

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 485**

51 Int. Cl.:
C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05796017 .1**
96 Fecha de presentación: **19.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1805235**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **COPOLÍMEROS ANIÓNICOS DE ETILMETACRILATO Y SUS APLICACIONES.**

30 Prioridad:
22.10.2004 DE 102004051648

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
NGUYEN KIM, Son;
WINTER, Gabi y
LAUBENDER, Matthias

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 375 485 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

Copolímeros aniónicos de etilmetacrilato y sus aplicaciones.

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros, que copolimerizados contienen etilmetacrilato, por lo menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amido y por lo menos una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico, agentes cosméticos y farmacéuticos que contienen por lo menos tal copolímero así como el empleo de estos copolímeros.

Estado de la técnica

Los polímeros con propiedades de formación de película han mostrado múltiples aplicaciones en el campo de la farmacia y la cosmética.

- 10 En la farmacia ellos sirven por ejemplo como agentes de revestimiento o agentes ligantes para formas medicinales sólidas.

- 15 En los cosméticos se emplean polímeros con propiedades de formación de película, entre otros para el fijado, mejoramiento de la estructura y para impartir forma al cabello. Ellos sirven por ejemplo como acondicionadores, que mejora la capacidad para ser peinado y secado, la sensación al tacto, el brillo y la apariencia así como para otorgarle propiedades antiestáticas al cabello. Por ejemplo son requerimientos que se plantean para un polímero formador de película para su uso como resina fijadora, un fuerte fijado (también a elevada humedad del aire), elevadas rigidez a la flexión y elasticidad, capacidad del cabello para ser enjuagado, tolerancia a la formulación y una sensación al tacto adecuada del cabello tratado con ellos. La producción de productos con un perfil complejo de propiedades causa frecuentemente dificultades. De este modo existe una necesidad por polímeros formadores de película para
- 20 agentes cosméticos para el cabello, que son capaces de formar películas esencialmente suaves, libres de la adherencia, en particular de exhibir un buen efecto fijador y otorgarle al cabello simultáneamente buenas propiedades sensoriales que se puedan evidenciar, como elasticidad, una agradable sensación al tacto y volumen.

- 25 En las formulaciones de atomizados para el cabello es deseable además una buena tolerancia al gas propelente, el ser adecuado para el empleo en formulaciones bajas en COV (COV = compuestos orgánicos volátiles), una buena capacidad para ser atomizado, una buena solubilidad en agua o mezclas de solventes acuoso /alcohólicas y una buena capacidad para ser enjuagado.

Los copolimerizados a base de (met)acrilato, que son solubles en agua alcalina, son empleados frecuentemente en el campo de los cosméticos como fijador para el cabello.

- 30 EP-A 331 994 describe preparaciones para el fijado el cabello, que contienen copolímeros de a) 40-60 % en peso de metacrilatos de alquilo C_3C_{12} , b) 20-40 % en peso de N- alquil acrilamidas C_4-C_{10} sustituidas y c) 10-25 % en peso de ácido (met)acrílico. Se prefieren los copolímeros de a) isobutilmetacrilato, b) N-tert-octilacrilamida y c) ácido acrílico.

- 35 La EP-A 491 629 describe una preparación en aerosol que contiene un tetrapolímero neutralizado consistente en a) 4 a 6 % en peso de ácido acrílico, b) 42 a 52 % en peso de N-vinilpirrolidona, c) 15 a 25 % en peso de N-tert.-butilacrilamida y d) 20 a 26 % en peso de etilmetacrilato.

La DE 2 817 369 describe copolimerizados, en los cuales por lo menos tres de las unidades monoméricas tienen estructura de ácido metacrílico, donde los copolimerizados consisten en 22 a 64 % molar de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, 13 a 72 % molar de metilmetacrilato, 6 a 23 % molar de ácido metacrílico y 0 a 22 % molar de por lo menos una (met)-acrilamida N- alquil sustituida.

