



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 860**

51 Int. Cl.:

C08F 4/38 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

A61K 9/06 (2006.01)

A61K 47/32 (2006.01)

A61K 8/04 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803492 .3**

96 Fecha de presentación : **14.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2066705**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54

Título: **Polímeros catiónicos como espesantes para mezclas acuosas y alcohólicas.**

30

Prioridad: **21.09.2006 EP 06121075**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **García Castro, Ivette;**
Nguyen Kim, Son;
Jahnel, Wolfgang;
Laubender, Matthias y
Werner, Rolf

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 860 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 catiónicos como espesantes para mezclas acuosas y alcohólicas

La presente invención se refiere a un método para la producción de polímeros mediante polimerización por radicales libres de una mezcla que incluye 99,99 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo generador de cationes y/o catiónico por molécula, 0 a menos del 25 % en peso de por lo menos un compuesto monoetilénicamente insaturado diferente de a), que contiene grupos amido así como 0,01 a 5 % en peso de un agente entrelazador, mediante el empleo de por lo menos dos diferentes iniciadores insolubles en agua.

Los polímeros encuentran múltiples aplicaciones en la cosmética del cabello. Su objetivo en la cosmética del cabello consiste en influir en las propiedades de éste, en particular darle fijación, mejorar su capacidad para ser peinado e impartirle un agradable sensación al tacto.

De este modo se emplea el acondicionador para mejorar la capacidad para ser peinado en seco y en húmedo, la sensación al tacto, brillo y apariencia así como impartirle al cabello propiedades anti estáticas. Se emplean preferiblemente polímeros solubles en agua con grupos funcionales polares, frecuentemente catiónicos, los cuales exhiben una gran afinidad hacia la superficie del cabello acondicionada estructuralmente con carga negativa. En Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 se describe la estructura y modo de acción de diferentes polímeros para el tratamiento del cabello. Son polímeros acondicionadores comunes en el mercado por ejemplo hidroxietilcelulosa catiónica, polímeros catiónicos a base de N-vinilpirrolidona, por ejemplo copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-Vinilimidazol cuaternizado, acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio o silicona.

Para el fijado de peinado del cabello se emplean homopolímeros y copolímeros de vinillactama y polímeros que contienen grupos carboxilato. Son por ejemplo requerimiento para las resinas fijadoras de cabello, una fuerte fijación a alta humedad del aire, capacidad para ser enjuagado, elasticidad del cabello, compatibilidad con la formulación y una agradable sensación al tacto del cabello.

Frecuentemente, la combinación de diferentes propiedades como por ejemplo agradable sensación al tacto del cabello, fijación y al mismo tiempo acción espesante de los polímeros en las preparaciones cosméticas para el cabello, causan dificultades.

Esto es de importancia en particular en las formulaciones en gel. Además, los polímeros fijadores comunes muestran frecuentemente intolerancia con los polímeros espesantes, surgen opacidades y precipitaciones en las formulaciones cosméticas. Los espesantes clásicos, que consisten bien sea de entrelazador de ácido poliacrílico (Carbopol) o copolímeros, tienen la desventaja de que debido al entrelazamiento ellos no forman película adecuada para la fijación del cabello. Ellos aportan a la consistencia del gel, pero no son ya necesarios después del secado del gel sobre el cabello y de allí que a veces distorsionan las propiedades técnicas de aplicación y estéticas de la formulación (efecto fijador, susceptibilidad a la humedad, claridad, estructura del gel).

Además, en las preparaciones farmacéuticas se emplean también agentes modificadores desde la reología. De este modo, y en particular las preparaciones para la aplicación tópica como pomadas, cremas, geles, emulsiones o gotas contienen agentes que influyen en la viscosidad. También los correspondientes agentes se encuentran en jarabes.

Son agentes empleados frecuentemente en preparaciones farmacéuticas para este propósito los ya mencionados Carbopole ("Carbómeros" según la denominación CTFA). Para el empleo estos tienen que ser neutralizados con bases inorgánicas u orgánicas, mediante lo cual sube el valor de pH. Por ello, el efecto espesante es dependiente del pH. En los ácidos no se da ningún efecto espesante sobresaliente.

Además, la neutralización necesaria del carbómero causa problemas en el empleo de principios activos ácidos, sobre todo en las aplicaciones tópicas. Entonces, los principios activos en la preparación tienen que ser transformados en sus sales, lo cual en la aplicación dificulta la resorción sobre la piel.

Debe mencionarse además que los principios activos inestables en medio alcalino, como por ejemplo ácido ascórbico, tienden a la descomposición en presencia de carbómeros neutralizados.

Estado de la técnica

WO 04/100910 (BASF) describe agentes cosméticos que contienen por lo menos un polímero que es obtenible mediante polimerización por radicales libres de compuestos α,β -etilénicamente insaturados, que contienen en cada caso como mínimo un heterociclo que contiene nitrógeno, en presencia de una bases poliméricas injertas. En

particular se describen copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol, que son producidos en presencia de polietilenglicol. Los polímeros descritos no están entrelazados.

5 WO 93/22380 (ISP) manifiesta hidrogeles, sustancias adherentes y revestimientos que contienen copolímeros entrelazados de 80-99 % en peso de N-vinilpirrolidona y 1 a 20 % en peso de N-vinilimidazol o 4-vinilpiridina, los cuales fueron producidos mediante polimerización en solución en agua. No se describe el empleo de por lo menos 2 iniciadores diferentes en la producción de los polímeros catiónicos.

10 DE 198 33 287 (BASF) describe la producción de polimerizados de (a1) 5 a 99,99 % en peso de un monómero polimerizable por radicales libres que contiene un átomo de nitrógeno cuaternario o que puede ser transformado en cuaternario, o mezclas de tales monómeros, (a2) 5 a 95 % en peso de una N-vinillactama, (b) 0,01 a 20 % en peso de un monómero con efecto entrelazante con como mínimo dos grupos etilénicamente insaturados, y (c) 0 a 50 % en peso de otro monómero polimerizable por radicales libres en dióxido de carbono supercrítico como agente diluyente inerte, mediante mezclado a temperaturas de 31°C a 150°C y presiones mayores a 73 bar. No se describe el empleo de por lo menos 2 diferentes iniciadores insolubles en agua, en la producción de los polímeros catiónicos.

15 DE 197 31 907 (BASF) describe polímeros catiónicos entrelazados de vinilimidazol y N-vinilpirrolidona, que son producidos mediante polimerización en gel, suspensión reversa o emulsión inversa en mezclas solventes acuosas. No se describe el empleo de por lo menos 2 diferentes iniciadores insolubles en agua en la producción de los polímeros catiónicos.

20 WO 93/25595 describe copolímeros catiónicos entrelazados a base de dialquilaminoalquilacrilatos o dialquilaminoalquilacrilamidas cuaternizados. No se describe el empleo de por lo menos 2 diferentes iniciadores insolubles en agua en la producción de los polímeros catiónicos.

EP-A 687694 describe un método para la producción de polimerizados a base de vinilimidazoles mediante polimerización en precipitación por radicales libres en un solvente orgánico o mezclas de solventes orgánicos, los cuales no contienen grupos aromáticos y aparte de oxígeno no contienen ningún heteroátomo. No se describe el empleo de por lo menos 2 diferentes iniciadores insolubles en agua.

25 EP A 0 893 117 y EP 1 064 924 describen el empleo de polímeros catiónicos entrelazados de alto peso molecular como polimerizados en solución. Estos exhiben un buen efecto acondicionador en champús. No se describe el empleo de por lo menos 2 diferentes iniciadores insolubles en agua en la producción del polímero catiónico.

En la DE C 33 36 047 se describen composiciones aplicables por vía tópica del principio activo diclofenac, las cuales contienen como espesante carbómero neutralizado con aminas orgánicas secundarias.

30 En la EP-A 450 123 se describen composiciones que contienen diclofenac-sodio para la aplicación tópica, que contienen como espesante derivados de celulosa para prevenir la desventaja ligada a una neutralización con aminas orgánicas secundarias.

Objetivo de la invención

35 Fue un objetivo de la presente invención un método para la producción de polímeros, el cual como único ingrediente, aparte de agua y/o alcohol, en una preparación acuosa, alcohólica o acuosa/alcohólica clara haga posible un espesamiento de la preparación en concentraciones tan bajas como sea posible.

40 Otro objetivo de la presente invención fue encontrar polímeros que sean bien adecuados para la aplicación cosmética y que en particular en el ámbito de la cosmética del cabello exhiban buenas propiedades técnicas de aplicación, como agradable sensación al tacto, buen efecto acondicionador y fijador y en ello simultáneamente propiedades espesantes. Aparte de ello son importantes también la claridad visual de las preparaciones que contienen los polímeros, en particular los geles así como una buena estructura del gel.

Además, los polímeros que se van a poner a disposición deberían garantizar una alta estabilidad de las composiciones resultantes frente a las sales y también ser compatibles con polímeros comunes en los cosméticos en el rango de pH de 5 a 8.

45 Fue un propósito además poner a disposición polímeros que hicieran posible una efectiva modificación de la reología también en un rango de pH tan amplio como fuera posible. Naturalmente, los polímeros deberían ser accesibles a un costo favorable y después de su producción requerir tan pocas medidas de acondicionamiento como fuera posible.

Otro objetivo de la invención fue poner a disposición polímeros como espesantes para preparaciones farmacéuticas, en particular para preparaciones para usos tópicos. El objetivo se refirió en particular a la puesta a disposición de

5 polímeros que exhibieran un efecto espesante sobre un amplio rango de de 1 a 10. Además existió el objetivo de encontrar agentes espesantes para preparaciones farmacéuticas que ya en bajas concentraciones desarrollaran un suficiente efecto. Los polímeros que se van a poner a disposición deberían además ayudar a evitar el problema de la formación de sales de los principios activos ácidos. Fue también propósito de la presente invención encontrar formulaciones para gel para principios activos sensibles en medios básicos o neutros.

1. Los objetivos previamente mencionados fueron alcanzados mediante polímeros que son obtenibles mediante un método para la producción de polímeros mediante polimerización por radicales libres de

- 10 a) 99,99 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto α , β etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo generador de cationes y/o catiónico por molécula,
- b) 0 a menos de 25 % en peso de por lo menos un compuesto monoetilénicamente insaturado que contienen grupos amido diferentes de a),
- 15 c) 0,01 a 5 % en peso de un entrelazante,
- d) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto monoetilénicamente insaturado d1) que contiene por lo menos un grupo elegido de entre el grupo compuesto por alquilo C_5-C_{30} , dado el caso sustituido, alquenilo C_5-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo, arilalquilo y hetarilo y/o un precursoro d2) reactivo del componente d),
- e) 0 a 30 % en peso de otro compuesto monoetilénicamente insaturado diferente de a) a d), con la condición de que las cantidades de los componentes a) a e) sumen 100 % en peso, en presencia de
- 20 f) 0 a 70 % en peso, referido a la suma de los componentes a) a e) de un compuesto que contiene poliéter,
- caracterizado porque,
- en el transcurso del método se emplean por lo menos dos diferentes iniciadores A y B insolubles en agua y
- 25 - la polimerización es la polimerización por precipitación.

Una forma preferida de operar de la invención son polímeros que son obtenibles mediante el método antes mencionado, donde el compuesto a) α , β -etilénicamente insaturado es elegido de entre

- ai) ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales en el nitrógeno amino pueden estar mono- o dialquilados,
- 30 aii) amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales exhiben como mínimo un grupo amino primario o secundario,
- aiii) N,N-dialilaminas,
- aiv) heterociclos de nitrógeno vinil- y alil sustituidos,
- av) compuestos heteroaromáticos vinil- y alil sustituidos y
- 35 avi) mezclas de ellos.

En el marco de la presente invención la expresión "alquilo" abarca grupos alquilo de cadena recta y ramificada. Son grupos alquilo de cadena corta adecuados por ejemplo alquilo C_1-C_7 de cadena recta o ramificada, preferiblemente grupos alquilo C_1-C_8 y particularmente preferido grupos alquilo C_1-C_4 . Entre ellos se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo; n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo etc. Son grupos alquilo C_8-C_{30} o bien grupos alquenilo C_8-C_{30} de cadena larga adecuados grupos alquilo o bien alquenilo de cadena recta y ramificada. En ello son preferiblemente radicales alquilo predominantemente lineales, como se encuentran también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o

40

45

sintéticos así como oxoalcoholes, los cuales dado el caso adicionalmente pueden tener una, dos o varias insaturaciones. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-hexil(en), n-heptil(en), n-octil(en), n-nonil(en), n-decil(en), n-undecil(en), n-dodecil(en), n-tridecil(en), n-tetradecil(en), n-pentadecil(en), n-hexadecil(en), n-heptadecil(en), n-octadecil(en), n-nonadecil(en) etc.

5 "Cicloalquilo" representa preferiblemente cicloalquilo C₅-C₈, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

En el sentido de la presente invención, la expresión "heterocicloalquilo" abarca grupos cicloalifáticos saturados con el general 4 a 7, preferiblemente 5 o 6 átomos en el anillo, en los cuales 1 o 2 de los átomos de carbón del anillo son reemplazados por heteroátomos elegidos de entre los elementos oxígeno, nitrógeno y azufre y los cuales dado el caso pueden estar sustituidos, donde en el caso de una sustitución, estos grupos heterocicloalifáticos pueden portar 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2, particularmente preferido 1 sustituyentes, elegidos de entre alquilo, arilo, COOR, COO^{M+} y NE²⁺E², preferiblemente alquilo. Como ejemplos de tales grupos heterocicloalifáticos se mencionan pirrolidinilo, piperidinilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, oxazolidinilo, morfolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, piperazinil-, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, dioxanilo.

15 "Arilo" abarca grupos arilo no sustituidos y sustituidos y representa preferiblemente fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antracenoilo, fenantrenilo, naftacenoilo y en particular fenilo, toliilo, xililo o mesitilo.

Los radicales arilo sustituidos exhiben preferiblemente 1, 2, 3, 4 o 5, en particular 1, 2 o 3 sustituyentes elegidos de entre alquilo, alcoxi, carboxilo, carboxilato, trifluorometilo, - SO₃H, sulfonato, NE¹⁺E², alquilen-NE¹⁺E², nitro, ciano o halógeno.

20 "Hetarilo" representa preferiblemente pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, indolilo, carbazolilo, piridilo, quinolinilo, acridinilo, piridazinilo, pirimidinil o pirazinilo.

"Ariilalquilo" representa grupos que contienen tanto radicales alquilo como también radicales arilo, donde estos grupos ariilalquilo están unidos al compuesto que los porta bien sea por el radical arilo o por el radical alquilo.

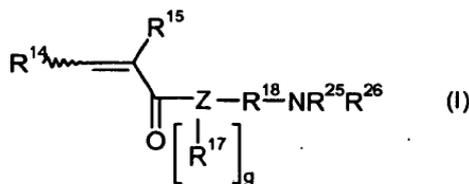
Monómero a)

25 Para el método acorde con la invención, son monómeros adecuados a) por ejemplo en general los compuestos denominados en la WO 03/080001 en las páginas 18, línea 27 a p. 22, línea 38, "precursores directos a2", a los cuales se hace referencia aquí en total extensión. Se entiende por "capacidad para generar cationes" la capacidad para poder transformar en catiónico el estado de carga de una molécula, mediante adición de protón/cuaternización.

30 Son monómeros a) adecuados que pueden formar cationes los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β - etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Son aminoalcoholes preferidos aminoalcoholes C₂C₁₂, los cuales en el nitrógeno amino tienen uno o dos grupos alquilo C₁-C₈. Como componentes ácidos de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de ellos. Monómeros adecuados a) son además aii) las amidas de los antes mencionados ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales como mínimo exhiben un grupo amino primario o secundario. Preferiblemente son diaminas que exhiben un grupo amino terciario y uno primario o secundario.

Son componentes ácidos preferidos el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

40 Son ésteres preferidos ai) o bien amidas preferidas aii) de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con aminoalcoholes o bien diaminas por consiguiente los aminoalquil(met)acrilatos y aminoalquil(met)acrilamidas de la fórmula general I:



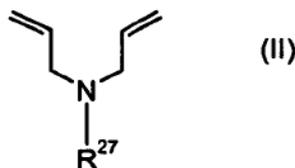
donde

- R¹⁴ y R¹⁵ independientemente uno de otro son elegidos de entre el grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, metoxi, etoxi, 2-hidroxietoxi, 2-metoxietoxi y 2-etoxietilo. Preferiblemente son hidrógeno, metilo, etilo,
- R¹⁷ es hidrógeno o metilo,
- 5 R¹⁸ es alquileno o hidroxialquileno con 1 a 24 átomos de C, opcionalmente sustituido por alquilo, preferiblemente C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, CH₂-CH(OH)-CH₂,
- g es 0 o 1,
- Z es nitrógeno para g = 1 u oxígeno para g = 0,
- 10 R²⁵ o bien R²⁶ en cada caso independientemente uno de otro son elegidos de entre el grupo compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₄₀ de cadena lineal o ramificada, formilo, acilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificada, N,N-dimetilaminoetil, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, hidroxipropilo, metoxipropilo, etoxipropilo o benzilo. Se prefieren hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo y bencilo.
- 15 Como un monómero ai) se prefieren en particular N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(n-butyl)aminoetil(met)acrilato, N-(tert.-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato. En particular se emplea como monómeros ai) N-(tert.-butil)aminoetilacrilato y N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato.

20 Las amidas pueden estar presentes de modo no sustituido, ser N- alquilo o N-alquilamino mono sustituidas o N,N-dialquil sustituidas o N,N-dialquilamino disustituidas, donde los grupos alquilo o alquilamino se derivan de unidades C₁-C₄₀ lineales, C₃-C₄₀ de cadena ramificada o C₃-C₄₀ carbocíclicas.

25 Son monómeros aii) preferidos N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, N-[8-(dimetilamino)octil] metacrilamida, N-[12-(Dimetilamino)dodecil]metacrilamida, N-[3-(diethylamino)propil]metacrilamida y N-[3-(diethylamino)propil]acrilamida.

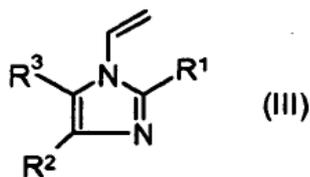
Además el monómero a) puede ser elegido también de aiii) N,N-dialilaminas de la fórmula general II



30 donde R²⁷ es hidrógeno o alquilo C₁ a C₂₄. Se prefieren particularmente N,N-dialilamina y N,N-dialil-N metilamina, en particular N,N-dialil-N-metilamina. Se prefiere particularmente N,N-dialil-N-metilamina, la cual es obtenible comercialmente en una forma cuaternizada por ejemplo bajo la denominación DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

35 Son monómeros a) particularmente preferidos que pueden generar cationes además aiv) heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituidos, como N-vinilimidazol, derivados de N-vinilimidazol, por ejemplo N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil- y alilsustituidos, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina.

Muy particularmente preferidos son los N-vinilimidazoles de la fórmula general (III), donde R¹ a R³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo



De la siguiente tabla 1 se toman ejemplos de compuestos de la fórmula general (III):

Tabla 1

R1	R2	R3
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph
Me=Metilo		
Phe=Fenilo		

- 5 Como monómero a) se prefiere al máximo el aiv) N-vinilimidazol, por consiguiente el compuesto de la fórmula III, donde todos los radicales R¹ a R³ son hidrógeno.

El polímero producido según el método acorde con la invención contiene copolimerizado como máximo 99,99 y por lo menos 10, preferiblemente por lo menos 30, más preferiblemente por lo menos 60 y de modo particularmente preferido por lo menos 70 % en peso de monómero a).

En particular para el empleo preferido acorde con la invención, como espesante en preparaciones cosméticas para el cabello son ventajosos polímeros con una fracción de por lo menos 60, preferiblemente por lo menos 70 % en peso de monómero a) copolimerizado.

5 En tanto no se denote expresamente de otro modo, las informaciones "% en peso" para los componentes a) a e) se refieren a la suma de 100 % en peso de los componentes a) a e).

