suave más natural sin revelar la presencia del polímero.

La adhesión al cabello se evaluó pasando un peine por el cabello tratado y observando visualmente el peine y el cabello para escamas y residuo.

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3 (Comp.)	Ej. 4	Ej. 5 (Comp.)	Ej. 6 (Comp.)	Ej. 7 (Comp.)
Desmophen PE 170HN	32,08	31,95	32,22	30,70	32,23	32,23	32,24
DMBA	0	0,24	0	0	0	0	0,17
Neopentilglicol	0,19	0	0	0,23	0	0,19	0
Desmodur H	5,71	5,69	5,71	5,45	5,74	5,74	5,74
Trietilamina	0	0	0	0	0	0	0,13
AMP 95	0	0,17	0	0	0	0	0
Sal de Na de AAS	1,7	1,05	1,52	1,62	1,52	1,73	1,06
Dipropilamina-dietilenglicol	0,66	1,31	0	0	0	0	0
Dietanolamina	0,61	0,93	0	0,79	1,07	0,62	1,04
Etilendiamina	0,16	0	0,33	0,11	0,33	0,33	0,33
Dietilenglicol	0	0	0	0,25	0	0	0
Agua	58,37	58,14	60,22	60,36	58,6	58,64	58,77
% de sólidos	36,5	37,8	40,0	35,0	34,0	34,1	35,0
pH	6-8	7,14	6-8	N/A	7,01	N/A	N/A
Tamaño medio de partícula, nm	175	146	250	165	255	171	285
Viscosidad a 25°C, cps	171	135	300	89	54	57	59
Propiedad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
% de retención de los rizos	95	92	97,5	95	96	85	83
Retención del peinado	2	2,5	1	1	1	2	1
Adhesión al cabello	1	1	5	1	2	3	3
Tacto	1	2,5	2	2	2	1	2
Capacidad para ser eliminado	1	1	1	1	1	1	1

5 Como puede verse, los Ejemplos 1 y 2 según la invención dieron resultados sorprendentemente buenos con respecto a la adhesión al cabello, tacto y capacidad para ser eliminados, a la vez que todavía proporcionaban resultados aceptables con respecto a la retención de los rizos y del peinado. Por el contrario, en los ejemplos comparativos se observó residuo globular blanco sobre el cabello después de secar y peinar. La descamación fue amplia y muy marcada. El residuo del polímero también se observó en el peine.

Ejemplo 8: Loción bronceadora

Se formuló una loción bronceadora usando la dispersión de poliuretano del Ejemplo 1 y que tenía una puntuación de SPF de 30+:

ES 2 365 180 T3

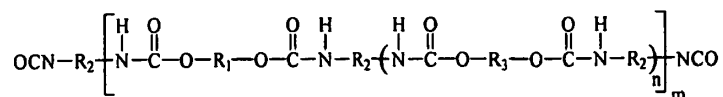
Fase	Componentes	% en peso
A-Agua	Propilenglicol	1,00
	Agua desionizada	59,75
	PUD del Ejemplo 1	5,00
	Polargel UV 1116 (Amcol)	3,75
	Metilparabeno y butilparabeno y propilparabeno	1,0
B-Aceite	Metoxicinamato de octilo	5,0
	Salicilato de octilo	3,0
	Oxibenzona	3,0
	Avobenzona	2,0
	Miristato de isopropilo	5,0
	Alcohol estearílico	2,0
	Estearato de glicerilo	2,0
	Ácido esteárico	2,0
	Polietileno	2,5
	Fosfato de cetilo	1,0
Total		100,00

Aunque la invención se ha descrito en detalle en lo precedente con fines de ilustración, debe entenderse que tal detalle es únicamente para dicho fin y que los expertos en la materia pueden hacer variaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención, excepto como pueda quedar limitada por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1.- Una dispersión acuosa de poliuretano adecuada para su uso en productos de aseo personal, comprendiendo el poliuretano dispersado el producto de reacción de:

A) un prepolímero según la fórmula:



5

en la que

R₁ representa un radical divalente de un poliol,

R₂ representa un radical de un poliisocianato alifático o cicloalifático,

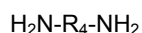
R₃ representa un radical de un diol de bajo peso molecular, opcionalmente sustituido con grupos iónicos,

10

n es de 1 a 3, y

m es 1 a 5;

B) al menos un extensor de cadena según la fórmula:

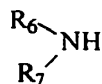


15

en la que R₄ representa un radical alquileo u óxido de alquileo no sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos; y

C) la sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico como segundo extensor de cadena.

2.- La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en la que los reactivos incluyen adicionalmente un terminador de cadenas según la fórmula:



20

en la que R₆ es un átomo de H o radical alquileo que opcionalmente tiene un extremo hidroxilo y R₇ es un radical alquileo que tiene opcionalmente un extremo hidroxilo.

3.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 2, en el que el terminador de cadenas está seleccionado del grupo que consiste en metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina y dietanolamina, amida-aminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, metanol, butanol, hexanol, alcohol 2-etilhexílico, alcohol isodecílico, aminometilpropanol y mezclas de los mismos.

25

4.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato está seleccionado del grupo que consiste en tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-(2,2)-dieciclohexilpropano y mezclas de los mismos.

30

5.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 1, en el que el diol de bajo peso molecular está seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butilen-1,3-glicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hexano-1,6-diol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) y mezclas de los mismos.

35

6.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 1, en el que el primer extensor de cadena es una mezcla de dipropilamina-dietilenglicol y dietilenamina.

7.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 3, en el que el primer extensor de cadena es una mezcla de dipropilamina-dietilenglicol y dietilenamina.

8.- El poliuretano acuoso de la reivindicación 1, en el que o bien R_3 es un radical de dietilenglicol o bien R_4 es un radical de dipropilamina-dietilenglicol.

5 9.- Un fijador para el cabello que comprende la dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1 y agua.

10.- Un fijador para el cabello que comprende la dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1 y etanol.

11.- Una loción bronceadora que comprende la dispersión de poliuretano de la reivindicación 1.

12.- Un procedimiento para preparar un fijador para el cabello que comprende:

a. preparar una dispersión acuosa de poliuretano

10 i. formando un prepolímero con funcionalidad isocianato haciendo reaccionar

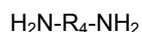
1a) un polioliol,

1b) un poliisocianato alifático o cicloalifático, y

1c) un diol de bajo peso molecular opcionalmente sustituido con grupos iónicos;

ii. extendiendo la cadena del prepolímero con

15 2a) al menos un extensor de cadena según la fórmula:



en la que R_4 representa un radical alquileo u óxido de alquileo no sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos, y

2b) al menos un extensor de cadena según la fórmula:

20 $H_2N-R_5-NH_2$

en la que R_5 representa un radical alquileo sustituido con grupos iónicos o potencialmente iónicos,

en presencia de un disolvente orgánico para formar un poliuretano;

iii. dispersando el poliuretano en agua; y

25 iv. eliminando el disolvente orgánico, produciendo una dispersión acuosa de poliuretano; y

b. mezclar la dispersión de poliuretano con biocida.