- 40 La EP-A 62 002 describe terpolímeros que son producidos mediante copolimerización de a) 40 a 60 % en peso de una N-alquilacrilamida o N-alquilmetacrilamida que exhibe en la parte de alquilo 1 a 4 átomos de carbono con b) 35 a 50 % en peso de un hidroxialquiléster C_1-C_4 o preferiblemente C_1-C_4 - alquiléster de ácido acrílico o ácido metacrílico y c) 3 a 11 % en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico α,β -insaturado.

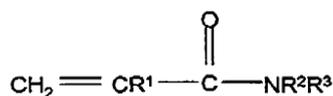
- 45 La DE 32 27 334 describe copolimerizados obtenidos mediante copolimerización por radicales libres de 20 a 75 partes en peso de por lo menos un alquil C_2-C_{20} éster de ácido (met) acrílico, 5 a 50 partes en peso de por lo menos un monómero soluble en agua, de reacción neutra, que contiene nitrógeno, 1 a 25 partes en peso de por lo menos un monómero que contienen grupos catiónicos y 1 a 25 partes en peso de por lo menos un ácido carboxílico C_3-C_5 olefinicamente insaturado que puede ser copolimerizado con a), b) y c), el cual medido en etanol a 25°C exhibe un valor K según Fikentscher de 15 a 75.

- 50 La DE 42 23 006 describe agentes para el tratamiento del cabello que como formadores de película contienen copolimerizados, los cuales son obtenibles mediante polimerización de (a) 30 a 80 % en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico que, en cada caso como homopolimerizado, exhibe una temperatura de transición al vidrio superior a 20 °C o de mezclas de ésteres de acrílico y metacrilo que en la copolimerización generan copolimerizados con una temperatura de transición al vidrio mayor a 20 °C, (b) 5 a 25 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o

sus mezclas y (c) 10 a 45 % en peso de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama o sus mezclas, en presencia de iniciadores de polimerización que forman radicales y que en la forma de grupos ácido carboxílico libres tienen valores K de 10 a 80 (determinados según H. Fikentscher en solución al 1 % en peso en etanol a 25°C), caracterizados porque los copolimerizados se producen según el método de polimerización por precipitación.

- 5 La EP-A 805 169 describe copolimerizados que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de
- a) 30 a 72 % en peso de t-butilacrilato o t-butilmetacrilato o una mezcla de ellos,
 - b) 10 a 28 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de ellos y
 - c) 0 a 60 % en peso de por lo menos otro monómero que puede copolimerizar por radicales libres.

- 10 La inscripción alemana de patente no publicada con referencia 10357486.7 describe copolímeros que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros que contiene
- a) tert.-butilacrilato y/o tert.-butilmetacrilato,
 - b) por lo menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amido de la fórmula general



- 15 donde
- R¹ representa H o alquilo C₁-C₄,
- R² y R³ representan independientemente uno de otro H o alquilo C₁-C₄ o R² y R³ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, también pueden representar un heterociclo con 4 a 7 miembros, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales R¹, R² y R³ sea como máximo 4, y
- 20

- c) ácido acrílico.

La EP-A 256 458 describe copolimerizados para el empleo como agente fijador del cabello, obtenidos mediante polimerización por radicales libres de

- 25
- a) 20 a 60 % en peso de vinilpirrolidona,
 - b) 20 a 60 % en peso de una acrilamida que tiene uno o dos grupos alquilo en el átomo de N con 1 a 8 átomos de C en el radical alquilo o sus mezclas,
 - c) 5 a 60 % en peso de un alquil- o hidroxialquiléster del ácido acrílico o metacrílico con 1 a 4 átomos de C en el radical alquilo o 2 a 4 átomos de C en el radical hidroxialquilo o mezclas de estos ésteres o 3 a 12 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o 2 a 48 % en peso de un alquil- o hidroxialquiléster del ácido acrílico o ácido metacrílico con 1 a 4 átomos de C en el radical alquilo o 2 a 4 átomos de C en el radical hidroxialquilo o mezclas de estos ésteres y 3 a 12 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico, donde los % en peso se refieren al peso total de monómero, el cual es soluble en alcoholes pequeños con 1 a 4 átomos de C y exhibe un valor K de 15 a 75.
- 30