10 La conversión de a) para dar compuestos cuaternarios ocurre durante o preferiblemente después de la reacción. Mediante una conversión subsiguiente, el polimerizado intermedio puede primero que todo ser aislado y purificado o preferiblemente hacerse reaccionar de manera esencialmente inmediata. La conversión en la forma cuaternaria puede ocurrir de manera completa o parcial. En ello se transforman preferiblemente como mínimo 10 %, más preferiblemente como mínimo 20 %, particularmente preferido como mínimo 30 % y en particular por lo menos 50 % molar de los monómeros incorporados a) en la correspondiente forma cuaternaria. La fracción de la conversión hasta los compuestos cuaternarios es preferiblemente tanto más alta cuanto menor sea la solubilidad en agua de a).

15 Para la polimerización, se prefiere emplear de modo predominante el monómero a), es decir mayor a 70, preferiblemente mayor a 90, particularmente preferido mayor a 95, y más preferido mayor a 99 % molar, en forma que es capaz de generar cationes por consiguiente en la forma que no es cuaternaria ni tiene protón y más bien durante o particularmente preferido después de la polimerización, transformarlo mediante cuaternización en la forma cuaternaria protonada. Después de la polimerización significa que 90, preferiblemente 95, más preferiblemente 99 y en particular 99,9 % en peso de los monómeros a) a e) están copolimerizados y no están más presentes en forma polimerizable.

20 La conversión a la forma cuaternaria es ejecutada preferiblemente de modo inmediato después de la polimerización en la mezcla de polimerización. Se prefiere que después de la polimerización y antes de la conversión a la forma cuaternaria no se ejecuten otras etapas del método como destilación, lavado, precipitación u otras etapas de aislamiento o purificación.

Adición de protón/conversión a la forma cuaternaria

25 En una forma preferida de operar la invención, se añade protón al polímero o se le convierte a la forma cuaternaria de modo parcial o total después de la polimerización, puesto que para la polimerización como monómero a) se emplea preferiblemente un monómero que no es cuaternario o no tiene protón, o lo tiene solo parcialmente.

Los monómeros (a) son copolimerizados preferiblemente en forma no cuaternizada o bien no protonada, donde en el último caso el polímero obtenido preferiblemente es cuaternizado/protonado después de la polimerización.

30 Para el caso en que los monómeros sean empleados en la forma cuaternizada, pueden emplearse ellos como sustancia pura seca o en forma de soluciones concentradas, en solventes adecuados para los monómeros, por ejemplo en solventes polares como agua, metanol, etanol, acetona, en los otros componentes a) a f), en tanto éstos sean adecuados como solventes, o en soluciones de electrolitos.

35 Para la protonación son adecuados por ejemplo ácidos minerales como HCl, H₂SO₄, así como ácidos monocarboxílicos como por ejemplo ácido fórmico y ácido acético, ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos polifuncionales, como por ejemplo ácido oxálico y ácido cítrico así como todos los otros compuestos y sustancias donoras de protones, que están en condiciones de añadir un protón al correspondiente átomo de nitrógeno. En particular son adecuados para la protonación los ácidos solubles en agua. Como ácidos inorgánicos preferidos se mencionan ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso y ácido clorhídrico, donde es particularmente preferido del ácido fosfórico. Como posibles ácidos orgánicos están ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos mono y polivalentes, dado el caso sustituidos, ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos mono y polivalentes, dado el caso sustituidos o ácidos fosfónicos alifáticos y aromáticos mono y polivalentes, dado el caso sustituidos. Se mencionan como ácidos orgánicos preferidos los ácidos hidroxicarboxílicos como por ejemplo ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico, donde es particularmente preferido del ácido láctico. La protonación del polímero ocurre bien sea durante, inmediatamente después de la polimerización o en el inicio de la formulación de la preparación cosmética, en la cual por regla general se ajusta un valor de pH fisiológicamente compatible. Se entiende por protonación que como mínimo una parte de los grupos del polímero que pueden recibir protones, preferiblemente por lo menos 20, preferiblemente más de 50, particularmente preferido más de 70, preferido máximo más de 90 % molar sea protonado de modo que resulte una carga total catiónica el polímero.

50 Para transformar en cuaternarios los compuestos a) son adecuados por ejemplo los halogenuros de alquilo con 1 a 24 átomos de C en el grupo alquilo, por ejemplo cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de hexilo, cloruro de dodecilo, cloruro de laurilo, bromuro de propilo, bromuro de hexilo, bromuro de dodecilo, bromuro de laurilo y halogenuros de bencilo, en particular cloruro de bencilo y bromuro de bencilo. Es agente preferido de cuaternización el cloruro de metilo. Para la cuaternización

de radicales alquilo de cadena larga se prefieren los correspondientes bromuros de alquilo como bromuro de hexilo, bromuro de dodecilo o bromuro de laurilo. Otros agentes adecuados de cuaternización son sulfatos de dialquilo, en particular sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. La cuaternización de los monómeros básicos a) puede ser ejecutada también con óxidos de alquileo, óxido de etileno u óxido de propileno en presencia de ácidos. Son agentes preferidos de cuaternización cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, donde se prefiere particularmente cloruro de metilo. La cuaternización del polímero con uno de los mencionados agentes de cuaternización ocurre según métodos generalmente conocidos.

Los polímeros producidos según el método acorde con la invención son empleados preferiblemente para la modificación de la reología de composiciones acuosas, preferiblemente en el rango de pH de 1 a 12, particularmente preferido de 2 a 10.

Es ventajoso el rango de pH 1 a pH 5, cuando los grupos cuaternizables del polímero están presentes en forma cuaternizada en menos de 20%, preferiblemente menos de 10%, particularmente preferido menos de 1%.

Es ventajoso el rango de pH 6 a pH 10, cuando los grupos cuaternizables del polímero están presentes en forma cuaternizada en por lo menos 10%, preferiblemente por lo menos 20% y como máximo 99, preferiblemente como máximo 90.

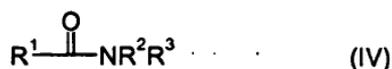
En una forma preferida de operar de la invención los grupos cuaternizables de los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención están en forma cuaternaria en el rango de 40 a 80, preferiblemente en el rango de 50 a 70 % molar.

Dependiendo de su composición cuantitativa y/o cualitativa de monómeros, entre pH 5 y pH 6 los polímeros pueden estar bien sea parcialmente cuaternizados o no estar cuaternizados. El experto descubre mediante ensayos de rutina si los grupos de un polímero producido de acuerdo con la invención, que pueden ser transformados en cuaternarios, en un determinado rango de pH tienen que estar cuaternizados en más de 50 % molar, en 50 % molar o en menos de 50 % molar, para alcanzar el efecto deseado como la modificación reológica. Mediante otros ensayos de rutina se determina también el grado de cuaternización más adecuado para el efecto deseado (= cociente de la cantidad de grupos cuaternizados y suma de las cantidades de grupos cuaternizados y no cuaternizados que pueden ser transformados en cuaternarios).

En una forma preferida de operar la invención, el polímero contiene copolimerizados sólo monómeros a) y c).

Monómero b).

El polímero producido según el método acorde con la invención contiene copolimerizado 0 a menos de 25, preferiblemente 1 a 20 y particularmente preferido 5 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto b) monoetilénicamente insaturado que contiene grupos amido, diferente de a). El monómero b) es elegido preferiblemente de entre compuestos de la fórmula general IV



donde

R¹ representa un grupo de la fórmula CH₂=CR⁴- con R⁴ = H o alquilo C₁-C₄ y R² y R³ independientemente uno de otro representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo o R² y R³ conjuntamente con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, representan un heterociclo de nitrógeno con cinco a ocho miembros o R² representa un grupo de la fórmula CH₂=CR⁴- y R¹ y R³ independientemente uno de otro representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo o R¹ y R³ conjuntamente con un grupo amido, al cual están ligados representan una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo.

Preferiblemente los polímeros producidos según el método acorde con la invención contienen copolimerizado como monómero b) por lo menos una N-vinillactama. Como N-Vinillactama b) son adecuadas las N-vinillactamas y derivados de N-vinillactama no sustituidas, las cuales pueden exhibir uno o varios sustituyentes alquilo C₁-C₆, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo etc. Entre ellos se cuentan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama etc. así como sus mezclas.

El polímero producido según el método acorde con la invención contiene incorporado preferiblemente monómero b), donde en la fórmula IV R² representa CH₂=CH- y R¹ y R³ conjuntamente con el grupo amido al cual están enlazados representan una lactama con 5 átomos en el anillo.

5 De modo particularmente preferido como monómeros b) se emplean N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, (met)acrilamida o sus mezclas, donde se prefieren al máximo N-vinilpirrolidona y metacrilamida.

En una forma de operar, el polímero producido según el método acorde con la invención contiene incorporados solamente monómeros a) y b), donde se prefieren N-vinilimidazol como a) y N-vinilpirrolidona como b).

10 El polímero producido según el método acorde con la invención contiene copolimerizado menos de 25, preferiblemente como máximo 23 y en particular como máximo 20 % en peso de b). En una forma de operar de la invención el polímero producido según el método acorde con la invención contiene por lo menos 1, particularmente preferido por lo menos 2 y en particular por lo menos 5 y menos de 25, preferiblemente como máximo 20 % en peso de b).

Entrelazador c)

15 En otra forma preferida de operar de la invención el entrelazador c) empleado para la producción del polímero adecuado para el empleo acorde con la invención, es elegido de entre compuestos con por lo menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados polimerizables por radicales libres, por molécula.

Son por ejemplo entrelazantes c) adecuados acrilésteres, metacrilésteres, aliléteres o viniléteres de alcoholes como mínimo divalentes. Los grupos OH de los alcoholes base pueden en ello estar convertidos en forma total o parcial en éteres o ésteres; los entrelazantes contienen como mínimo dos grupos etilénicamente insaturados.

20 Son ejemplos de los alcoholes base alcoholes divalentes como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, neopentilglicolmonoéster del ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxiopropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tio-pentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10000.

30 Además de los homopolímeros del óxido de etileno o bien óxido de propileno, pueden emplearse también copolímeros de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados grupos de óxido de etileno y óxido de propileno.

Son ejemplos de alcoholes base con más de dos grupos OH trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitan, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. En esta relación, son alcoholes polivalentes preferidos también los di- y trisacáridos.

35 Evidentemente, los alcoholes polivalentes pueden también ser empleados después de la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los correspondientes etoxilatos o bien propoxilatos. Los alcoholes polivalentes pueden ser transformados ante todo mediante reacción con epiclorhidrina en los correspondientes glicidiléteres.

40 Otros entrelazadores adecuados son los vinilésteres o los ésteres de alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos C₃- a C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Son ejemplos de tales alcoholes alilalcohol, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, dicitropentenilalcohol, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, crotilalcohol o cis-9-octadecen-1-ol. También pueden producirse ésteres de alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

45 Otros entrelazadores adecuados son los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes arriba descritos, por ejemplo el ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

Además son adecuados como entrelazadores c) hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o cíclicos, de cadena recta o ramificada, que están dotados como mínimo con dos dobles enlaces, los cuales pueden estar no conjugados por hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 a 20000.

- Además como entrelazadores son adecuadas las amidas del ácido (met) acrílico, ácido itacónico y ácido maleico así como N-alilamidas de aminas como mínimo polivalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Así mismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos como mínimo polivalentes, como se describieron arriba.
- Además son adecuados como entrelazadores trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.
- Son también adecuados compuestos de N-vinilo de derivados de urea, amidas como mínimo divalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.
- Son adecuadas también las alquilenbisacrilamidas como metilénbisacrilamida y N,N'-(2,2)butan y 1,1'-bis-(3,3'-vinilbenzimidazol-2-on)-1,4-butano.
- Otros entrelazadores adecuados son por ejemplo alquilenglicoldi(met)acrilatos, etilenglicoldiacrilato, etilenglicol dimetacrilato, tetraetilenglicolacrilato, tetraetilenglicoldimetacrilato, dietilenglicolacrilato, dietilenglicolmetacrilato, vinilacrilato, alilacrilato, alilmetacrilato, divinildioxano, pentaeritrolaliléter así como mezclas de estos.
- Otros entrelazadores adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.
- Son entrelazadores empleados particularmente preferidos por ejemplo metilénbisacrilamida, trialilamina y sales de trialilalquilamonio, divinilimidazol, pentaeritroltrialiléter, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polivalentes con ácido acrílico o ácido metacrílico, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de óxidos de polialquileo o alcoholes polivalentes, que habían reaccionado con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o epiclorhidrina.
- Son muy particularmente preferidos como entrelazadores de pentaeritroltrialiléter, metilénbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, y ésteres del ácido acrílico con etilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina o ésteres del ácido acrílico con glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina que han reaccionado con óxido de etileno. Se prefieren al máximo los pentaeritroltrialiléteres.
- Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los compuestos antes mencionados. Preferiblemente el entrelazador es soluble en el medio de reacción. Si la solubilidad del entrelazador es baja en el medio de reacción, entonces puede disolverse en un monómero o una mezcla de monómeros o también ser dosificado disuelto en un solvente que se mezcla con el medio de reacción. Son particularmente preferidos aquellos entrelazadores que son solubles en la mezcla de monómeros.
- Para el método acorde con la invención, en entrelazador c) es empleado en cantidades de por lo menos 0,01, preferiblemente por lo menos 0,02, más preferiblemente por lo menos 0,05 y particularmente preferido por lo menos 0,1 y como máximo 10, preferiblemente como máximo 5, muy particularmente preferido como máximo 2 y de modo particularmente preferido como máximo 1 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros a) a e).
- En una forma particularmente preferida de operar de la invención se emplean pentaeritroltrialiléteres en una cantidad de 0,1 % en peso a 0,7 % en peso, preferiblemente muy frecuentemente en una cantidad de 0,3 % en peso a 0,6 % en peso.
- Las cantidades en % en peso de entrelazador c) se relacionan con la cantidad empleada de la mezcla de componentes a) a e) para la producción del polímero.
- Otro compuesto d) monoetilénicamente insaturado
- De acuerdo con la invención, la mezcla de monómeros que va a ser polimerizada abarca además 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto d1) monoetilénicamente insaturado que contiene por lo menos un grupo elegido de entre el grupo que consiste en alquilo C₅-C₃₀ dado el caso sustituido, alqueno C₅-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo, arilalquilo y hetarilo y/o un precursor reactivo (d2) del componente d).
- El compuesto d) porta en el polímero adecuado para el empleo acorde con la invención, un grupo hidrofóbico.
- Los compuestos d1) pueden ser monómeros hidrofóbicos como por ejemplo ésteres y amidas del ácido (met)acrílico con alcoholes o aminas alifáticos C₅-C₃₀ como por ejemplo hexil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-heptil(met)acrilato

o -(met)acrilamida, n-octil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-decil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-dodecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-tridecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-tetradecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-pentadecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-hexadecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-heptadecil(met)acrilato o -(met)acrilamida, n-octadecil(met)acrilato o -(met)acrilamida y n-nonadecil(met)acrilato o -(met)acrilamida.

Los compuestos d1) puede ser también por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con polialquilenglicoles sustituidos con radicales hidrofóbicos como por ejemplo ésteres alquilsustituidos de ácido (met)acrílico-polietilenglicol.

Son adecuados también como d1) alil- o viniléteres de cadena larga como alquil C₅-C₃₀-viniléteres o alqueniil C₅-C₃₀-viniléteres.

Son adecuados también como d1), derivados de poliisobuteno que contienen grupos olefínicamente insaturados, polimerizables por radicales libres. De ellos son compuestos preferidos d1) por ejemplo productos de reacción de anhídrido poliisobutensuccínico (PIBSA) con hidroxialquil(met)acrilatos y poliisobutensuccinimida (PIBSA), con hidroxialquil(met)acrilatos.

WO 04/035635, p.12, línea 26 a p.27, línea 2 describe un método detallado para la producción de derivados de poliisobuteno, los cuales entonces pueden reaccionar mediante reacciones comunes con componentes que contienen grupos olefínicamente insaturados para dar los compuestos adecuados d). A esa descripción se hace aquí referencia en su totalidad. Los derivados de poliisobuteno, los cuales pueden hacerse reaccionar para dar compuestos adecuados d), son por ejemplo los productos que son obtenibles en el mercado bajo los nombres comerciales Glissopal® o Kerocom® (en cada caso de BASF).

En una forma particularmente preferida de operar de la invención se emplean como compuestos d) 2 a 10 % en peso de octadecilviniléter y/o behenilacrilato y/o estearilmetacrilato y/o lauril(met)acrilato.

En otra forma particularmente preferida de operar de la invención, se emplean como compuestos d) ésteres del ácido (met)acrílico con polietilenglicolmonoalquil-C₁₆-C₂₂-éteres. Los polietilenglicolmonoalquil-C₁₆-C₂₂-éteres preferidos contienen de 25 a 80 unidades de óxido de etileno por molécula.

Por ejemplo pueden emplearse como compuestos d), ésteres del ácido (met)acrílico con Lutensol® AT 25, Lutensol® AT 50 o Lutensol® AT 80.

Además son adecuados los ésteres del ácido metacrílico con mezclas de alcoholes grasos C₁₆-C₁₈ etoxilados (por ejemplo con 25 mol de óxido de etileno), como son obtenibles comercialmente por ejemplo como PLEX®O-6877 o PLEX®O-6954 (Degussa).

En el marco de la presente invención, se entiende por precursores d2) reactivos del componente d) aquellos monómeros polimerizables por radicales libres, que antes o después de su copolimerización pueden ser unidos de modo covalente mediante una reacción, dado el caso análoga de polímero, con por lo menos un grupo elegido de entre el grupo compuesto por alquilo C₅-C₃₀, dado el caso sustituido, alqueniilo C₅-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo, arilalquilo y hetarilo. Como ejemplo se mencionan compuestos monoetilénicamente insaturados que portan un grupo epóxido. Estos grupos epóxido pueden por ejemplo unirse de modo covalente después de la copolimerización en un polímero mediante reacción con alcoholes C₅-C₃₀ con una cadena alquilo C₅-C₃₀.

Otros compuestos d) preferidos son elegidos de entre el grupo compuesto por alquil C₁₂-C₃₀ (met)acrilatos y alquil C₁₂-C₃₀ viniléteres.

El polímero adecuado para el empleo acorde con la invención contiene copolimerizado como máximo 20, preferiblemente como máximo 15 y particularmente preferido como máximo 10 y preferiblemente por lo menos 1, particularmente preferido por lo menos 2 y en particular por lo menos 4 % en peso del o los compuestos d).

Para el empleo de los polímeros como espesantes en preparaciones cosméticas para la piel, es en particular ventajosa una fracción copolimerizada de componente d) de por lo menos 2, preferiblemente por lo menos 4 % en peso.

Compuesto que contiene poliéter f)

El polímero adecuado para el empleo acorde con la invención es obtenible mediante polimerización en presencia de 0 a 70 % en peso, referido a la cantidad de los componentes a) a e), de un compuesto f) que contiene poliéter.

Son compuestos f) adecuados que contienen poliéter en general polímeros no iónicos solubles en agua o dispersables en agua que exhiben grupos polialquilenglicol. La fracción de grupos polialquilenglicol asciende preferiblemente a 40 % en peso, referida al peso total del compuesto f). Como compuesto f) que contiene poliéter pueden emplearse por ejemplo polialquilenglicoles, poliésteres a base de polialquilenglicoles así como polieteruretanos.

5

El componente f) es preferiblemente un poliéter del grupo de los óxidos de polialquileo a base de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, politetrahidrofurano así como poliglicerina. Dependiendo del tipo de elemento estructural del monómero empleado para su producción, los compuestos f) que tienen poliéter contienen las siguientes unidades estructurales:

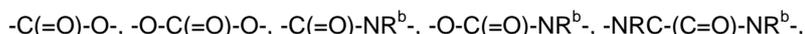


donde R^a representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Son adecuados tanto los homopolimerizados como también los copolimerizados, donde los copolimerizados pueden contener las unidades de óxido de alquileo distribuidas aleatoriamente o como bloques.

Adicionalmente los compuestos f) pueden exhibir grupos que forman puente, los cuales son elegidos por ejemplo de entre:

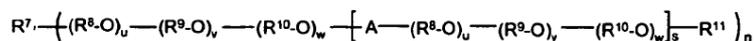
15



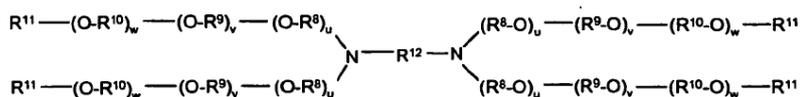
donde R^b y R^c representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o cicloalquilo.

Los poliéteres f) tienen preferiblemente un peso molecular promedio M_n de como mínimo 300.

20 Preferiblemente los poliéteres f) exhiben la fórmula general Va o Vb



Va



Vb

donde:

R^7 representa hidroxilo, amino, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, $\text{R}^{13}\text{-COO}^-$, $\text{R}^{13}\text{-NH-COO}^-$ o un radical polialcohol,

25 R^8 , R^9 y R^{10} representan independientemente uno de otro $-(\text{CH}_2)_2\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-}$ o $-\text{CH}_2\text{-CHOR}^{14}\text{-CH}_2\text{-}$,

R^{11} representa hidrógeno, aminoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, $\text{R}^{13}\text{-C}(=\text{O})^-$ o $\text{R}^{13}\text{-NH-C}(=\text{O})\text{-}$,

R^{12} representa un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cuya cadena de carbono pueden estar interrumpida por 1 a 10 átomos de oxígeno no vecinos;

R^{13} representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$,

30 R^{14} representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ o $\text{R}^{13}\text{-CO-}$,

A representa $-\text{C}(=\text{O})\text{-O-}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{-B-C}(=\text{O})\text{-O-}$ o $-\text{C}(=\text{O})\text{-NH-B-NH-C}(=\text{O})\text{-O-}$,

- B representa $-(CH_2)_r$, cicloalquileo sustituido en caso de desearse, heterocicloalquileo sustituido en caso de desearse o arileno sustituido en caso de desearse,
- n representa 1 o, cuando R^7 es un radical polialcohol, 1 a 8,
- s representa 0 a 500, preferiblemente 0 a 100,
- 5 t representan 1 a 12, preferiblemente 2 a 6,
- u representa en cada caso independientemente uno de otro 1 a 5000, preferiblemente 1 a 1000,
- v representa en cada caso independientemente uno de otro 0 a 5000, preferiblemente 1 a 1000,
- w representa en cada caso independientemente uno de otro 0 a 5000, preferiblemente 1 a 1000.

Los componentes f) preferidos son los poliéteres de la fórmula Va.

- 10 Los grupos hidroxilo primarios terminales de los poliésteres producidos a base de óxidos de alquileo, tetrahidrofurano o glicerina así como los grupos OH secundarios de poliglicerina pueden estar presentes tanto en forma libre como también en forma de éter con alcoholes C_1-C_{24} , en forma de éster con ácidos carboxílicos C_1-C_{24} o hacerse reaccionar con isocianatos hasta dar uretanos. Con este propósito son alcoholes adecuados por ejemplo
- 15 alcoholes alifáticos primarios como metanol, etanol, propanol y butanol, alcoholes aromáticos primarios como fenol isopropilfenol, tert.-butilfenol, octilfenol, nonilfenol y naftol, alcoholes alifáticos secundarios como isopropanol, alcoholes alifáticos terciarios como tert.-butanol y alcoholes polivalentes como por ejemplo dioles, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol y butanodiol, y trioles como glicerina y trimetilolpropano. Sin embargo, los grupos hidroxilo pueden ser también cambiados por grupos amino, mediante aminación reductora, por ejemplo con mezclas de hidrógeno-amoniaco bajo presión o transformados en grupos aminopropileno terminales mediante
- 20 cianetilación con acrilonitrilo e hidrogenación. En ello, el cierre de los grupos hidroxilo puede ocurrir no sólo de modo subsiguiente mediante reacción con los alcoholes o con legías de metales alcalinos, aminas e hidroxilaminas, sino que estos compuestos, por ejemplo trifluoruro de boro, pueden ser empleados como ácidos Lewis como iniciadores también para comenzar la polimerización. Finalmente, los grupos hidroxilo pueden ser bloqueados también mediante reacción con agentes alquilantes, como sulfato de dimetilo.
- 25 Los radicales alquilo en las fórmulas Va y Vb pueden ser radicales alquilo C_1-C_{24} ramificados o no ramificados como se definió al comienzo, donde se prefieren los radicales alquilo C_1-C_{12} y se prefieren particularmente los radicales alquilo C_1-C_6 .

El peso molecular promedio M_n del poliéter es como mínimo 300 y como máximo 100 000. Es preferiblemente de 500 a 50 000, particularmente preferido 2000 a 35 000 y muy particularmente preferido 2000 a 10000.

- 30 Como base injerta b) se emplean de modo ventajoso politetrahidrofurano, homo- y copolimerizados de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de isobutileno, los cuales pueden ser lineales o ramificados. En ello, de acuerdo con la invención, el concepto de homopolimerizados debería incluir los polimerizados que además de las unidades de óxido de alquileo polimerizadas contienen aún las moléculas reactivas que se emplean para iniciar la polimerización de los éteres cíclicos o bien para el cierre de grupos terminales del polimerizado.
- 35 Son compuestos preferidos f) por ejemplo aquellos compuestos que contienen poliéteres, que son obtenibles en el mercado bajo los nombres comerciales Pluriol™, Pluronic™, LutenSol™, Pluracol™ y Plurafac™ (en cada caso BASF), Lupranol™ (Elastogran) o PoliTHF® (BASF).

- 40 Generalmente, como componentes f) son utilizables también macrómeros de polioli. Tales macrómeros de polioli son conocidos por los expertos. En particular se remite a los macrómeros de polioli manifestados en US 5,093,412 y WO 05/003200, de los cuales se hace aquí referencia en su totalidad.

En una forma preferida de operar de la invención se lleva a cabo la polimerización en presencia de siliconas que contienen óxidos de polialquileo como compuestos f).

En los siguientes escritos se describen por ejemplo siliconas adecuadas que contienen óxidos de polialquileo, a cuya manifestación se hace referencia aquí:

- 45 DE-PS 16 94 366: ella se refiere a polimerizados de bloque mixto de polisiloxano-polioxialquileo, cuyo bloque de polisiloxano está montado de manera de por si conocida y cuyo bloque de polioxialquileo consiste en 25 a 70 por ciento en peso de un polioxialquileo con un peso molecular promedio de 1600 a 4000 y un contenido de óxido de

etileno de 20 a 100 por ciento en peso, óxido de propileno residual y dado el caso óxidos de alquileno grandes, y 30 a 75 por ciento en peso de un polioxialquileno con un peso molecular promedio de 400 a 1200 y un contenido de óxido de etileno de 65 a 100 por ciento en peso, óxido de propileno residual y dado el caso óxidos de alquileno grandes.

5 DE-OS 25 41 865: los polimerizados mixtos de bloque de polisiloxano-polioxialquileno se definen respecto a su bloque de polioxialquileno de modo que un bloque de polioxialquileno tiene un peso molar promedio de 900 a 1300 y consiste en hasta 30 a 55 % en peso de óxido de etileno, óxido de propileno residual, y el otro bloque de polioxialquileno tiene un peso molar promedio de 3800 a 5000 y consiste en hasta 30 a 50 % en peso de óxido de etileno, óxido de propileno residual.

10 EP-A 0 275 563: el polimerizado mixto de bloque descrito incluye tres diferentes bloques de polioxialquileno, a saber un bloque que contiene 20 a 60 % en peso de unidades de oxietileno, con un peso molar de 3000 a 5500, otro bloque con 20 a 60 % en peso de unidades de oxietileno y un peso molar de 800 a 2900 y un tercer bloque sólo de unidades de polioxipropileno y un peso molar de 130 a 1200.

15 En la EP-A 0 670 342 se describen las siliconas preferidas que contienen óxido de polialquileno. EP-A 0 670 342 describe en p. 3, línea 22 a p.4, línea 56 polisiloxanos con 1) como mínimo dos radicales poliéter A y B, donde el radical polioxialquileno A con un peso molar promedio de 600 a 5500 consiste en 20 a 100 % en peso de unidades de oxietileno y 80 a 0 % en peso de unidades de oxipropileno, y el radical polioxialquileno B con un peso molar promedio de 700 a 5000 consiste en 0 a < 20 % en peso de unidades de oxietileno y 100 a 80 % en peso de unidades de oxipropileno, y 2) radicales de hidrocarburo con 6 a 30 átomos de carbono ligados al Si.

20 Son derivados de silicona particularmente adecuados los compuestos conocidos bajo los nombres INCI copolios de dimeticona o surfactantes de silicona como por ejemplo los obtenibles bajo los nombres de marca Abil® (Goldschmidt), Alkasil® (Rhône-Poulenc), Silicone Poliol Copolymer® (Genesee), Belsil® (Wacker), Silwet® (Witco) o Dow Corning® (Dow Corning). Estos contienen compuestos con los números CAS 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

25 Son derivados de silicona particularmente adecuados los descritos en las WO 99/04750 p.10, línea 24 a p.12, línea 8 y p.13, línea 3 a línea 34.

WO 01/013884 p.24, línea 22 a p.26, línea 41 describe otras siliconas particularmente preferidas que contienen óxido de polialquileno.

30 Respecto a las citas y escritos previamente mencionados sobre el estado de la técnica, se hace referencia en toda su totalidad.

Es particularmente preferida la polimerización de la mezcla de los componentes a) a e) en presencia de, referido al peso total de los componentes a) a e), 5 a 25 % en peso de polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de por lo menos 2000 a como máximo 35000, preferiblemente como máximo 10000 y/o 5 a 25 % en peso de ésteres del ácido (met) acrílico con polietilenglicolmonoalquil C_{16} - C_{22} -éteres.

35 Se realiza la polimerización de la mezcla de los componentes a) a e) preferiblemente en presencia de como máximo 50, particularmente preferido como máximo 40 % en peso del componente f), referido a la suma de las cantidades de componentes a) a e).

40 En otra forma de operar de la invención se realiza la polimerización de la mezcla de los componentes a) a e) en presencia de 5 a 70, preferiblemente 10 a 50, particularmente preferido 20 a 40 % en peso del componente f) referido a la suma de las cantidades de los componentes a) a e).

Otros monómeros e)

Los copolímeros adecuados para el empleo acorde con la invención pueden, en caso de desearse, contener copolimerizado 0 a 30 % en peso de otros compuestos monoetilénicamente insaturados diferentes de a) a d).

45 Preferiblemente estos otros monómeros e) son elegidos de entre ésteres α,β -etilénicamente insaturados de ácidos mono y dicarboxílicos con alcanoles C_1 - C_{30} , alcanodios C_2 - C_{30} y aminoalcoholes C_2 - C_{30} , amidas α,β -etilénicamente insaturadas de ácidos mono- y dicarboxílicos con diaminas C_2 - C_{30} y aminoalcoholes C_2 - C_{30} , que exhiben un grupo amino primario o secundario, amidas α,β -etilénicamente insaturadas de ácidos monocarboxílicos y sus derivados N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos C_1 - C_{30} monocarboxílicos, viniléteres, ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,

compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C₁-C₈, hidrocarburos no aromáticos con como mínimo dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.

5 Son monómeros adicionales adecuados e) metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, tert.-butil(met)acrilato, tert.-butiletacrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)-acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil-(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)-acrilato, palmitoleinil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato y mezclas de ellos.

10 Son también monómeros adicionales adecuados e) los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferiblemente aminoalcoholes C₂-C₁₂. Estos pueden tener uno o dos grupos alquilo C₁-C₈ en el nitrógeno amino. Como componentes ácidos de estos ésteres son adecuados por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido maleico, monobutilmaleato y mezclas de ellos. Se emplean preferiblemente los ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico y sus mezclas.

15 Además son adecuados tert.-butilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato, N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato etc.

20 Son monómeros e) adicionales adecuados también N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, tert.-butil(met)acrilamida, n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilamida, n-decil(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilamida, tridecil(met)acrilamida, miristil(met)acrilamida, pentadecil(met)acrilamida, palmitil(met)acrilamida, heptadecil(met)acrilamida, nonadecil(met)acrilamida, araquinil(met)acrilamida, behenil(met)acrilamida, lignocerenil(met)acrilamida, cerotinil(met)acrilamida, melisinil(met)acrilamida, 25 palmitoleinil(met)acrilamida, oleil(met)acrilamida, linolil(met)acrilamida, linolenil(met)acrilamida, estea- ril(met)acrilamida, lauril(met)acrilamida y mezclas de ellas.

30 Otros monómeros e) adecuados son además 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxietiletacrilato, 2-hidroxi- propilacrilato, 2-hidroxi- propilmetacrilato, 3-hidroxi- propilacrilato, 3-hidroxi- propilmetacrilato, 3-hidroxi- butilacrilato, 3-hidroxi- butilmetacrilato, 4-hidroxi- butilacrilato, 4-hidroxi- butilmetacrilato, 6-hidroxi- hexilacrilato, 6-hidroxi- hexilmetacrilato, 3-hidroxi- 2-etilhexilacrilato, 3-hidroxi- 2-etilhexilmetacrilato etc.

Son otros monómeros e) adecuados adicionales N-[2-(dimetilamino)etil]-acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]-acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]-acrilamida, N-[4-(dimetilamino)- butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]-acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida.

35 Son otros monómeros e) adicionales adecuados acrilamida, metacrilamida, n-vinilformamida, n-vinilacetamida, n-vinilpropionamida y mezclas de ellas.

40 Como monómeros adicionales e) son adecuados también ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 25 preferiblemente 3 a 6 átomos de C, los cuales pueden ser empleados también en forma de sus sales o anhídridos. Son ejemplos de ello el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrilico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilsulfúrico, ácido vinilfosfórico, ácido 10-undecénico, ácido 4-penténico, ácido cinámico, ácido 3-buténico, ácido 5-hexénico, ácido 6-hepténico, ácido 7-octénico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido estirenosulfónico, ácido estirenosulfúrico, acrilato de (3-sulfopropilo), itaconato de bis-(3-sulfopropilo), metacrilato de (3-sulfopropilo), ácido 3- 45 aliloxi-2-hidroxi- propan-1-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metiletan-sulfónico, acrilato de (2-sulfoetilo), itaconato de bis-(2-sulfoetilo), metacrilato de (2-sulfoetilo), metacrilato de (3-sulfopropilo), ácido 3-aliloxi-2-hidroxi- propan-1-sulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxi- etan-1-sulfónico así como sus sales alcalinas y de amonio, en particular sus sales de sodio y potasio. En tanto que como monómero e) se empleen compuestos aniónicos o bien generadores de aniones, se copolimerizan estos hasta un máximo 10, preferiblemente hasta máximo 5 y particularmente preferido hasta máximo 1 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes a) a e). En una forma muy particularmente preferida de operar de la invención se emplea como máximo 0,5 % en peso de compuestos aniónicos o generadores de aniones como monómeros e).

55 Son otros monómeros e) adicionales adecuados etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, éteres de vinilalcohol y monoalcoholes que exhiben 1 a 18 átomos de C, como por ejemplo metilviniléter,

ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato, vinillaurato y vinilestearato y mezclas de ellos. El componente e) es el elegido con más preferencia de entre el grupo compuesto de metilmetacrilato, butilacrilato, metacrilamida y sus mezclas.

Polimerización

5 De acuerdo con la invención, la mezcla de los componentes a) a e) que va a ser polimerizada puede ser polimerizada dado el caso en presencia de f) dado el caso con ayuda de iniciadores formadores de radicales como también mediante la acción de radiación rica en energía, bajo lo cual se debería entender también la acción de electrones ricos en energía. El método acorde con la invención se caracteriza preferiblemente porque los iniciadores insolubles en agua A y B son elegidos de modo que sus respectivas temperaturas de descomposición son de por lo
10 menos 70°C.

Para la producción de los copolímeros acordes con la invención, se emplean por lo menos dos iniciadores de radicales, los cuales hacen posible una iniciación esencialmente independiente en por lo menos dos fases. En ello se obtiene copolímeros con contenidos de monómeros residuales particularmente pequeños.

15 Preferiblemente se emplean para la copolimerización por lo menos dos iniciadores de radicales, cuyas temperaturas de descomposición difieren una de otra en por lo menos 10°C. En el marco de la invención se define la temperatura de descomposición como la temperatura en la cual 50% de las moléculas se descomponen en radicales libres dentro de 1 hora, por consiguiente el periodo de vida media es de 1 hora.

20 En una forma de operar la invención, la polimerización ocurre en esta forma de operar hasta el final de la precipitación del copolímero a una temperatura superior o igual a la menor temperatura de descomposición e inferior a la mayor temperatura de descomposición, y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura mayor o igual a la temperatura más alta de descomposición.

25 En una forma preferida de operar, el método acorde con la invención incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media se diferencian a la primera temperatura de polimerización de modo que por lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores esencialmente no se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización. Preferiblemente, en esta forma de operar la segunda fase de polimerización comienza esencialmente después de la precipitación del copolímero. Se entiende por "esencialmente" después de la precipitación del copolímero que éste
30 esta presente en forma precipitada preferiblemente hasta como mínimo 80 % en peso, preferiblemente como mínimo 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso, referido al peso total del copolímero.

35 El tiempo de vida media de un iniciador puede ser determinado según métodos comunes conocidos por los expertos, como por ejemplo se describe en el escrito impreso "Initiators for high polymers", Akzo Nobel, Nr. 10737. Preferiblemente el tiempo de vida media del primer iniciador de polimerización a la primera temperatura de polimerización y el del segundo iniciador de polimerización a la segunda temperatura de polimerización esta en un rango de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, particularmente preferido 5 minutos a 2,5 horas. En caso de desearse pueden emplearse también tiempos de vida media más cortos, por ejemplo de 1 segundo a 1 minuto o tiempos de vida media mayores a 3 horas, en tanto se asegure que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a
40 temperatura más alta, se descomponen en radicales esencialmente durante la segunda fase de polimerización.

45 Adicionalmente a la primera y segunda fases de polimerización, pueden aplicarse otras fases de polimerización a temperaturas de polimerización diferentes de aquellas. De este modo es posible por ejemplo ejecutar una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización, la cual es elegida de modo que ocurre una polimerización controlada (es decir por ejemplo evitando un indeseado aumento de temperatura por el calor de reacción, una velocidad de reacción muy alta, etc.). A continuación puede seguir por ejemplo una postpolimerización a una temperatura que está por encima de la primera y por debajo de la segunda temperatura de polimerización y que es elegida de modo que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a temperatura más alta, no se descomponen en radicales. Después de terminar ésta postpolimerización, en la cual puede añadirse en caso de desearse otra vez el iniciador que se descompone a menor temperatura y/u otro iniciador que se descompone bajo las condiciones de
50 postpolimerización, puede seguirse entonces con la segunda fase de polimerización.

En particular el método se caracteriza porque las temperaturas de descomposición de los iniciadores A y B se diferencian en por lo menos 10°C, preferiblemente en por lo menos 15, más preferiblemente en por lo menos 20 y en particular en por lo menos 25°C.

En el marco de la presente invención, insoluble en agua significa que, bajo condiciones estándar, para el ojo humano menos de 10, preferiblemente menos de 1 g del iniciador en 1 litro de agua son claramente solubles.

Los iniciadores insolubles en agua A y B son elegidos preferiblemente de entre diazo- y peroxicompuestos insolubles en agua. Para el método acorde con la invención, por ejemplo se eligen iniciadores adecuados A y B de entre peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-tert.-butilo, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoctoato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleinato, peróxido de benzoilo, tert.-amilperoxipivalato, hidroperóxido de cumeno, diisopropilperoxidicarbamato, peróxido de bis-(o-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperacetato, peróxido de ditert.-amilo, hidroperóxido de tert.-butilo, azobisisobutironitrilo, dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato) o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). Los iniciadores por radicales son elegidos preferiblemente de entre el grupo compuesto por peróxido de benzoilo, tert.-amilperoxipivalato, dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutiro-nitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y tert.-butil peroxi-2-etilhexanoato. Además, son iniciadores adecuados 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitrilo), dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo] formamida, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida). Los iniciadores antes mencionados son obtenibles comercialmente por ejemplo como las marcas comerciales Wako® o Trigonox®.