- 35 Las severas restricciones ambientales y la creciente conciencia ecológica exigen de modo creciente fracciones cada vez más pequeñas de compuestos orgánicos volátiles (inglés: volatile organic compounds, COV), por ejemplo en atomizados para el cabello.

- 40 Según la directriz de COV (directriz de solventes) los COV's son compuestos orgánicos volátiles que a 293,15 K tienen la presión de vapor de 0,01 kPa o más y bajo las respectivas condiciones de empleo exhiben una volatilidad correspondiente.

El contenido de COV en atomizados para el cabello es dado esencialmente por los solventes no acuosos y los agentes propelentes. De allí que, en lugar de solventes no acuosos, se recurrió con intensidad como solvente al agua. Este reemplazo de los solventes orgánicos trae consigo problemas en particular en el campo de las formulaciones de atomizados para el cabello.

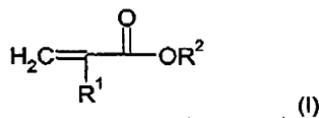
De este modo, las formulaciones de los polimerizados que forman película del estado de la técnica antes mencionados, que satisfacen las correspondientes exigencias de COV, por ejemplo no son atomizables o lo son sólo después de dilución adicional y con ello sólo sirven con restricciones para el empleo en atomizados para el cabello. Esto conduce nuevamente a películas que no siempre traen consigo la calidad mecánica requerida y con ello traen consigo insuficiente efecto fijador y mala estabilidad para el cabello.

Las exigencias para resinas fijadoras de cabello son por ejemplo un fuerte fijado a elevada humedad del aire, elasticidad, buena capacidad del cabello para ser lavado, tolerancia a la formulación, lisura tan alta como sea posible y baja adherencia de la película formada y una agradable sensación al tacto del cabello tratado con ellas. En las formulaciones para atomizado es deseable en particular también una distribución homogénea de gotas pequeñas para la formación de un fino patrón de atomizado. La preparación de productos con un perfil complejo de propiedades provoca frecuentemente dificultades.

En esto, un objetivo de la invención consistió en poner a disposición polímeros adecuados para preparaciones cosméticas bajas en COV, las cuales durante el empleo conduzcan a un fuerte fijado a elevada humedad del aire, buena capacidad del cabello para ser lavado, tolerancia a las formulaciones bajas en COV, buenas propiedades reológicas como elevada rigidez a la flexión y elasticidad así como una lisura tan alta como sea posible y baja adherencia de la película formada y una agradable sensación al tacto del cabello tratada con ellas y que en el empleo en una preparación para atomizado baja en COV genere un buen patrón de atomizado.

Este objetivo fue logrado poniendo a disposición copolímeros que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres, de una mezcla M de monómeros que contiene

a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato o 50-80 % en peso de una mezcla de etilmetacrilato y por lo menos un compuesto de la fórmula general I

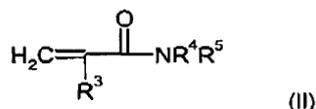


donde

R¹ representa H o CH₃ o CH₃ CH₂,

R² representa alquilo C₁-C₄,

b) 2 a 25 % en peso de por lo menos un compuesto α,β-etilénicamente insaturado que contiene grupos amido de la fórmula general II



donde

R³ representa H o alquilo C₁-C₄,

R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro H o alquilo C₁-C₄

con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales R³, R⁴ y R⁵ sea como máximo 4,

donde este compuesto α,β-etilénicamente insaturado que contiene grupos amido incluye metacrilamida y/o N-(tert-butil) acrilamida.

c) 15 a 35 % en peso de una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico, donde la relación en peso de ácido metacrílico a ácido acrílico es por lo menos mayor a 1.

d) dado el caso 0 a 20 % en peso de monómeros diferentes de a), b) y c) que pueden polimerizar por radicales libres, donde la mezcla M de monómeros contiene por lo menos 20 % en peso de etilmetacrilato.