En una forma de operar de la invención, para la polimerización hasta un punto de tiempo en el cual por lo menos 80, preferiblemente por lo menos 90, de modo particular preferiblemente por lo menos 95 y en particular por lo menos 99 % en peso de los monómeros a) a e) empleados está polimerizado, se prefiere elegir como iniciador A aquel iniciador cuya temperatura de descomposición es por lo menos inferior en 10 °C a la del iniciador B.

Preferiblemente el iniciador B es empleado para la denominada postpolimerización. La postpolimerización es llevada a cabo una vez por lo menos 80, preferiblemente por lo menos 90, de modo particular preferiblemente por lo menos 95 y en particular por lo menos 99 % en peso de los monómeros empleados a) a e) está polimerizado.

Preferiblemente la postpolimerización se ejecuta a una temperatura que es mayor a la temperatura en la cual había sido ejecutada la polimerización principal. En una forma de operar, la temperatura a la cual se ejecuta la postpolimerización es por lo menos 5°C, preferiblemente por lo menos 10°C, de modo particular preferiblemente por lo menos 15 y en particular por lo menos 20°C más alta que la temperatura de la polimerización principal.

La cantidad del por lo menos un iniciador A empleado preferiblemente para la polimerización principal (primera fase de reacción) es de 0,001 a 2,0, más preferiblemente 0,01 a 1,5, de modo particular preferiblemente 0,05 a 1,0 y en particular 0,1 a 0,5 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros a) a e) empleados.

La cantidad del por lo menos un iniciador B empleado preferiblemente para la postpolimerización (segunda fase de reacción) es preferiblemente de 0,001 a 2,5, más preferiblemente 0,01 a 2,0, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1,5 y en particular 0,3 a 1,0 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros a) a e) empleados.

En una forma preferida de operar de la invención, la cantidad en peso del iniciador B es mayor a la cantidad del iniciador A. De modo particular se prefiere cuando la cantidad en peso de B es por lo menos 1,5 veces, más preferiblemente por lo menos 2 veces, de modo particular preferiblemente por lo menos 3 veces la cantidad en peso del iniciador A.

En una forma preferida de operar de la invención, la cantidad en peso de iniciador B es mayor a la cantidad del iniciador A. Se prefiere de modo particular que la cantidad en peso de un B sea por lo menos 1,5 veces, más preferido por lo menos 2 veces, particularmente preferido por lo menos 3 veces la cantidad en peso de iniciador A.

En una combinación preferida de iniciadores, el iniciador que se descomponen a una temperatura baja es tert-butil peroxi-2-etilhexanoato (número CAS 3006-82-4; Trigonox®21S) y el iniciador que se descomponen a temperatura alta es elegido de entre tert.-butilperoxipivalato (por ejemplo Luperox®11 M75 de la compañía Atochem), tert.-butilperoctoato, peróxido de lauroilo (LPO, número CAS 105-74-8) o 2,5 dimetil 2,5 bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox®101).

La polimerización principal (fase de reacción) ocurre en el rango de temperatura de 40 a 200°C, preferiblemente en el rango de 50 a 140°C, particularmente preferido en el rango de 70 a 120°C. Ella es ejecutada comúnmente bajo presión atmosférica, sin embargo puede transcurrir bajo presión reducida o elevada, preferiblemente de 1 a 5 bar.

La postpolimerización (segunda fase la reacción) ocurre en el rango de temperatura de 50 a 220°C, preferiblemente en el rango de 60 a 150°C, particularmente preferido en el rango de 80 a 130°C. Ella es ejecutada comúnmente bajo presión atmosférica, sin embargo puede ocurrir bajo presión reducida o elevada, preferiblemente de 1 a 5 bar.

El método acorde con la invención puede ser ejecutado de manera semicontinua, en la cual se añade primero una parte, por ejemplo aproximadamente 10 % de la mezcla que va a ser polimerizada de componente f), solvente, de los monómeros a) a e) e iniciador A, se calienta la mezcla a la temperatura de polimerización y después de iniciar la polimerización, según el avance de ésta, se añade el resto de mezcla que va a ser polimerizada. Los polímeros pueden ser obtenidos también mediante la adición previa del componente f), calentamiento a la temperatura de polimerización, adición de la mezcla de monómeros a) a e) e iniciador A de una vez, en porciones o preferiblemente de modo continuo y polimerización.

Son por ejemplo solventes adecuados para el método acorde con la invención los alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, n-hexanol y ciclohexanol así como glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol así como los metil- o etiléteres de los alcoholes divalentes, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, dioxano, butilacetato, etilacetato y tolueno, donde se prefieren particularmente etilacetato, butilacetato y sus mezclas.

De modo particularmente preferido se ejecuta la polimerización como una polimerización por precipitación.

Preferiblemente el método acorde con la invención es una polimerización por precipitación. Para ésta polimerización se emplean solventes en los cuales las sustancias de partida para la polimerización son solubles y el polímero resultante es insoluble. Son por ejemplo solventes adecuados los hidrocarburos aromáticos como tolueno, xilenos, benceno o hidrocarburos alifáticos como alcanos, ciclohexano, ésteres del ácido acético como etilacetato, butilacetato, éteres como por ejemplo dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, metil tert.-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, cetonas como acetona, metiletilcetona y mezclas de estos solventes. Son particularmente adecuadas mezclas por ejemplo de etilacetato y butilacetato, puesto que en esta mezcla de solventes los polímeros precipitan en forma fácilmente separable (se acelera la sedimentación) y además puede elegirse la temperatura de reacción en las mezclas de butilacetato y etilacetato por encima de la temperatura de ebullición del etilacetato mediante simultáneo enfriamiento por evaporación por el etilacetato en ebullición.

Preferiblemente se ejecuta la polimerización en presencia de menos de 69 % en peso de ciclohexano y menos de 12 % en peso de agua, referido al peso total de todos los componentes presentes durante la polimerización. Preferiblemente se ejecuta la polimerización en presencia de menos de 50, particularmente preferido menos de 40 y en particular en el rango de 30 a 0 % en peso de ciclohexano. Preferiblemente la polimerización es llevada a cabo en presencia de menos de 10, particularmente preferido menos de 8 y en particular en el rango de 5 a 0 % en peso de agua.

En una forma preferida de operar, el solvente empleado para la polimerización consiste en por lo menos 30, preferiblemente hasta por lo menos 50 y en particular hasta por lo menos 70 % en peso de etilacetato o n-butilacetato o sus mezclas. En una forma de operar de la invención, el solvente consiste en hasta 80 a 100, preferiblemente hasta 90 a 100 % en peso de etilacetato y/o n-butilacetato.

La polimerización por precipitación es ejecutada comúnmente a temperaturas de 20 a 150°C, preferiblemente 40 a 120°C, en particular 60 a 100°C.

La polimerización por precipitación es ejecutada comúnmente a presiones de 1 a 15 bar, en particular 1 a 6 bar.

El solvente o bien mezclas de solventes determinan mediante las correspondientes temperaturas de ebullición, la máxima temperatura de reacción en tanto se polimerice bajo presión atmosférica. Así mismo son posibles polimerizaciones bajo presión.

En general, la polimerización por precipitación puede ser ejecutada a contenidos de materia seca de hasta aproximadamente 40 %. Se prefiere un rango entre 25 y 40 % en peso. Particularmente a elevados contenidos de materia seca es aconsejable ejecutar la polimerización en presencia de un polímero con protector de coloides. Son polímeros protectores de coloides adecuados aquellos que se disuelven bien en los solventes empleados y no reaccionan con los monómeros. Como polímeros para la protección de coloides son adecuados por ejemplo los copolímeros de ácido maleico con vinilalquiléteres y/u olefinas con 8 a 20 átomos de C o los correspondientes copolímeros del semiéster de ácido maleico con alcoholes C₁₀-C₂₀ o también mono- y diamidas del ácido maleico con alquilaminas C₁₀-C₂₀ así como con polivinilalcoholéteres con grupos alquilo, los cuales portan 1 a 20 átomos de C o también polivinilmetil-, -etil-, -isobutil u -octadeciléter. Normalmente la cantidad de polímero protector de coloide empleado esta en el rango de 0,05 a 4 % en peso (referido al monómero), preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso. Frecuentemente es ventajoso emplear mezclas de varios polímeros protectores de coloide.

Se lleva a cabo la polimerización, en la cual están presentes solvente, componente f), polímero protector de coloides y eventualmente entrelazador c), se calienta y se ejecuta la polimerización mediante adición de iniciador y monómeros a), b), d) y e) (eventualmente disueltos en el mismo solvente o mezcla de solventes). También se pueden colocar cantidades parciales de los monómeros y el iniciador A (por ejemplo 10%), calentar esta mezcla a la

temperatura de polimerización y después del comienzo de la reacción, de acuerdo con el progreso de la polimerización, añadir el resto de la mezcla que va a ser polimerizada. Así mismo, también es posible añadir en cantidades parciales el entrelazador empleado y añadir el resto conjuntamente con los demás componentes. A contenidos bajos de materia sólida, también es imaginable añadir la totalidad de los insumos en una reacción por lote.

En una forma preferida de operar, se ejecuta la polimerización para la producción de los copolimerizados adecuados para el empleo acorde con la invención, en modo de operar de alimentación. En ello, se añaden los partícipes de la reacción a una mezcla de reacción, individualmente o todos en forma total o parcial, por lote o de modo continuo, conjuntamente o en alimentaciones separadas.

- 10 Entonces, son ventajosas las alimentaciones separadas cuando las solubilidades de los componentes a) a e) se diferencian claramente en determinados solventes. Por ejemplo es ventajoso un método con alimentaciones separadas de vinilimidazol como a) y metacrilamida como b) así como los otros componentes c) a e), puesto que el vinilimidazol y la metacrilamida se diferencian claramente en sus solubilidades.

En general, se dosifican los monómeros y el iniciador en un tiempo de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 5 horas.

- 15 Dado el caso, en la producción de los polímeros pueden estar presentes también otros polímeros como por ejemplo poliamidas, poliuretanos, poliésteres, homo- y copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de ellos son también polímeros empleados en parte en los cosméticos, los conocidos bajo los nombres comerciales Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocril™, Versatil™, Amphomer™ o Eastma AQ™, marcas Luviset™, marcas Sokalan™, marcas Luviquat™.

- 20 Después de la etapa de postpolimerización, se aísla de la mezcla de reacción el polímero precipitado, para lo cual puede emplearse cada método común para el aislamiento de los polímeros en la polimerización convencional por precipitación. Tales métodos son filtración, centrifugación, evaporación del solvente o combinaciones de estos métodos. Para la purificación adicional del polímero de componentes no polimerizados, puede lavarse el polímero. Para ello, en principio pueden emplearse los mismos solventes que son adecuados para la polimerización. Debido al ventajoso método acorde con la invención, la cantidad de monómeros residuales es muy pequeña en comparación con la de los métodos conocidos.

Si debiera secarse el polímero, se recomienda que después de la polimerización o bien después de la adición de grupos alquilo se haga un cambio de solvente y para el secado se emplee un solvente de bajo punto de ebullición como por ejemplo acetona.

- 30 En la polimerización pueden también emplearse sustancias, con las cuales se pueda gobernar el peso molecular del polímero y las cuales son denominadas comúnmente como reguladores.

Reguladores

- 35 La polimerización por radicales de la mezcla de monómeros puede ocurrir en presencia de como mínimo un regulador. Los reguladores son empleados preferiblemente en una cantidad de uso de 0,0005 a 5 % en peso, particularmente preferido de 0,001 a 2,5 % en peso y en particular de 0,01 a 1,5 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a e).

Como reguladores (reguladores de polimerización) se definen en general compuestos con altas constantes de transferencia. El reguladores acelera las reacciones de transferencia de cadena y provocan con ello una disminución del grado de polimerización del polímero resultante, sin influir en la velocidad de la reacción de Brutto.

- 40 En los reguladores pueden distinguirse entre reguladores mono-, bi- o polifuncionales, dependiendo del número de grupos funcionales en la molécula, los cuales pueden conducir a una o varias reacciones de transferencia de cadena. Por ejemplo, en K.C. Berger y G. Brandrup in J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, p. II/81 - II/141 se describen en detalle reguladores adecuados.

- 45 Como reguladores son adecuados por ejemplo aldehidos como formaldeido, acetaldehido, propionaldehido, n-butiraldehido, isobutiraldehido.

Además pueden emplearse también como reguladores: ácido fórmico, sus sales o ésteres, como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio y fosfato de hidroxilamonio.

Otros reguladores adecuados son los compuestos de halógenos, como por ejemplo halogenuros de alquilo como tetraclorometano, cloroformo, bromotriclorometano, bromoformo, bromuro de alilo, y compuestos de bencilo como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

5 Son otros reguladores adecuados los compuestos de alilo, como por ejemplo alilalcohol, aliléteres con grupos funcionales, como aliletoxilatos, alquilaliléteres, o glicerimonooliléteres.

Como reguladores se emplean preferiblemente compuestos que contienen azufre en forma enlazada.

10 Son por ejemplo compuestos de este tipo hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos inorgánicos o sulfuros orgánicos, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas. Entre ellos se cuentan sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, dosulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-t-butilo, dimetilsulfóxido, sulfuro de dialquilo, disulfuro de dialquilo y/o sulfuro de diarilo.

Se prefieren particularmente compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada.

15 Son compuestos empleados preferiblemente como reguladores de polimerización los tioles (compuestos que contienen azufre en forma de grupos SH, también denominados como mercaptanos). Como reguladores se prefieren mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos.

Son ejemplos de estos compuestos aliltioglicolatos, etiltioglicolato, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos como n-butilmercaptano, n-hexilmercaptano o n-dodecilmercaptano.

20 Son tioles particularmente preferidos cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, tioglicerina, tiourea.

25 Son ejemplos de reguladores bifuncionales, que contienen dos azufres en forma enlazada, los tioles bifuncionales como por ejemplo ácido dimercaptopropansulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, etilenglicol-bistioglicolato y butanodiol-bis-tioglicolato.

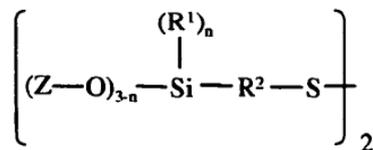
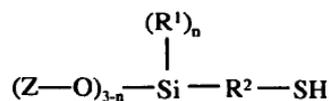
Son ejemplos de reguladores polifuncionales los compuestos que contienen más de dos azufres en forma enlazada. Aquí son ejemplos los mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

30 Son reguladores trifuncionales preferidos los mercaptanos trifuncionales, como por ejemplo trimetilolpropano-tris(2-mercaptoetanato), trimetilolpropano-tris(3-mercaptopropionato), trimetilolpropano-tris(4-mercaptobutanato), trimetilolpropano-tris(5-mercaptopentanato), trimetilolpropano-tris(6-mercaptohexanato), trimetilolpropano-tris(2-mercaptoacetato), gliceriltioglicolato, gliceriltiopropionato, gliceriltioetilato, gliceriltiobutanato, 1,1,1-propanotriil-tris(mercaptoacetato), 1,1,1-propanotriil-tris(mercaptoetanato), 1,1,1-propanotriil-tris(mercaptopropionato), 1,1,1-propanotriil-tris(mercaptobutanato), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol-tris(mercaptoacetato), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propandiol-tris(mercaptoetanato), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol-tris(mercaptopropionato), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propandiol-tris(mercaptobutanato).

35 Son reguladores trifuncionales particularmente preferidos gliceriltioglicolato, trimetilolpropano-tris(2-mercaptoacetato), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propandiol tris(mercaptoacetato).

40 Son mercaptanos tetrafuncionales preferidos pentaeritritol-tetrakis(2-mercaptoacetato), pentaeritritol-tetrakis(2-mercaptoetanato), pentaeritritol-tetrakis(3-mercaptopropionato), pentaeritritol-tetrakis(4-mercaptobutanato), pentaeritritol-tetrakis(5-mercaptopentanato), pentaeritritol-tetrakis(6-mercaptohexanato).

Como otros reguladores polifuncionales son adecuados los compuestos de Si, los cuales se forman mediante reacción de compuestos de la fórmula (IVa). Además son adecuados como reguladores polifuncionales los compuestos de Si de la fórmula



en la cual

- n es un valor de 0 a 2,
- R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₆ o un grupo fenilo,
- 5 R² describe un grupo alquilo C₁-C₁₈, los grupos ciclohexilo o fenilo,
- Z representa un grupo alquilo C₁-C₁₈, grupo alquilenilo C₂-C₁₈ o un grupo alquililo C₂-C₁₈, cuyos átomos de carbono pueden ser reemplazados por átomos de oxígeno o halógeno no vecinos, o representa uno de los grupos



10 en los cuales

- R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₂ y
- R⁴ define un grupo alquilo C₁-C₁₈.

Todos los reguladores pueden ser empleados en forma individual o en combinación.

En una forma de operar de la invención no se usan reguladores.

15 Se prefieren polímeros que mediante la polimerización acorde con la invención de

- a) 99,99 a 10 % en peso de componente a), en particular N-vinilimidazol,
- b) 0 a 90 % en peso de componente b), en particular N-vinilpirrolidona,
- c) 0,01 a 5 % en peso de un entrelazador c), en particular pentaeritritoltrialiléter,
- d) 0 a 15 % en peso de un componente d), en particular octadecilviniléter y/o estearilmetacrilato

20 e) 0 a 30 % en peso de un componente e), en particular metilmetacrilato en presencia de

- f) 0 a 70 % en peso, referido a la suma de los componentes a) a e) de un compuesto que contiene poliéter f), en particular polietilenglicol,

se caracterizan porque,

en el transcurso del método se emplean por lo menos dos iniciadores diferentes insolubles en agua A y B.

25 Son polímeros más preferidos los obtenidos mediante copolimerización injerta por radicales libres de

- a) 97,95 a 40 % en peso de componente a), en particular N-vinilimidazol,
- b) 1 a 60 % en peso de componente b), en particular N-vinilpirrolidona,
- c) 0,05 a 2 % en peso de un entrelazador c), en particular pentaeritritoltrialiléter,
- d) 1 a 15 % en peso de un componente d) en particular octadecilviniléter y/o estearilmetacrilato
- 5 e) 0 a 20 % en peso de componente e), en particular metilmetacrilato en presencia de
- f) 0 a 50 % en peso referido a la suma de los componentes a) a e) de un compuesto f) que contiene poliéter, en particular polietilenglicol,
- caracterizada porque en el curso del método se emplean por lo menos dos iniciadores diferentes A y B insolubles en agua.
- 10 Se prefieren muy particularmente polímeros que son obtenibles mediante polimerización injerta por radicales libres de
- a) 96,9 a 60 % en peso de componente a), en particular N-vinilimidazol,
- b) 1 a 40 % en peso de componente b), en particular N-vinilpirrolidona y/o metacrilamida
- c) 0,1 a 1 % en peso de un entrelazador c), en particular pentaeritritoltrialiléter,
- 15 d) 2 a 10 % en peso de un componente d) en particular octadecilviniléter y/o estearilmetacrilato y/o behenilacrilato y/o ésteres del ácido (met)acrílico con polietilenglicolmono-C16-C22-alquiléteres y/o laurilacrilato,
- e) 0 a 10 % en peso de un componente e) en particular metilmetacrilato en presencia de
- f) 0 a 35 % en peso referido a la suma de los componentes a) a e) de un compuesto f) que contiene poliéter,
- 20 en particular polietilenglicol y/o polietilenglicolmonoalquil-C₁₆-C₂₂-éter y/o politetrahidrofurano, con la condición de que la suma de las cantidades de los componentes a) a e) sea igual a 100 % en peso, caracterizado porque en el curso del método se emplean por lo menos dos iniciadores A y B diferentes insolubles en agua.

Neutralización

- 25 Antes del empleo como modificador de reología en preparaciones acuosas y/o alcohólicas, el polímero puede ser neutralizado después de la polimerización y antes o después de la filtración. Dependiendo de la elección de los monómeros a) a e), para la neutralización pueden requerirse ácidos o bases. Como agentes neutralizantes para monómeros que portan grupos básicos se emplean ácidos orgánicos e inorgánicos.

- 30 Como posibles ácidos orgánicos se mencionan ácidos mono y policarboxílicos alifáticos y aromáticos, dado el caso sustituidos, ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos mono y polivalentes, dado el caso sustituidos o ácidos fosfónicos alifáticos y aromáticos mono y polivalentes, dado el caso sustituidos, polímeros que portan grupos ácidos o ácido ascórbico.

Son ácidos orgánicos preferidos los ácidos hidroxicarboxílicos, es decir derivados de los ácidos carboxílicos, en los cuales uno o varios átomos de H son reemplazados por grupos hidroxilo.

- 35 Como ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos se mencionan ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico. Como ácidos inorgánicos preferidos se mencionan ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso y ácido clorhídrico.

- 40 Como agentes neutralizantes para monómeros que portan grupos ácidos pueden por ejemplo emplearse bases minerales como carbonato de sodio, hidróxidos alcalinos como NaOH o preferiblemente KOH así como amoniaco, bases orgánicas, aminoalcoholes especialmente 2-amino-2-metil-1-propanol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trisopropanolamina, tri[(2-hidroxi)1-propil]amina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol así como diaminas, como por ejemplo lisina. Además también es posible emplear como agentes neutralizantes silicato de sodio o de potasio, como se describe en DE-A 103 54 015, [0008] a [0010].

También es posible emplear ventajosamente como agentes neutralizantes las aminas descritas en la WO 03/99253, p.2, línea 5 a p. 3, línea 6.

Modificación de las propiedades reológicas

5 Muy generalmente se entiende por modificación de las propiedades reológicas todos los cambios de formado y comportamiento ante el flujo de la materia. Las propiedades reológicas más importantes son viscosidad, tixotropía, viscosidad intrínseca, reopexia y efecto Kelvin. Estos conceptos son conocidos por los expertos.

10 Se entiende comúnmente por viscosidad la "tenacidad" de un líquido. Ella resulta de las fuerzas intermoleculares en un líquido, por consiguiente es dependiente de la cohesión (intramolecular) y la adhesión (intermolecular). La viscosidad caracteriza el comportamiento en el flujo de un líquido. Alta viscosidad significa líquido espeso, por el contrario una baja significa líquido delgado.

Comúnmente se entiende por tixotropía la propiedad de un fluido de mostrar una baja viscosidad después de un corte y en reposo recuperar la viscosidad original.

15 Comúnmente se entiende por reopexia la propiedad de un fluido de mostrar una alta viscosidad después de un corte. Este comportamiento está íntimamente relacionado con el efecto kelvin, en el cual la viscosidad es alta solamente durante el corte.

En el marco de esta invención se entiende por modificación de la reología en particular el aumento de la viscosidad de los líquidos, definido también comúnmente como "espesamiento". Este aumento de la viscosidad puede ser suficiente para la formación de geles o cuerpos sólidos.

Mezclas acuosas, alcohólicas o acuoso/alcohólicas

20 Otro objetivo de la invención son las preparaciones y agentes cosméticos, dermatológicos y farmacéuticos que contienen por lo menos un polímero obtenible mediante el método acorde con la invención.

Se prefieren como agentes preparaciones acuosas, alcohólicas o acuoso/alcohólicas que contienen el por lo menos un polímero empleado en una cantidad en el rango de 0,01 a 20, particularmente preferido de 0,05 a 10, muy particularmente preferido de 0,1 a 7 % en peso.

25 Se entiende por preparaciones acuosas las preparaciones que incluyen por lo menos 40, preferiblemente por lo menos 50 y en particular por lo menos 60 % en peso de agua y simultáneamente menos de 20 % en peso de alcohol. Se entiende por preparaciones alcohólicas las preparaciones que incluyen por lo menos 40, preferiblemente 50 % en peso y en particular por lo menos 60 % en peso de uno o varios alcoholes y simultáneamente menos de 20 % en peso de agua. Se entiende por preparaciones acuoso/alcohólicas las preparaciones que contienen por lo
30 menos 20 % en peso de agua y simultáneamente por lo menos 20 % en peso de alcohol.

Una forma preferida de operar de la invención son las preparaciones acuoso/alcohólicas con preferiblemente por lo menos 50 % en peso de agua y preferiblemente como máximo 40 % en peso de alcohol.

35 Los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención se distinguen porque pueden ser empleados como agentes espesantes para preparaciones, cuya fase líquida incluye esencialmente compuestos que contienen grupos OH. Estos compuestos que contienen grupos OH son esencialmente agua y alcoholes.

40 Los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención son adecuados para la modificación de la reología de preparaciones alcohólicas. En general son alcoholes adecuados para estas preparaciones todos los alcoholes que son líquidos bajo condiciones normales. Estos son por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, 3-metil-1-butanol (isoamilalcohol), n-hexanol, ciclohexanol o glicoles como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, alcoholes polivalentes como glicerina, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, alquiléteres de estos alcoholes polivalentes con pesos moleculares promedios de hasta aproximadamente 3000.

Preferiblemente son cosméticamente aceptables los alcoholes, en particular son o incluyen los alcoholes etanol y/o isopropanol, en particular etanol.

45 Los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención pueden actuar en preparaciones alcohólicas y esencialmente libres de agua, preparaciones acuosas y esencialmente libres de alcoholes y preparaciones acuoso/alcohólicas tanto como agentes espesantes y simultáneamente como acondicionadores y productos para fijación del peinado.

- 5 Preferiblemente la viscosidad de las preparaciones acordes con la invención es de por lo menos 1 000, particularmente preferido por lo menos 5 000 y en particular por lo menos 10 000 y preferiblemente como máximo 100 000, particularmente preferido como máximo 50 000 y en particular máximo 30 000 mPa*s, medidas como viscosidad dinámica con un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro, aguja 6, 20 revoluciones por minuto (rpm) a 25°C, dependiendo de la concentración de los polímeros, la cual es elegida entre un rango de 0,2 a 5,0 % en peso.
- Una forma de operar de la invención son las preparaciones cosméticas, en particular geles para el cabello a base acuosa, esencialmente libre de alcohol con un contenido de una combinación de los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención y dado el caso otros ingredientes como por ejemplo por lo menos un polímero formador de película y fijador de cabello.
- 10 Otra forma de operar de la invención son las preparaciones cosméticas, en particular geles para el cabello en base alcohólica, esencialmente libres de agua con un contenido de una combinación de los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención, de por lo menos 30 % en peso de alcoholes C₁-C₄ y dado el caso un polímero alcohólico, formador de película y fijador del cabello.
- 15 Los geles para el cabello a base de alcoholes C₁-C₄ pueden, en comparación con los geles acuosos o acuoso/alcohólicos, satisfacer exigencias nuevas/complementarias de los geles para el cabello. Por ejemplo si se debiera producir un gel fijador, entonces podrían emplearse también polímeros productos para fijación del peinado solubles en alcohol.
- Los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención son empleados preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 20, particularmente preferido de 0,05 a 10, muy particularmente preferido de 0,1 a 7 % en peso, basado en la mezcla.
- 20 Cuando se emplea un polímero fijador de cabello, entonces se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20, particularmente preferido de 0,5 a 15, muy particularmente preferido de 1 a 10 % en peso. El alcohol es empleado preferiblemente en una cantidad de 50 a 99, particularmente preferido de 70 a 98 % en peso. Los % en peso son referidos en cada caso al peso total de la preparación.
- 25 En este caso se entienden por polímeros solubles en alcohol aquellos polímeros que a 25°C son solubles hasta como mínimo 5 % en peso en como mínimo un alcohol con 1 a 4 átomos de C. Para los geles para el cabello en base alcohólica, esencialmente libre de agua son alcoholes líquidos adecuados los alcoholes mono o polivalentes que son líquidos a temperatura ambiente (20°C) y exhiben 1 a 4 átomos de C. Estos son en particular los alcoholes pequeños empleados comúnmente para propósitos cosméticos como por ejemplo etanol, isopropanol, glicerina, etilenglicol o propilenglicol. Son particularmente preferidos los alcoholes monovalentes con 2 a 4 átomos, en particular etanol e isopropanol. El gel para el cabello es preferiblemente esencialmente libre de agua, pero para el mejoramiento de la solubilidad de otros ingredientes puede contener pequeñas cantidades de ésta, donde el contenido de alcohol excede claramente el contenido de agua. Esencialmente libre de agua significa que el contenido de agua no es mayor a 10 % en peso, preferiblemente no es mayor a 5 % en peso. En presencia de un polímero fijador, los geles alcohólicos acordes con la invención se distinguen por buenas propiedades como acondicionador, alto grado de fijado, rápido secado y agradable efecto de enfriamiento.
- 30 Las preparaciones acordes con la invención pueden ser aplicadas en pelo húmedo o seco. Los productos son adecuados tanto para cabello liso, rizado y ondulado.
- Los polímeros antes descritos son adecuados también de modo sobresaliente para la producción de otros agentes cosméticos y farmacéuticos. En ello aquéllos sirven por ejemplo como formadores poliméricos de película en preparaciones para el cuidado corporal, lo que incluye la aplicación de preparaciones cosméticas sobre superficies queratinosas como piel, cabello, uñas así como también preparaciones para el cuidado bucal. Ellos son utilizables y pueden incluirse universalmente en las formulaciones en las diferentes preparaciones cosméticas y son compatibles con los componentes comunes. En las preparaciones cosméticas, los polímeros adecuados para las aplicaciones acordes con la invención pueden desplegar particulares efectos. Los polímeros pueden contribuir entre otros al mantenimiento de la humedad y acondicionamiento de la piel y un mejoramiento de la sensación de la piel.
- 40 Los polímeros actúan en las formulaciones en particular tanto como espesantes como también como agentes acondicionadores. Con ello, en particular los polímeros son capaces de, como único ingrediente aparte del agua de una mezcla cosmética acuosa en una concentración de 0,5 % en peso, causar un aumento de la viscosidad de esta mezcla de por lo menos 10 000 mPa*s (viscosidad Brookfield) y un aumento de la capacidad para ser peinado del cabello, en comparación con cabello tratado con agua pura, de por lo menos 10 %.
- 45 Una ventaja particular de la invención es que sirve para, por empleo único de los polímeros antes mencionados en mezclas acuosas, alcohólicas o acuoso/alcohólicas, poner a disposición un gel adecuado para el cabello como

agente acondicionador (gel acondicionador). El efecto espesante necesario para los geles para el cabello y la acción acondicionadora necesaria para el acondicionador pueden con ello ser suministrados por un ingrediente único.

Los agentes acordes con la invención exhiben, aparte de los copolímeros adecuados para las aplicaciones acordes con la invención, preferiblemente por lo menos un soporte B) cosmético o farmacéutico aceptable, el cual es elegido de entre

5

- i) agua
- ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C₁-C₄,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres diferentes de iii) de ácidos C₆-C₃₀ monocarboxílicos con alcoholes mono, di o trivalentes,
- v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,
- vi) ácidos grasos,
- vii) alcoholes grasos y
- viii) mezclas de ellos.

10

15

Los agentes exhiben por ejemplo un componente oleoso o graso B), el cual es elegido de entre: hidrocarburos de baja polaridad como aceites minerales; hidrocarburos lineales saturados, preferiblemente con más de 8 átomos de C, como tetradecano, hexadecano, octadecano etc.; hidrocarburos cíclicos, como decahidronaftalina; hidrocarburos ramificados; aceites minerales y vegetales; ceras; ésteres de cera; vaselina; ésteres, preferiblemente ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo los ésteres de monoalcoholes C₁-C₂₄ con ácidos C₁-C₂₂ monocarboxílicos, como isopropilisoestearato, n-propilmiristato, iso-propilmiristato, n-propilpalmitato, iso-propilpalmitato, hexacosanilpalmitato, octacosanilpalmitato, triacontanilpalmitato, dotriacontanilpalmitato, tetratriacontanilpalmitato, hexacosanilsteárate, octacosanilsteárate, triacontanilsteárate, dotriacontanilsteárate, tetratriacontanilsteárate; salicilatos, como salicilatos C₁-C₁₀, por ejemplo octilsalicilato; benzoatos, como alquil C₁₀-C₁₅-benzoatos, bencilbenzoatos; otros ésteres cosméticos, como triglicéridos de ácidos grasos, propilenglicolmonolaurato, polietilenglicolmonolaurato, alquil C₁₀-C₁₅-lactatos, etc. y mezclas de ellos.

20

25

Son aceites de silicona adecuados B) por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de ellos. El peso molecular promedio aritmético de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) está preferiblemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol. Los siloxanos cíclicos exhiben preferiblemente anillos de 4 a 8 miembros. Por ejemplo, los siloxanos cíclicos adecuados son obtenibles comercialmente bajo la denominación comercial Ciclometicona.

30

Los componentes oleosos o bien grasos B) son elegidos preferiblemente de entre parafina y aceites de parafina; vaselina; aceites y grasas naturales como aceite de castor, aceite de soya, aceite de maní, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendra, aceite de pepa de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, esperma de ballena, aceite de espermaceti, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos, como laurilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol, oleilalcohol, cetilalcohol; ácidos grasos, como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido y derivados de linolénico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos diferentes de ellos; ceras, como cera de abejas, cera carnauba, cera candillilla, espermaceti así como mezclas de los anteriormente mencionados componentes oleoso o bien grasos.

35

40

En Kad-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, Verlag Hüthig, Heidelberg, pp. 319-355 se describen componentes grasos B) oleosos o bien grasos adecuados compatibles cosmética y farmacéuticamente, a lo cual se hace referencia aquí.

Soportes hidrofílicos adecuados B) son elegidos de entre agua, alcoholes mono, di o polivalentes con preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, iso-propanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

45

Los agentes cosméticos pueden ser agentes cosméticos para la piel o para el cabello.

Preferiblemente los agentes están presentes en forma de un atomizado, gel, espuma, una pomada, crema, emulsión, suspensión, loción; leche o pasta. En caso de desearse pueden también emplearse liposomas o microesferas.

5 Los agentes cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos pueden contener adicionalmente principios activos cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos así como sustancias auxiliares.

10 Preferiblemente los agentes contienen por lo menos un polímero adecuado para el empleo acorde con la invención como se definió previamente, por lo menos un soporte B) como se definió previamente y por lo menos un componente diferente de ellos el cual es elegido de entre principios cosméticos activos, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, aceites esenciales, otros espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores para el

10 el cabello y la piel, polímeros injertos, polímeros que contienen silicona solubles o dispersables en agua, agentes protectores contra la luz, agentes blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, colorantes, agentes matizantes, agentes bronceadores, colorantes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, reengrasantes, colágeno, hidrolizado de proteína de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

15 Otros agentes espesantes/formadores de película

Los agentes cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos pueden contener adicionalmente a los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención, aún otros agentes espesantes/formadores de película. No obstante, se prefiere no emplear otros agentes espesantes.

20 Otros agentes espesantes/formadores de película están preferiblemente en una cantidad tal que la cantidad total de agente espesante/formador de película está en el rango de 0,01 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 5 % en peso o de 0,5 a 3 % en peso.

Los formadores de película poliméricos adicionales pueden ser homo o copolímeros sintéticos, donde como mínimo uno de los monómeros porta como mínimo un grupo ácido, preferiblemente un grupo carboxílico, grupo sulfónico o grupo fosfórico.

25 Puede tratarse también de polímeros de base natural, en particular de polisacáridos, donde como mínimo esta presente un tipo de sacárido, el cual exhibe como mínimo un grupo ácido, por ejemplo ácido glucurónico.

Los formadores de película sintéticos adicionales adecuados están basados por ejemplo como mínimo en un tipo de monómero que es elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, monoésteres de ácido itacónico, ácidos acrilamidoalquilsulfónicos y/o ácidos metacrilamidoalquilsulfónicos.

30 Los formadores sintéticos de película pueden por ejemplo ser homopolímeros entrelazados o no entrelazados del ácido acrílico (carbómeros) con un peso molecular de por ejemplo de 2.000.000 a 6.000.000 (los correspondientes formadores de película son obtenibles en el mercado bajo la denominación comercial Carbopol®), copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, por ejemplo con un peso molecular de 2.000.000 a 6.000.000, Steareth-20 acrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con ésteres del ácido acrílico o metacrílico

35 (copolímeros de acrilato), polímeros cruzados de acrilato/alquil C₁₀₋₃₀ acrilato, copolímeros de acrilato-vinilalcohol, ácido poliestirenosulfónico y sus mezclas.

Los formadores de película de base natural pueden ser polímeros naturales o naturales modificados por ejemplo ácido algínico, carragenina, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, carboximetildextrano, carboximetilhidroxipropilguar, sulfato de celulosa, sulfato de dextrano, goma karaya, goma xantán y sus mezclas.

40 Los formadores adecuados de película son homo y copolímeros formados en particular de como mínimo un monómero etilénicamente insaturado de la fórmula general (I) $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, donde R^1 es elegido de A-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), R^3 y COOH , A es elegido de $\text{C}(=\text{O})\text{O}$, $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ y CH_2O , x es un número de 1 a 100, preferiblemente es de 10 a 50, R^3 es un radical alquilo C₁₋ a C₃₀, preferiblemente un radical alquilo C₈₋ a C₃₀, R^2 es elegido de entre H, alquilo C₁₋C₃₀₋ y CH_2-R^1 , con la condición de que como mínimo uno de los radicales R^1 y R^2 contenga el grupo A-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)- R^3 . Los

45 copolímeros adecuados están formados por ejemplo de como mínimo un monómero etilénicamente insaturado de la fórmula general (I) así como mínimo un monómero etilénicamente insaturado de la fórmula general (11) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{COOR}^5$ donde R^4 y R^5 es elegido independientemente uno de otro de entre H y un grupo alquilo con 1 a 30, preferiblemente con 1 a 12, en particular preferiblemente con 1 a 4 átomos de C. Se prefiere que A sea elegido de entre $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ y CH_2O , que R^2 sea elegido de entre H y metilo o que el monómero de la fórmula (I) sea un derivado

50 del ácido itacónico. Así mismo se prefiere que el monómero de la fórmula (11) sea ácido acrílico; ácido metacrílico o o uno de sus alquil C₁₋ a C₄₋ ésteres. Son por ejemplo copolímeros adecuados copolímeros de ácido acril- o metacrílico/polietoxialquilésteres del ácido acril- o metacrílico (denominaciones INCI: copolímero de acrilato/Steareth-20 metacrilato, copolímero de acrilato/Palmeth-25 acrilato), como son vendidos por ejemplo bajo las denominaciones

Acrysol®-22, Acrysol®ICs, Aculyn®-22 o Synthaten® W-2000 o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico/polietoxialiléter (denominación INCI: Steareth-10 copolímero de alileteracrilato), como son vendidos por ejemplo bajo la denominación Salcare®SC 90.

5 Son por ejemplo formadores adecuados de película los copolímeros basados en monoésteres de ácido itacónico de la fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}^1)\text{CH}_2\text{COOR}^2$ donde uno de los sustituyentes R^1 y R^2 representa hidrógeno y el otro representa el grupo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}^3$; x es un número entre 1 y 100 preferiblemente entre 10 y 40, particularmente preferido 20; R^3 es un grupo alquilo con 8 a 30, preferiblemente 12 a 20 átomos de C, particularmente preferido cetilo o estearilo así como como mínimo uno de dos tipos de monómero elegido de entre monómeros de acrilato. Los monómeros de acrilato son elegidos preferiblemente de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres sencillos, en particular los alquilésteres del ácido acrílico y alquilésteres del ácido metacrílico con 1 a 10, preferiblemente 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo. Son copolímeros adecuados por ejemplo copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico/polietoxialquilésteres del ácido itacónico (denominaciones INCI: copolímero de acrilato/Steareth-20 itaconato y copolímero de acrilato/Ceteth-20 itaconato, copolímero de acrilato/aminoacrilato/alquil C_{10-30} PEG-20 itaconato), como por ejemplo se venden bajo las denominaciones Structure®2001, Structure®3001 y Structure®Plus.

20 Son también formadores adecuados de película los homo- o copolímeros basados en como mínimo un tipo de monómero elegido de entre ácido acril- o metacrilamidoalquilsulfónico. El polímero está basado preferiblemente en monómeros de la fórmula general $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$, donde A representa un grupo hidrocarburo divalente C_2- a C_6- , preferiblemente uno C_3- o C_4- , se prefiere particularmente el grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$. Este monómero es copolimerizado preferiblemente con como mínimo un monómero no iónico que puede ser copolimerizado por radicales libres, en particular una vinillactama, particularmente preferido vinilpirrolidona. Tal formador de película tiene por ejemplo la denominación de copolímero de acrilodimetiltaurato de amonio/VP. Un producto comercial adecuado es Aristoflex®AVC [0019] Adicionalmente, en los agentes acordes con la invención pueden estar presentes como co-espesantes los espesantes poliméricos no iónicos y/o no poliméricos como por ejemplo hidroxietilcelulosa.

Principios activos cosméticos y/o dermatológicos

30 Los principios activos cosméticos y/o dermatológicos adecuados son por ejemplo principios activos colorantes, agentes pigmentantes de la piel y el cabello, agentes matizantes, bronceadores, blanqueadores, sustancias endurecedoras de la queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos que filtran la luz, principios activos repelentes, principios activos hiperemisores, principios activos queratolíticos y queratoplásticos, principios activos antiescamas, antiflogísticos, principios activos queratinizados, principios activos antioxidantes o bien captadores de radicales, sustancias humectantes de la piel o que conservan la humedad de la piel, principios activos reengrasantes, principios activos antieritematosos o antialérgicos y mezclas de ellos.

35 Principios activos bronceadores artificiales de la piel, que son adecuados para broncear la piel con radiación UV sin radiación natural o artificial son por ejemplo dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscara de nogal. Por regla general son sustancias endurecedoras de la queratina adecuadas los principios activos como los que se emplean también en los antitranspirantes, como por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxiclorigenato de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se emplean principios activos antimicrobianos para destruir los microorganismos o bien inhibir su crecimiento y sirven con ello también como agentes conservantes como también como principios activos desodorantes, los cuales reducen la formación o la intensidad del olor corporal. Entre ellos se cuentan por ejemplo los agentes conservantes comunes conocidos por los expertos, como los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Tales sustancias con efecto desodorante son por ejemplo principios ricinoleato de zinc, triclosan, alquilolamida del ácido undecilénico, trietilésteres del ácido cítrico, clorhexidina, etc.

45 Son principios activos adecuados que filtran la luz las sustancias que absorben la radiación en el rango UV-B y/o UV-A. Son por ejemplo filtros adecuados UV las 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinas, en las cuales los grupos arilo en cada caso pueden portar por lo menos un sustituyente, el cual es elegido preferiblemente de entre hidroxilo, alcoxi, especialmente metoxi, alcoxicarbonilo, especialmente metoxicarbonilo y etoxicarbonilo y mezclas de ellos. Además son adecuados los ésteres del ácido p-aminobenzoico, ésteres del ácido cinámico, benzofenona, derivados de alcanfor así como pigmentos que retienen la radiación UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc.

Para el empleo en las mezclas que contienen agua son agentes adecuados protectores contra la luz todos los compuestos mencionados en la EP-A 1 084 696 en los párrafos [0036] a [0053], a lo cual se hace referencia aquí en toda su extensión.

55 Evidentemente, el recuento de los mencionados filtros protectores contra la luz UV, los cuales pueden ser empleados en las preparaciones acordes con la invención, no debería ser limitante.

Agentes inhibidores de la germinación

- Además en las mezclas que contienen agua pueden emplearse también agentes inhibidores de la germinación. A ellos pertenecen en general todos los agentes conservantes adecuados con efecto específico contra las bacterias grampositivas, como por ejemplo Triclosan (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), clorhexidina (1,1'-hexametilbis[5-(4-clorofenil)-biguanida] así como TTC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Los productos obtenibles comercialmente son Phenonip®, Euxil®400, Euxil®100 o Euxil®500.
- En principio los compuestos de amonio cuaternario son así mismo adecuados, sin embargo son empleados preferiblemente para jabones desinfectantes y lociones de lavado.
- También numerosas sustancias odoríferas tienen propiedades antimicrobianas. Para la composición de los denominados deoperfumes se emplean combinaciones especiales con eficacia particular frente a las bacterias grampositivas.
- También un gran número de aceites étericos o bien de sus componentes característicos como por ejemplo aceite de clavo (eugenol), aceite de menta (mentol) o aceite de timián (timol), muestran una marcada eficacia antimicrobiana.
- Las sustancias eficaces contra las bacterias son empleadas por regla general en concentraciones de aproximadamente 0,1 a 0,3 % en peso.
- Son principios activos repelentes adecuados los compuestos que están en capacidad de alejar o dispersar de los seres humanos a determinados animales, en particular insectos. A ellos pertenecen por ejemplo 2-etil-1,3-hexanodiol, N,N-dietil-m-toluamida, etc.
- Son sustancias hiperemisoras adecuadas, que estimulan la circulación de la sangre en la piel, por ejemplo los aceites etéricos como esencia de pino de montaña, lavanda, romero, bayas de enebro, extracto de castaña de Indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, esencia de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc.
- Son sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico por ejemplo ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc.
- Son principios activos antiescamas por ejemplo azufre, polietilenglicolsorbitanmonooleato de azufre, ricinopolietoxilato de azufre, zincpirtion, aluminopirtion, etc. Son antiflogísticos adecuados, que tienen efecto contra la irritación de la piel por ejemplo alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.
- Los agentes cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos pueden contener como principio activo cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como sustancia auxiliar) por lo menos otro polímero cosmética o farmacéuticamente aceptable.
- Otros principios farmacéuticamente activos
- Aparte de los principios activos dermatológicos ya mencionados, pueden emplearse principios activos en los siguientes campos de aplicación: antibióticos, por ejemplo sulfonamidas, antihistamínicos, antimicóticos, antiflogísticos, antiirreumáticos, promotores de la irrigación sanguínea, esteroides como corticoides, hormonas sexuales por ejemplo gestagenos, agentes reparadores de tejidos como dexpanenol.
- En particular pueden emplearse como principios activos no esteroideos, antiflogísticos: ibuprofeno, cetoprofeno, indometacina, diclofenaco, salicilato de metilo, salicilato de hidroxietilo, etofenamato.
- Otros polímeros
- Se prefieren agentes que adicionalmente contienen por lo menos un polímero no iónico, uno aniónico, uno catiónico o uno anfófico.
- Son ejemplos de polímeros aniónicos adicionales adecuados los copolímeros del ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o dispersables en agua, poliuretanos y poliureas. Se prefieren además los agentes que adicionalmente contienen un poliuretano como polímero aniónico.
- En una forma preferida de operar, las preparaciones/agentes acordes con la invención contienen por lo menos uno de los polímeros productos para fijación del peinado comunes descritos a continuación.

Son particularmente adecuados como polímeros adicionales los poliuretanos solubles en agua o dispersables en agua descritos en la DE 4225045 A1, a lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión. Es particularmente adecuado Luviset®P.U.R. (BASF).

5 Además son particularmente preferidos los poliuretanos que contienen silicona, como se describen por ejemplo en la DE 19807908 A1, a lo cual se hace referencia aquí en toda su extensión. Es particularmente adecuado Luviset®Si-P.U.R. (BASF).

10 Son polímeros particularmente adecuados los copolímeros de ácido (met)acrílico y polieteracrilatos, donde la cadena de poliéter está terminada con un radical alquilo C₈-C₃₀. Entre ellos se cuentan por ejemplo los copolímeros de acrilato/Beheneth-25-metacrilato, los cuales son obtenibles bajo la denominación Aculyne® de la compañía Rohm & Haas. Son polímeros particularmente adecuados además de los copolímeros de t-butilacrilato, etilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer®100P), copolímeros de etilacrilato y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-tert.-butilacrilamida, etilacrilato, ácido acrílico (Ultrahold®8, fuerte), copolímeros de acetato de vinilo, ácido crotónico y dado el caso otros vinilésteres (por ejemplo marcas Luviset®), copolímeros de anhídrido maleico, que han reaccionado dado el caso con alcohol, polisiloxanos aniónicos como por ejemplo t-butilacrilato con grupo funcional carboxilo, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol®VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrofóbicos, por ejemplo alquilésteres C₄-C₃₀ del ácido met(acrílico), alquilvinilésteres C₄-C₃₀, alquilviniléteres C₄-C₃₀ y ácido hialurónico. Son ejemplos de polímeros aniónicos además copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, como están en el mercado por ejemplo bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, obtenibles por ejemplo bajo la marca de fábrica Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son los terpolímeros de vinilpirrolidona/acrilato obtenibles bajo la denominación Luviflex®VBM-35 (BASF) y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio.

25 Además el grupo de los polímeros aniónicos adecuados abarcan por ejemplo Balance® CR (National Starch; copolímero de acrilato), Balance® 0/55 (National Starch; copolímero de acrilato), Balance® 47 (National Starch; copolímero de octilacrilamida/Acrilato/butilaminoetilmetacrilato), Aquaflex® FX 64 (ISP; copolímero de isobutileno/etilmaleimida/hidroxiethylmaleimida), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; copolímero de VP/vinil caprolactama/DMAPA acrilato), Allianz® LT-120 (ISP;Rohm & Haas; copolímero de acrilato/C₁₋₂ succinato/hidroxiacrilato), Aquarez® HS (Eastman; poliéster-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; copolímero de metacrilato/etilbetaina/metacrilato), Diaformer® Z-711 (Clariant; copolímero de N-óxido de metacrilato/etilbetaina/metacrilato), Diaformer® Z-712 (Clariant; copolímero de N-óxido de metacrilato/etilbetaina/metacrilato), Omnirez® 2000 (ISP; monoéster de poli(metilviniléter/ácido maleico en etanol), Amphomer® HC (National Starch; copolímero de acrilato/octilacrilamida), Amphomer® 28-4910 (National Starch; copolímero de octilacrilamida /acrilato/butilaminoetilmetacrilato), Advantage® HC 37 (ISP; terpolímero de vinilcaprolactama /vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato), Advantage® LC55 y LC80 o LC A y LC E, Advantage® Plus (ISP; copolímero de VA/butilmaleato/isobornil acrilato), Aculyne™ 258 (Rohm & Haas; copolímero de acrilato/hidroxiésteracrilato), Luviset® P.U.R. (BASF, Poliuretano-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48 (Eastman), Stileze® CC-10 (ISP; copolímero de VP/DMAPA acrilato), Stileze® 2000 (ISP; copolímero de VP/acrilato/lauril metacrilato), DynamX® (National Starch; copolímero de poliuretano-14 AMP-acrilato), Resyn® XP (National Starch; copolímero de acrilato/octilacrilamida), Fixomer® A-30 (Ondeo Nalco; ácido polimetacrílico (y) ácido acrilamidometilpropanosulfónico), Fixate® G-100 (Noveon; copolímero de AMP-acrilato/alilmetacrilato).

45 Son polímeros adicionales adecuados también los terpolímeros de vinilpirrolidona, alquil C₁-C₁₀ cicloalquil- y aril(met)acrilatos y ácido acrílico descritos en la US 3,405,084. Además son polímeros adicionales adecuados los terpolímeros de vinilpirrolidona, tert.-butil(met)-acrilato y ácido (met)acrílico descritos en la EP-A-0 257 444 y EP-A-0 480 280. Son además polímeros adicionales adecuados los copolímeros descritos en la DE-A-42 23 066, que contienen copolimerizado por lo menos un éster de ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico así como N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. A la divulgación de este documento se hace referencia aquí.

Además son polímeros adecuados que contienen grupos carboxilo los poliuretanos que contienen grupos ácido carboxílico.

50 La P-A-636361 manifiesta copolímeros de bloque adecuados con bloques de polisiloxano y bloques de poliuretano/poliurea, que exhiben grupos ácido carboxílico y/o grupos ácido sulfónico. En la WO 97/25021 y la EP-A-751 162 se describen también poliuretanos adecuados que contienen silicona. En la DE-A-42 25 045 se describen también poliuretanos adecuados, a lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

En principio estos poliuretanos están basados en

- 55 i) como mínimo un compuesto que contiene dos o más átomos activos de hidrógeno por molécula,
- ii) como mínimo un diol que contiene grupos ácido carboxílico o una sal de ellos y

iii) como mínimo un poliisocianato.

El componente i) se trata por ejemplo de dioles, diaminas, aminoalcoholes, y mezclas de ellos. El peso molecular de estos compuestos está preferiblemente en un rango de aproximadamente 56 a 280. En caso de desearse, puede reemplazarse hasta 3 % molar de los compuestos mencionados por trioles o triaminas.

5 Son dioles i) utilizables por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexandimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de ellos. Se emplean preferiblemente neopentilglicol y/o ciclohexanodimetilol. Son aminoalcoholes i) adecuados por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)-etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-aminopentan-2-ol etc. Son diaminas i) adecuadas por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y
10 1,6-diaminohexano así como α,ω -diaminopolíéteres, los cuales pueden ser producidos mediante adición del grupo amino, con amoniaco, a los óxidos de polialquileno.

El componente i) puede ser un polímero con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferiblemente aproximadamente 400 a 4000, en particular 500 a 3000. Son polímeros i) utilizables por ejemplo poliesterdioles, polieteroles y mezclas de ellos. Los polieteroles son preferiblemente polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos, etc., copolimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de polipropileno o copolimerizados de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, los cuales contienen copolimerizadas las unidades de óxido de alquileno distribuidas aleatoriamente o en forma de bloques. Los politetrahidrofuranos i) adecuados pueden ser producidos mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, como por
15 ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Tales métodos de producción son conocidos por los expertos. Los poliesterdioles i) utilizables exhiben preferiblemente un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 400 a 5000, preferiblemente 500 a 3000, en particular 600 a 2000. Como poliesterdioles i) entran en consideración aquellos que son empleados comúnmente para la producción de poliuretanos, en particular aquellos a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido Na-
20 o K-sulfoisoftálico etc., ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido adípico o ácido succínico, etc., y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos. Como dioles entran en consideración en particular dioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, etc.

30 Son compuestos ii), adecuados los que exhiben dos átomos activos de hidrógeno y como mínimo un grupo ácido carboxílico por molécula, por ejemplo ácido dimetilolpropanoico y mezclas que contienen ácido dimetilolpropanoico.

El componente iii) son poliisocianatos comunes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, metilendifenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas de isómeros, o- y m-xilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de ellos, en particular isoforondiisocianato y/o dicitlohexilmetandiisocianato.
35 En caso de desearse puede reemplazarse hasta 3 % molar de los mencionados compuestos por triisocianatos.

Son además polímeros adicionales adecuados los polímeros catiónicos. Entre ellos se cuentan por ejemplo polímeros con la denominación Poli-quaternium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio(Luviquat™ FC, Luviquat™ HM, Luviquat™ MS, Luviquat™ Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmacrilato transformados en cuaternarios con sulfato de dietilo (Luviquat™ PQ 11),
40 copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat™Hold); derivados catiónicos de celulosa (Poli-quaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Poli-quaternium-7) y quitosano. Son también polímeros catiónicos adecuados (cuaternizados) Merquat™ (polímero a base de cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat™ (polímero cuaternario que surge por reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternario), Polymer™ JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos a base vegetal como por ejemplo polímeros Guar, como la marca Jaguar™ de la compañía Rhodia.

Son también polímeros adicionales adecuados los polímeros anfóteros o zwitteriónicos, como los obtenibles bajo las denominaciones Amphomer™ (National Starch) copolímeros de octilacrilamida/metilmacrilato/tert.-butilaminoetilmacrilato/2-hidroxipropilmacrilato así como polímeros zwitteriónicos como por ejemplo se manifiestan en la inscripciones alemanas de patente DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451.
50 Los copolimerizados de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/ácido acrílico o bien ácido metacrilico y sus sales alcalinas y de amonio son polímeros zwitteriónicos preferidos. Además son polímeros zwitteriónicos adecuados los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato, los cuales son obtenibles en el comercio bajo la denominación die Amersette™ (AMERCHOL) y copolímeros de hidroxietilmacrilato, metilmacrilato, N,N-dimetilaminoetilmacrilato y ácido acrílico (Jordapon™).

55 Como polímeros adicionales adecuados neutros son por ejemplo polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, polisiloxano, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con

N-vinilpirrolidona, polietilenimina y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de ácido poliasparagínico y derivados. Entre ellos se cuentan por ejemplo Luviflex™ Swing (copolimerizado parcialmente saponificado de acetato de etilo y polietilenglicol, compañía BASF).

5 Son polímeros adecuados también los polímeros u oligómeros no iónicos, solubles en agua o bien dispersables en agua, como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol™Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, en particular con ésteres de vinilo, como acetato de vinilo, por ejemplo Luviskol™VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, como por ejemplo se describen en la DE-A-43 33 238.

10 Son también polímeros adecuados los polímeros no iónicos, que contienen siloxano, solubles en agua o dispersables en agua, como por ejemplo polietersiloxanos, como Tegopren™ (compañía Goldschmidt) o Belsil™ (compañía Wacker).

Agentes para el cuidado y limpieza de la piel

Mediante la adición de los polímeros obtenibles a través del método acorde con la invención puede alcanzarse en determinadas formulaciones un notable mejoramiento de la tolerancia de la piel.

15 Los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención pueden ser empleados de manera ventajosa también en agentes para la limpieza de la piel.

20 Los agentes para la limpieza de la piel son jabones de consistencia líquida a gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones para el cuidado de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas para el lavado, preparados líquidos para la ducha, el baño, y el lavado, como lociones para el baño, baños y geles para la ducha, baños espumosos, baños de aceite, preparados de burbujas, espuma para la afeitada, -lociones y -cremas.

25 Los polímeros obtenidos mediante el método acorde con la invención pueden también ser empleados para la modificación de la reología de agentes cosméticos para el cuidado y protección de la piel, cuidado de las uñas o preparaciones para cosméticos decorativos. Tales agentes cosméticos para la piel son por ejemplo lociones para la cara, máscaras, desodorantes y otras lociones cosméticas. Los agentes para la aplicación en cosméticos decorativos abarcan por ejemplo lápices correctores, colorantes para el teatro, máscara y sombras de ojos, lápices labiales, contorno de ojos, delineadores de ojos, rubores, polvos y lápices para las cejas.

Además los polímeros obtenibles mediante el método acorde con la invención pueden ser empleados en tiras para la nariz para la limpieza de los poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, depiladores, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como el cuidado de bebés.

30 Los agentes para el cuidado de la piel son por ejemplo cremas para la piel aceite en agua o agua en aceite, cremas para la noche y el día, crema para los ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

35 Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos contienen preferiblemente 0,05 a 20 % en peso, preferiblemente 0,1 a 15 % en peso, muy particularmente preferido 0,1 a 10 % en peso de los polímeros obtenidos mediante el método acorde con la invención, referido al peso total del agente.

Agentes particulares protectores contra la luz, para cuya modificación reológica se emplean los polímeros obtenidos mediante el método acorde con la invención, poseen la propiedad de aumentar el tiempo de permanencia del ingrediente que absorbe UV en comparación con las sustancias auxiliares comunes como polivinilpirrolidona.

40 Dependiendo del campo de empleo, los agentes pueden ser aplicados en una forma adecuada para el cuidado de la piel, como por ejemplo como crema, espuma, gel, lápiz, espumado, leche, atomizado, (atomizado por bomba o por agentes propelentes) o loción.

45 Las preparaciones cosméticas para la piel pueden, aparte de los polímeros modificadores de reología y acondicionadores y soportes adecuados, contener aún otros principios activos y sustancias auxiliares comunes en la cosmética de la piel, como se describió antes. Entre ellos se cuentan preferiblemente emulsificantes, agentes conservantes, aceites esenciales, principios activos cosméticos como fitantriol, vitaminas A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, colorantes, agentes matizantes, bronceadores, colágeno, hidrolizado de proteína de huevo, estabilizantes, reguladores de pH, tintes, sales, otros espesantes, formadores de gel, aportadores de consistencia, siliconas, agentes humectantes, reengrasantes y otros aditivos comunes.

5 Son componentes oleosos y grasos preferidos de los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos, los antes mencionados aceites minerales y sintéticos, como por ejemplo parafina, aceites de silicona, e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites animales y vegetales, como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos C₆-C₃₀, ésteres de ceras, como por ejemplo aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y acetilada así como mezclas de ellas..

10 Para el ajuste de determinadas propiedades, como por ejemplo el mejoramiento de la sensación al tacto, el comportamiento en la dispersión, la resistencia al agua y/o la unión de sustancias auxiliares y principios activos, como pigmentos, las preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas pueden contener otras sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son compuestos adecuados de silicona por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona.

Producción de las preparaciones

La producción de las preparaciones cosméticas o farmacéuticas o dermatológicas ocurre según métodos conocidos por los expertos.

15 En una forma preferida de operar de la invención las preparaciones cosméticas y dermatológicas están presentes en forma de geles.

En otra forma preferida de operar de la invención, las preparaciones cosméticas y dermatológicas están presentes en forma de emulsiones, en particular como emulsiones agua en aceite (W/O)- o de emulsiones aceite en agua (O/W).

20 También es posible elegir otros tipos de formulaciones, como por ejemplo hidrodispersiones, aceites, oleogeles, emulsiones múltiples, por ejemplo en forma de emulsiones W/O/W o emulsiones O/W/O, cremas o bien bases para cremas libres de agua, etc.

25 La producción de emulsiones ocurre según métodos conocidos. Por regla general las emulsiones contienen, aparte de por lo menos un polímero obtenido según el método acorde con la invención, componentes comunes como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, y en particular triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y derivados de ella, aceites naturales o sintéticos, o ceras y emulsificantes en presencia de agua. La elección de los aditivos de tipos específicos de emulsión y la producción de emulsiones adecuadas es descrita por ejemplo en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 2ª edición, 1989, tercera parte, de lo cual se hace aquí expresa referencia.

30 Una emulsión adecuada, como por ejemplo para una crema para la piel etc., contiene en general una fase acuosa, la cual esta emulsificada por medio de un sistema adecuado de emulsificante, en una fase de aceite o grasa.

35 Los componentes grasos preferidos, que pueden estar presentes en la fase grasa de la emulsión son: aceite de hidrocarburos como aceite de parafina, aceite de Purcellin, perhidroesqualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como aceite dulce de almendra, aceite de aguacate, aceite de calophillum, lanolina y derivados de ella, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite de karité, aceite hoplostetus; aceites minerales, sus comienzos de destilación bajo presión atmosférica a aproximadamente 250°C y cuyo punto de destilación está en 410°C, como por ejemplo aceite de vaselina; ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados, como alquilmiristatos, por ejemplo i-propil-, butil- o cetilmiristato, hexadecilsteato, etil- o i-propilpalmitato, triglicéridos de ácido octano- o decanoico y cetilricinoleato.

40 La fase grasa puede también contener aceites de silicona solubles en otros aceites, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero silicona-glicol, ácidos grasos de alcoholes grasos.

Además pueden emplearse también ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera candililla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozokerita y oleatos, linoleatos, miristatos y estearatos de Ca-, Mg- y Al.

45 Además puede estar presente una emulsión como emulsión O/W. Tal emulsión contiene comúnmente una fase oleosa, emulsificantes que estabilizan la fase oleosa en la fase acuosa, y una fase acuosa, las cuales están presentes comúnmente en forma espesa. Como emulsificantes entran en consideración preferiblemente emulsificantes O/W, como poliglicerínesteres, ésteres de sorbitan o glicéridos parcialmente esterificados.

Preparados para el baño, la ducha y el lavado

Según otra forma preferida de operar, los polímeros que modifican la reología obtenidos según el método acorde con la invención son empleados ventajosamente en geles para la ducha, formulaciones para champú o preparados para el baño.

5 Tales formulaciones contienen, además surfactantes aniónicos comunes como surfactante base y surfactantes anfóteros y/o no iónicos como cosurfactantes. En general, las sustancias auxiliares y/o principios activos adecuados son elegidos de entre lípidos, aceites esenciales, colorantes, ácidos orgánicos, sustancias conservantes y antioxidantes así como espesantes/formadores de gel, agentes acondicionadores de la piel y agentes humectantes.

Estas formulaciones contienen preferiblemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, particularmente preferido de 8 a 30 % en peso de surfactantes referido al peso total de la formulación.

10 En los preparados para el lavado, ducha y baño pueden emplearse todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos usados comúnmente en los agentes para la limpieza.

15 Por ejemplo son surfactantes aniónicos adecuados los sulfatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, N-alcoilsarcosinatos, aciltauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, fosfatos de alquiléter, alquilétercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, como por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio así como sales de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de alquiléter, fosfatos de alquiléter y alquilétercarboxilatos pueden exhibir entre 1 y 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

20 Entre ellos se cuentan por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, laurilétersulfato de sodio, laurilétersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecilbenzolsulfonato de sodio, trietanolamindodecilbencenosulfonato.

Por ejemplo son surfactantes anfóteros adecuados alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquiliglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

25 Por ejemplo pueden emplearse cocodimetilsulfopropilbetaina, laurilbetaina, cocamidopropilbetaina o cocanfopropionato de sodio.

30 Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquifenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquilo los cuales pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo asciende aproximadamente 6 a 60 moles en un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquialcanolainidas, ésteres de ácidos grasos con polietilenglicoles, amidas grasas etoxiladas, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitano.

Además los preparados para el lavado, ducha y baño pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

35 Además las formulaciones para geles para ducha/champú contienen otros espesantes, como por ejemplo la sal de Koch, PEG-55, propilenglicol-oleato, PEG-120-metilglucosadioleato y otros, así como agentes conservantes, otras sustancias auxiliares y principios activos y agua.

Agentes para el tratamiento del cabello

40 Una forma particularmente preferida de operar la invención son los agentes para el tratamiento del cabello, en particular las ya antes descritas preparaciones de geles espesados para el cabello. Los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos un polímero obtenido mediante el método acorde con la invención en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,01 a 20, particularmente preferido de 0,05 a 10, muy particularmente preferido de 0,1 a 7 % en peso referido al peso total del agente. Como ya se describió detalladamente, los agentes para el tratamiento del cabello acorde con la invención están preferiblemente en forma de geles para el cabello. Ellos pueden estar presentes también en forma de espumados para el cabello, champús, atomizados para el cabello, espumas para el cabello, fluidos para las puntas, agentes ecualizantes para ondas durables, agentes para el coloreado y blanqueado del cabello o "tratamientos de aceite caliente". Dependiendo del campo de aplicación, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden ser aplicadas como gel, atomizados de gel, atomizados (aerosol), espumas (aerosol), cremas, lociones o ceras. En ello los atomizados para el cabello incluyen tanto atomizados en aerosol como también atomizados por bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello incluyen tanto espumas en aerosol como también espumas por bomba sin gas propelente. Los atomizados para el cabello y espumas para el cabello incluyen preferiblemente de manera predominante o exclusivamente componentes solubles en agua o dispersables en agua. Si en los atomizados para el cabello y espumas para el cabello acordes con la invención se emplean compuestos dispersables en agua, ellos

pueden ser usados en forma de microdispersiones acuosas con diámetros de partículas de comúnmente 1 a 350 nm, preferiblemente 1 a 250 nm. El contenido de materia seca de estos preparados está en ello comúnmente en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Por regla general, estas microdispersiones no requieren ningún emulsificante o surfactante para su estabilización.

- 5 En una forma de operar de la invención los agentes acordes con la invención contienen una fracción de componentes orgánicos volátiles (VOC) de máximo 80 % en peso, particularmente preferido de máximo 55 % en peso.

En una forma de operar, las preparaciones/agentes cosméticos para el cabello acordes con la invención contienen

- i. 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un polímero obtenido según el método acorde con la invención,
- 10 ii. 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,
- iii. 0 a 50 % en peso de por lo menos un gas propelente,
- iv. 0 a 5 % en peso de por lo menos un emulsificante,
- v. hasta 25 % en peso de otros componentes

15 Se entiende por otros componentes los aditivos comunes en los cosméticos, por ejemplo agentes propelentes, antiespumantes, compuestos superficialmente activos, es decir surfactantes, emulsificantes, formadores de espuma y solubilizantes. Los compuestos superficialmente activos empleados pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o neutros. Otros componentes comunes pueden ser además por ejemplo agentes conservantes, aceites esenciales, agentes enturbiantes, principios activos, filtros UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizado de proteína de huevo, ácidos alfa- y beta-hidroxycarboxílicos, hidrolizado de proteína de huevo, 20 estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, pigmentos, sales, agentes humectantes, reengrasantes, formadores de complejos y otros aditivos comunes.

25 Todos los ingredientes adecuados para agentes cosméticos previamente mencionados pueden ser empleados dado el caso también para los agentes cosméticos para el cabello. Además se cuentan entre ellos todos los polímeros acondicionadores, productos para fijación del peinado y de estilo comunes conocidos en los cosméticos, antes mencionados.

Para el ajuste de determinadas propiedades, las preparaciones pueden contener adicionalmente también otras sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son compuestos adecuados de silicona por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona o copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona que tienen grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA).

- 30 Como emulsificantes pueden emplearse todos los emulsificantes usados comúnmente en las espumas para el cabello. Los emulsificantes adecuados pueden ser no iónicos, catiónicos o bien aniónicos o anfóteros.

Para las espumas en aerosol son agentes propelentes particularmente adecuados las mezclas de dimetiléter y, dado el caso hidrocarburos halogenados como propano, butano, pentano o HFC-152a. En ello, la relación de cantidad del agente propelente varían dependiendo de otros solventes y aplicaciones deseadas.

- 35 Son ejemplos de emulsificantes no iónicos (nomenclatura INCI) los lauretes, por ejemplo Laureth-4; cetetes, por ejemplo Ceteth-1, polietilenglicolcetiléter; cetearetes, por ejemplo Ceteareth-25, glicéridos de poliglicol ácido graso, lecitina hidroxilada, lactilésteres de ácidos grasos, alquiltoliglicósidos.

Son ejemplos de emulsificantes catiónicos el dihidrogenofosfato de cetildimetil-2-hidroxiethylamonio, cloruro de cetiltrimonio, bromuro de cetiltrimonio, metilsulfato de cocotrimonio, Quaternium-1 a x (INCI).

- 40 Los emulsificantes aniónicos pueden ser elegidos por ejemplo de entre el grupo de los sulfatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisetionatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquiléter, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinos térreos por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio así como sales de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de alquiléter, fosfatos de alquiléter y 45 alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 y 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

Los polímeros pueden ser empleados de acuerdo con la invención como agentes espesantes también en champús. Las formulaciones preferidas del champú contienen

- i. 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un polímero adecuado para el empleo acorde con la invención,
- ii. 25 a 94,95 % en peso de agua,
- 5 iii. 5 a 50 % en peso de surfactante,
- iv. 0 a 5 % en peso de otro agente acondicionador,
- v. 0 a 10 % en peso de otros ingredientes cosméticos.

Polímeros particulares que contienen copolimerizada la metacrilamida como componente b), son adecuados como espesantes para champús y otras composiciones que contienen surfactante.

- 10 En las formulaciones para champú pueden ser empleados todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos comúnmente usados.

Los surfactantes aniónicos son por ejemplo sulfatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, N-alcoilsarcosinatos, aciltauratos, acilisotionatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquiléter, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinos térreos por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio así como sales de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de alquiléter, fosfatos de alquiléter y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 y 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

20 Son por ejemplo adecuados laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, lauroilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de trietanolamina.

Son los surfactantes anfóteros adecuados por ejemplo alquilbetaína, alquilamidopropilbetaína, alquilsulfobetaína, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

25 Por ejemplo pueden emplearse cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocanfopropionato de sodio.

Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C y en la cadena de alquilo, los cuales pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Las cantidades de óxido de alquilenos son de aproximadamente 6 a 60 moles por un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos con polietilenglicoles, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

Además las formulaciones para champú pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

35 Aparte de los polímeros adecuados también empleados solos como agente acondicionador de esta invención, para alcanzar determinados efectos en las formulaciones para champú pueden emplearse otros agentes acondicionadores comunes. Respecto a ello se cuentan por ejemplo los polímeros catiónicos antes mencionados con la denominación Poliquaternium según INCI, en particular copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, cuaternizado con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (Poliquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Poliquaternium-7). Además pueden emplearse hidrolizados de proteína de huevo, así como sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona, por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona. Son otros compuestos adecuados de silicona los copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona que tienen grupo funcional amino como amodimeticona (CTFA). Además pueden emplearse derivados catiónicos de guar como cloruro de guarhidroxipropiltrimonio (INCI).

Una preparación acorde con la invención adecuada para geles para dar estilo puede por ejemplo estar compuesta como sigue:

- i. 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un polímero adecuado para el empleo acorde con la invención,
- ii. 80 a 99,9 % en peso de agua y/o alcohol,
- iii. 0 a 20 % en peso de otros ingredientes.

5 El empleo de los polímeros adecuados para el uso acorde con la invención como formadores de gel es particularmente ventajoso para ajustar propiedades especiales reológicas u otras aplicaciones técnicas de los geles. Debido a una notable compatibilidad de los polímeros adecuados para el empleo acorde con la invención con otros formadores cosméticos comunes de gel, estos formadores de gel pueden ser usados también en combinación.

10 En una forma de operar de la invención la preparación espesa o bien el gel cosmético acorde con la invención son producidos en una fase con preferiblemente por lo menos 20, particularmente preferido por lo menos 40 y en particular por lo menos 50 % en peso de agua y preferiblemente como máximo 40 % en peso de alcohol. Como alcoholes pueden estar presentes los ya mencionados antes monoalcoholes pequeños con 1 a 4 átomos de C comúnmente empleados para propósitos cosméticos, por ejemplo etanol e isopropanol.

15 En una forma preferida de operar, para el mejoramiento del brillo del cabello tratado, el gel contiene en particular alcoholes polivalentes, preferiblemente aquellos con 2 a 6 átomos de C y con 2 a 6 grupos hidroxilo en una cantidad de 0,1 a 15, preferiblemente de 1 a 10 % en peso. Son particularmente preferidos glicerina, etilenglicol y propilenglicol, en particular 1,2-propilenglicol y sorbitol. Para el mejoramiento del brillo también pueden emplearse aceites de silicona, en particular polidimetilsiloxanos (dimeticona) y polidimetilsiloxano arilsustituídos (por ejemplo feniltrimeticona).

Pigmentos

20 En una forma particular de operar, el gel acorde con la invención es adecuado para acondicionar y teñir de modo temporal el cabello simultáneamente y contiene adicionalmente como mínimo un pigmento para coloración temporal del cabello.

25 Se entiende por coloración temporal del cabello un cambio de color del cabello humano, que se mantiene hasta el siguiente lavado del cabello y puede ser eliminado mediante lavado de éste con champús comunes. Los pigmentos están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 25 % en peso, particularmente preferido en una cantidad de 5 a 15 % en peso. Preferiblemente los pigmentos no son nano- sino micropigmentos. El tamaño preferido de partícula es de 1 a 200 µm, en particular 3 a 150 µm, particularmente preferido 10 a 100 µm.

30 Los pigmentos son colorantes prácticamente insolubles en el medio de aplicación y pueden ser inorgánicos u orgánicos. También son posibles mezclas de pigmentos orgánicos-inorgánicos. Se prefieren los pigmentos inorgánicos. La ventaja de los pigmentos inorgánicos es su sobresaliente fijación a la luz, el tiempo y temperatura. Los pigmentos inorgánicos pueden ser de origen natural, por ejemplo producidos a partir de greda, ocre, umbra, glauconita, Terra di Siena calcinada o grafito. Los pigmentos pueden ser por ejemplo pigmentos blancos como por ejemplo dióxido de titanio u óxido de zinc, pigmentos negros como por ejemplo negro de óxido de hierro, pigmentos coloridos como por ejemplo ultramarina o rojo de óxido de hierro, pigmentos brillantes, pigmentos con efecto metálico, pigmentos con brillo perlino así como pigmentos fluorescentes o fosforescentes, donde preferiblemente
35 como mínimo un pigmento es coloreado, no blanco. Son adecuados los óxidos, hidróxidos e hidratos de óxido metálicos, pigmentos de fase mixta, silicatos que contienen azufre, sulfuros metálicos, cianuros metálicos complejos, sulfatos, cromatos y molibdatos metálicos así como el metal en sí mismo (pigmentos de bronce). Son adecuados en particular dióxido de titanio (CI 77891), óxido negro de hierro (CI 77499), óxido amarillo de hierro (CI 77492), óxidos rojo y marrón de hierro (CI 77491), violeta de manganeso (CI 77742), ultramarina (aluminiosulfosilicato de sodio, CI 77007, azul pigmento 29), hidrato de óxido de cromo (CI 77289), azul de hierro (ferrocianuro férrico, CI 77510), carmín (cochinilla).

45 Son particularmente preferidos los pigmentos a base de mica o bien mica que están recubiertos con un óxido metálico o un oxiclورو metálico como dióxido de titanio u oxiclورو de bismuto así como dado el caso de otras sustancias que aportan color como óxido de hierro, azul de hierro, ultramarina, carmín etc. y donde puede determinarse el color mediante variación del espesor de la capa. Tales pigmentos son vendidos por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Rona®, Colorona®, Dichrona® y Timiron® (compañía Merck, Alemania).

50 Son por ejemplo pigmentos orgánicos los pigmentos naturales sepia, gutagamba, carbón de huesos, marrón Van Dyck, índigo, clorofila y otros pigmentos vegetales. Son por ejemplo pigmentos orgánicos sintéticos los azopigmentos, antraquinoides, indigoides, pigmentos de dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona, perileno y perinona, complejos metálicos, azul alcalino y dicetopirrolpirrol.

Otro objetivo de la invención son mezclas acuosas que contienen por lo menos un polímero adecuado para el empleo acorde con la invención y por lo menos otro polímero en particular uno que contiene copolimerizada la N-vinillactama.

5 Las N-vinillactamas copolimerizadas preferidas son N-vinillactamas y derivados de N-vinillactamas no sustituidas, las cuales pueden exhibir por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo C₁-C₆, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butil etc. Entre ellos se cuentan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama etc. así como sus mezclas. De modo particularmente preferido las composiciones acuosas contienen por lo menos un polímero adecuado para el empleo acorde con la invención y polivinilpirrolidona. En ello son particularmente adecuadas polivinilpirrolidonas con un valor K de por lo menos 30, preferiblemente por lo menos 60, particularmente preferido por lo menos 90. Tales polivinilpirrolidonas son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres comerciales Luviskol™ (BASF). Tales composiciones muestran ya a concentraciones totales de polímeros acordes con la invención y polímero que contiene copolimerizada N-vinillactama (en particular polivinilpirrolidona) en el rango de aproximadamente 0,5-10 % en peso, preferiblemente 1-5 % en peso, muy buenas propiedades en particular como geles como alta viscosidad y claridad de la mezcla acuosa así como muy buena fijación por la aplicación sobre el cabello.

Administración

Es ventajoso cuando las composiciones cosméticas acordes con la invención son conservadas en los correspondientes recipientes como por ejemplo un tubo, un crisol, una lata, un frasco o una botella colapsible y son aplicados desde estos. En consecuencia, son también acordes con la invención los tubos, crisoles, latas, frascos o botellas colapsibles, que contienen una composición acorde con la invención. De acuerdo con la invención es ventajoso cuando una preparación cosmética acorde con la invención es conservada en una lata, un crisol, un frasco, botellas colapsible, latas de atomizados por bomba o latas de aerosol y son aplicados desde estos. De modo correspondiente son también acordes con la invención los frascos, botellas colapsibles, latas de atomizados por bomba o latas de aerosol, los cuales contienen una preparación acorde con la invención. Las preparaciones acordes con la invención son empleadas ventajosamente para el cuidado del pelo, en particular del cabello. Así mismo, es acorde con la invención el empleo de una preparación cosmética acorde con la invención, como champú para el cabello y/o acondicionador para el cabello, es decir como agente para acondicionar el cabello.

Preparaciones farmacéuticas

30 Los polímeros preferidos para las preparaciones farmacéuticas contienen N-vinillactama, en particular N-vinilimidazol, el cual puede estar presente en una forma cuaternizada, donde la cuaternización ocurre en particular con un grupo metilo.

Además las preparaciones pueden contener en cantidades comunes sustancias farmacéuticas auxiliares comunes para preparaciones tópicas.

35 Son sustancias auxiliares adecuadas por ejemplo surfactantes. Como surfactantes son adecuados por ejemplo ésteres de sorbitan polialcoxilados, aceites de ricino polialcoxilados o aceites de ricino hidrogenados polialcoxilados, por ejemplo del tipo Cremophor® como Cremophor RH 40.

40 Las preparaciones farmacéuticas son comúnmente sistemas esencialmente acuosos. Además las preparaciones pueden contener también solventes orgánicos como etanol, isopropanol, propilenglicol, polipropilenglicoles o glicerina.

Ejemplos

Mediante los siguientes ejemplos deberían ilustrarse detalladamente la invención, sin embargo sin que ella los limite.

Producción de los polímeros según el método acorde con la invención

45 En un reactor con agitación con alimentación de nitrógeno, enfriador de reflujo y dispositivo para la dosificación se calentó bajo nitrógeno a aproximadamente 100°C la carga previa. Después se agregó la adición 1 y 1/3 de la adición 2 en aproximadamente 2 horas. Después se dosificaron los 2/3 remanentes de la adición 2 en aproximadamente 2 horas. Se dejó polimerizar la mezcla a aproximadamente 100°C por cerca de otras 2 horas. A continuación se calentó la mezcla a aproximadamente 120°C y se dosificó la adición 3 en un periodo de aproximadamente una hora. Después se dejó postreaccionar la mezcla por aproximadamente 6 horas, para alcanzar un contenido tan bajo como fuera posible de monómero residual. Se enfrió la mezcla a aproximadamente 60°C y se liberó la presión. Se añadió lentamente la cantidad requerida de MeCl, se calentó a continuación la mezcla nuevamente a aproximadamente 100°C y se dejó reaccionando bajo agitación por aproximadamente 2 horas. Después se enfrió a temperatura

ambiente y se eliminó la sobrepresión del dispositivo. Después se enjuagó el dispositivo como mínimo 1 hora con gas nitrógeno. Por regla general el contenido de materia seca de la mezcla estuvo en el rango de 25-30 % en peso. Se filtro, se lavó con acetato de etilo y se seco al vacío a aproximadamente 100°C, de modo que en cada caso se obtuvo un fino polvo blanco.

- 5 La siguiente tabla muestra los polímeros que fueron producidos según el método acorde con la invención y los cuales satisfacen los requerimientos establecidos.

En tanto no se indiquen de otro modo, los datos de cantidades están en gramos [g], las relaciones de cantidades son relaciones de peso (p/p).

Ejemplos

- 10 Abreviaturas empleadas
- SMA: estearilmetacrilato
- MMA: Metilmetacrilato
- MAM: Metilmetacrilamida
- MeCl: Cloruro de metilo
- 15 n-BuAc: n-acetato de butilo
- PEG: Polietilenglicol
- VI: N-vinilimidazol
- QVI: cloruro de metilvinilimidazolio
- VP: N-vinilpirrolidona
- 20 VFA: N-vinilformamida
- V-cap: N-vinilcaprolactama
- AS: Acido acrílico
- PETAE: pentaeritroltrialiléter

ES 2 366 860 T3

Ejemplo No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Carga previa								
n-acetato de etilo (g)	750	750	750	750	750	750	750	750
Comp. c) PETAE (g)	3,38	3,38	-	3,38	-	-	-	-
Adición parcial 2 (g)	40	40	40	40	40	40	40	40
Adición 1								
n-acetato de etilo (g)	750	750	750	750	750	750	750	750
b) (VP (g))	60	-	60	75	75	120	37,5	45
Carga previa								
a) (VI (g))	675	735	675	675	675	1080	675	690
d) (SMA(g))	15	15	15	-	-	-	-	-
e) (MMA (g))	-	-	-	-	-	-	37,5	15
c) (PETAE g))	-	-	3,38	-	4,5	7,29	3,38	3,38
Adición 2								
n-acetato de etilo (g)	732	732	732	732	732	732	732	732
Iniciador 1	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	2,16	1,35	1,35
Adición 3								
n-acetato de etilo (g)	214	214	214	214	214	214	214	214
Iniciador 2	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	10,08	6,30	6,30
Adición 4 n-acetato de etilo (g)	562,5	562,5	562,5	562,5	562,5	562,5	562,5	562,5
MeCl	287	287	287	287	287	460	287	287
Viscosidad 1	28000	22000	23000	26000	22400	23100	25000	28000
Viscosidad 0,5	15010	12900	14000	15300	14200	13800	14800	14300
Grado de cuaternización	61	59	60	62	61	59	62	60

Ejemplo No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Carga previa								
n-acetato de etilo (g)	750	750	750	750	750	750	750	750
Comp. b) PETAE (g)						60	60	90
Comp. a) PETAE (g)						675	675	600
Comp. c) PETAE (g)	-	-	-	3,38	-	3,38	3,38	-
Adición parcial 2 (g)	40	40	40	40	40	40	40	40
Adición 1								
n-acetato de etilo (g)	750	750	750	750	750	750	750	750
b) (VP (g))	150	45	52,5	45	45	60	60	90
Carga previa								
a) (VI (g))	585	690	675	690	680	675	675	600
d) (SMA(g))	15	15	-	-	-	15	15	
b) (MAM (g))						-	-	30
e) (MMA (g))	-		22,5	15	15	-	-	30
c) (PETAE g))	3,38	3,38	3,38	3,38	-	-	-	3,38
Adición 2								
n-acetato de etilo (g)	732	732	732	732	732	732	732	732
Iniciador 1	1,35	1,35	1,35	1,2	1,35	1,2	1,35	1,35
Adición 3								
n-acetato de etilo (g)	214	214	214	214	214	214	214	214
Iniciador 2	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,20
Adición 4 n-acetato de etilo (g)	562,5	562,5	562,5	562,5	562,5	-	-	562,5
MeCl	287	287	287	287	287	287	287	287
Viscosidad 1	23200	23500	24100	25300	28200	28200	27600	25000
Viscosidad 0,5	12600	13200	13700	14700	16050	15200	15100	14500
Grado de cuaternización	71	63	58	62	61	61	59	70

5 Iniciador 1: tert-butil peroxoato (Trigonox®21 S, tertbutilperoxi-2-etilexanoato, No CAS 3006-82-4)

Iniciador 2: 2,5 dimetil-2,5 di(tertbutilperoxi)hexano (Trigonox® 101, No, CAS-78-63-7)

**Viscosidad: los datos numéricos están en PA*s

** Viscosidad 1: Viscosidad de una solución acuosa al 1 % del polímero alquilado

** Viscosidad 0,5: viscosidad de una solución acuosa al 0,5 % del polímero alquilado

Las viscosidades de las soluciones de los polimerizados 1 a 16 fueron determinadas con el viscosímetro Brookfield DV-II+Pro bajo condiciones comunes con aguja 6 a 20 rpm en un vaso de vidrio de 250 ml.

5 Todos los polímeros fueron lavados, secados y filtrados según el método acorde con la invención preferido (polimerización y adición del grupo alquilo inmediata una después de otra).

Pruebas de aplicación técnica

Los polímeros antes descritos fueron sometidos a las siguientes pruebas de aplicación técnica:

Viscosidad:

10 Se determinaron las viscosidad de los geles con el viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro bajo condiciones comunes con aguja 6 a 20 rpm en un vaso común de vidrio de 250ml.

Estructura de gel:

15 Con una espátula plana se esparció una película de 1 mm de espesor del gel sobre una placa de vidrio. A continuación se evaluó la naturaleza de la superficie de la película de gel según la siguiente escala de notas: 1 = totalmente lisa y homogénea, 2 = casi lisa y homogénea, baja estructura superficial reconocible, 3 = película con granos, estructura superficial claramente reconocible, 4 = arenosa, fuertemente estructurada.

Claridad:

Se llenó con gel un vaso de vidrio de 250ml con un diámetro de aproximadamente 8 cm, de modo que no quedaran burbujas. Se evaluó por comparación la claridad ante un fondo negro en inspección contra un gel de referencia que contenía 0,2 % en peso de Carbopol@Ultrez 21 y 3 % en peso de Luviset@Clear.

20 Estabilización (prueba manual):

Se trató un mechón de cabello (cabello humano caucásico, no blanqueado, diámetro 5 mm) con el gel para el cabello y se le dio una forma redonda uniforme (cantidad ordenada de gel: 1g). Después de 24 horas de secado 20°C y 65% de humedad relativa del aire se evaluó el efecto fijador del gel para el cabello doblando el mechón de cabello entre el dedo pulgar y los dedos índice y medio.

25 Capacidad para ser lavado:

30 Se lavó un mechón de cabello tratado de modo análogo para la determinación de la fijación en una solución caliente a 37°C de Texapon@NSO- (6ml de Texapon@NSO (28 % en peso)) en 1 litro de agua caliente) por aproximadamente 15 segundos por 5 operaciones de inmersión y exprimido. A continuación se enjuagó el mechón de cabello hasta que el agua estaba clara y se trató una vez más de la misma forma. Después se exprimó bien el mechón de cabello sobre papel de filtro y se dejó secar durante la noche. Se enroscó el mechón de cabello seco y se investigaron visual y sensorialmente (prueba manual) los residuos.

Geles para el cabello que contienen espesantes acorde con la invención y 3% Luviskol@K90:

Ejemplo	Concentración de polímero viscosidad [mPas] / pH	Claridad	Estructura	Capacidad para ser lavado/tacto	Fijación
1	0,5 % en peso 21800 / 7,4	Ligeramente turbio	2	Aún buena/ muy delicado	Buena
2	0,5 % en peso 23050 / 7,1	Casi claro	2	Aún buena/ muy delicado	Buena
3	0,5 % en peso 18750/7,4	Ligeramente turbio	2	Aún buena/ muy delicado	Buena

(continuación)

Ejemplo	Concentración de polímero viscosidad [mPas] / pH	Claridad	Estructura	Capacidad para ser lavado/tacto	Fijación
4	0,5 % en peso 2 2900 / 7,3	Casi claro	2-3	Aún buena/ delicado muy	Buena
5	0,5 % en peso 16700 / 7,2	Casi claro	2	Aún buena/ delicado muy	Muy buena
6	0,5 % en peso 23000 / 7,4	Ligeramente turbio	2	Aún buena/ delicado muy	Buena
7	0,5 % en peso 17060 / 7,4	Claro	2	Aún buena/ delicado muy	Buena
8	0,5 % en peso 18660 / 7,2	Claro	2	Aún buena/ delicado muy	Buena
9	0,5 % en peso 17620 / 7,2	Turbio	1-2	Aún buena/ delicado muy	Buena
10	0,5 % en peso 15100/ 6,94	Claro, amarillento	2-3	Aún buena/ delicado muy	Muy buena
11	0,5 % en peso 13080/ 7,29	Claro, amarillento	2-3	Aún buena	Muy buena
12	0,5 % en peso 17900/7,0	Casi claro	2-3	Aún buena Aún buena	Buena
13	0,5 % en peso 18700/7,2	Casi claro	3	Aún buena	Buena
14	0,5 % en peso 15120/7,0	Casi claro	1-2	Aún buena	Muy buena
15	0,5 % en peso 21100/7,4	Casi claro	2-3	Aún buena/ delicado muy	Buena
16	0,5 % en peso 19600/7,2	Casi claro	2-3	Aún buena/ delicado muy	Aún buena

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de polímeros mediante polimerización por radicales libres de

a) 99,99 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto α , β etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo generador de cationes y/o catiónico por molécula,

5 b) 0 a menos de 25 % en peso de por lo menos un compuesto monoetilénicamente insaturado que contiene grupos amido diferentes de a),

c) 0,01 a 5 % en peso de un entrelazante,

10 d) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto monoetilénicamente insaturado d1) que contiene por lo menos un grupo elegido de entre el grupo compuesto por alquilo C_5-C_{30} , dado el caso sustituido, alquenilo C_5-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo, arilalquilo y hetarilo y/o un precursor d2) reactivo del componente d),

e) 0 a 30 % en peso de otro compuesto monoetilénicamente insaturado diferente de a) a d), con la condición de que las cantidades de los componentes a) a e) sumen 100 % en peso, en presencia de

15 f) 0 a 70 % en peso, referido a la suma de los componentes a) a e) de un compuesto que contiene poliéter,

caracterizado porque,

-en el transcurso del método se emplean por lo menos dos diferentes iniciadores A y B insolubles en agua y

20 - la polimerización es la polimerización por precipitación.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** a) es elegido de entre

ai) ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales en el nitrógeno amino pueden estar mono- o dialquilados,

25 aii) amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales exhiben como mínimo un grupo amino primario o secundario,

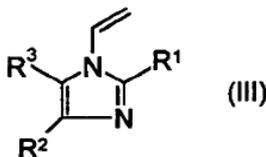
aiii) N,N-dialilaminas,

aiv) heterociclos de nitrógeno vinil- y alil sustituidos,

av) compuestos heteroaromáticos vinil- y alil sustituidos y

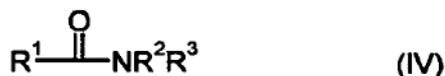
avi) mezclas de ellos.

30 3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** a) es elegido de entre aiv), en particular vinilimidazoles de la fórmula general (III), donde R^1 a R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o fenilo.



4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** R^1 a R^3 son hidrógeno.

35 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** por lo menos otro componente b) es elegido de entre compuestos α,β -etilénicamente insaturados que contienen grupos amido de la fórmula general IV



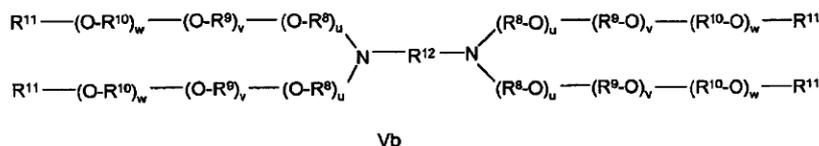
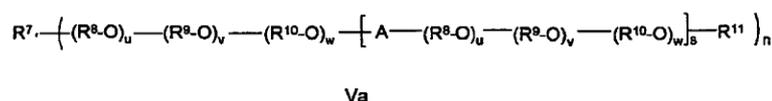
donde

5 R^1 representa un grupo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$ con $\text{R}^4 = \text{H}$ o alquilo C_1-C_4 y R^2 y R^3 independientemente uno de otro representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo o R^2 y R^3 conjuntamente con el átomo de nitrógeno, al cual están ligados, representan un heterociclo de nitrógeno con cinco a ocho miembros o

R^2 representa un grupo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$ y R^1 y R^3 independientemente uno de otro representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo o R^1 y R^3 conjuntamente con un grupo amido, al cual están ligados representan una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo.

10 6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el R^2 en la fórmula IV representa $\text{CH}_2=\text{CH}-$ y R^1 y R^3 conjuntamente con el grupo amido al cual están ligados representan una lactama con 5 átomos en el anillo.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como componente f) que contiene poliéter se emplean compuestos de las fórmulas generales Va o Vb



donde:

- 15 R^7 representa hidroxilo, amino, alcoxi C_1-C_{24} , $\text{R}^{13}-\text{COO}^-$, $\text{R}^{13}-\text{NH}-\text{COO}^-$ o un radical polialcohol,
- R^8 , R^9 y R^{10} representan independientemente uno de otro $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-$ o $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^{14}-\text{CH}_2-$,
- R^{11} representa hidrógeno, aminoalquilo C_1-C_6 , alquilo C_1-C_{24} , $\text{R}^{13}-\text{C}(=\text{O})^-$ o $\text{R}^{13}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$,
- 20 R^{12} representa un grupo alquilenos C_1-C_{20} , cuya cadena de carbono pueden estar interrumpida por 1 a 10 átomos de oxígeno no vecinos;
- R^{13} representa alquilo C_1-C_{24} ,
- R^{14} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{24} o $\text{R}^{13}-\text{CO}-$,
- A representa $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,
- 25 B representa $-(\text{CH}_2)_r$, cicloalquilenos sustituido en caso de desearse, heterocicloalquilenos sustituido en caso de desearse o arileno sustituido en caso de desearse,
- n representa 1 o, cuando R^7 es un radical polialcohol, 1 a 8,
- s representa 0 a 500, preferiblemente 0 a 100,

- u representa en cada caso independientemente uno de otro 1 a 5000, preferiblemente 1 a 1000,
- v representa en cada caso independientemente uno de otro 0 a 5000, preferiblemente 1 a 1000,
- w representa en cada caso independientemente uno de otro 0 a 5000, preferiblemente 1 a 1000.

- 5 8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como componente que contiene poliéter se emplean homo- y copolimerizados del óxido de etileno y/u óxido de propileno con un peso molecular promedio ponderado M_w en el rango de 1000 a 100000, preferiblemente de 5000 a 50000 g/mol, los cuales pueden estar bloqueados en uno o en ambos lados por grupos terminales.
- 10 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el componente f) que contiene poliéter está presente en la polimerización en una cantidad en el rango de 5 a 70, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a e).
- 15 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el entrelazante c) es elegido de entre el grupo compuesto por pentaeritritoltrialiléter, metilbisacrilamida, N,N'-diviniletenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, ésteres del ácido acrílico con etilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina o ésteres del ácido acrílico con glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina que han reaccionado con óxido de etileno y/o epiclohidrina.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la mezcla que va a ser polimerizada contiene 0,05 a 2 % en peso del entrelazante c), referido al peso total de los monómeros a) a e).
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el compuesto d) es elegido de entre el grupo compuesto por alquil C_{12} - C_{30} (met)acrilatos y alquil C_{12} - C_{30} viniléteres.
- 20 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el compuesto d) es elegido de entre el grupo consistente en metilmetacrilato, butilacrilato, metacrilamida y sus mezclas.
14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** después o durante la polimerización el polímero está parcial o totalmente protonado o esta cuaternizado en un rango de 20 a 99 % molar, en tanto para la polimerización se emplee como componente a) un monómero que no está o está solo parcialmente protonado o cuaternizado.
- 25 15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** los iniciadores A y B son elegidos de modo que las respectivas temperaturas de descomposición son por lo menos 70°C.
16. Método según la reivindicación 15, **caracterizado porque** las respectivas temperaturas de descomposición se diferencian en por lo menos 10°C.
- 30 17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** la cuaternización del polímero es realizada en la solución de polimerización de manera esencialmente inmediata después de la polimerización.
18. Polímeros obtenibles según un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17.
19. Empleo de por lo menos un polímero según la reivindicación 18 para la modificación de la reología de composiciones acuosas, alcohólicas así como acuoso/alcohólicas.
- 35 20. Agentes cosméticos o farmacéuticos que contienen por lo menos un polímero según la reivindicación 18.
21. Agente según la reivindicación 20, que contiene por lo menos un copolímero según la reivindicación 18 en una cantidad en el rango de 0,01 a 20 % en peso.
22. Agente según una de las reivindicaciones 20 o 21, el cual incluye además por lo menos un copolímero, en particular uno que contiene copolimerizada N-vinillactama.
- 40 23. Agente según una de las reivindicaciones 20 a 22, donde el agente es un gel, en particular un gel para el cabello.
24. Agente según una de las reivindicaciones 20 a 21, donde el agente es un gel o una crema para aplicaciones tópicas farmacéuticas.

25. Agente según una de las reivindicaciones 20 a 24, en base esencialmente acuosa.
26. Agente según una de las reivindicaciones 20 a 24, en base esencialmente alcohólica.