En lo que sigue, los compuestos que se pueden derivar de ácido acrílico y ácido metacrílico, se definen parcialmente abreviados mediante la inclusión de la sílaba "(met)" en el compuesto derivado de ácido acrílico.

En el marco de la presente invención, se entiende por monómeros y polímeros solubles en agua los monómeros y polímeros que se disuelven en hasta por lo menos 1 g/l a 20°C en agua. Se entiende por monómeros y polímeros dispersables en agua los monómeros y polímeros que mediante aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo mediante agitación, se desintegran en particular dispersables. Los monómeros hidrofílicos son preferiblemente solubles en agua o por lo menos dispersables en agua. En general, los copolímeros acordes con la invención son solubles en agua.

Los copolímeros acordes con la invención son adecuados de forma particularmente ventajosa para un empleo en agentes cosméticos, en particular en agentes para el tratamiento del cabello. Ellos sirven preferiblemente para la generación de peinados elásticos con fijado simultáneamente fuerte. De modo ventajoso ellos se distinguen además tanto por una buena tolerancia con el gas propelente como también por una buena solubilidad en agua o mezclas de solventes acuoso/alcohólicos. Con ello, ellos son formulados tanto para atomizados para el cabello con alto contenido de gas propelente (COV de por lo menos 85 % en peso) como también para formulaciones con bajos valores de COV (en general no más de 55 % en peso, referido al peso total del agente). En ello, las formulaciones de atomizados para el cabello se distinguen en todos los casos por una muy buena capacidad para ser atomizadas y para ser enjuagado el cabello.

Componente a)

El componente a) es etilmetacrilato o, de la fórmula I, una mezcla de etilmetacrilato y por lo menos otro monómero de la fórmula I elegido de entre el grupo consistente en metil(met)acrilato, etilacrilato, metiletacrilato, n-propil(met)acrilato, i-propil-(met)acrilato, n-propiletacrilato, etiletacrilato, i-propiletacrilato, n-butyl(met)-acrilato, n-butiletacrilato, tert-butyl(met)acrilato, tert-butiletacrilato, i-butyl(met)-acrilato, i-butiletacrilato, sec-butyl(met)acrilato, sec-butiletacrilato.

Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 55 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 60 % en peso y como máximo 80 % en peso, preferiblemente como máximo 75 % en peso y en particular como máximo 70 % en peso del componente a).

Preferiblemente como componente a) es etilmetacrilato.

Si el etilmetacrilato está presente en mezcla con otros (met)acrilatos como componente a), entonces la fracción de etilmetacrilato en la mezcla M de monómero que va a ser polimerizada es de por lo menos 20 % en peso.

Componente b)

Los copolímeros contienen copolimerizados como componente b) por lo menos una amida de un ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de la fórmula general II, donde R^3 representa H o alquilo C_1-C_3 , R^4 y R^5 representan independientemente uno de otro H o alquilo C_1-C_4 . Preferiblemente las amidas de la fórmula general II se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico como ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados. Preferiblemente el componente b) es elegido de entre acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-i-propil(met)acrilamida, N-(n-butyl)acrilamida, N-(sec.-butyl)acrilamida, N-(tert.-butyl)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietilacrilamida, y mezclas de ellos.

Preferiblemente el componente b) corresponde a la fórmula general II, donde R^4 representa H y R^5 representa H o alquilo C_1-C_4 . De acuerdo con eso, preferiblemente son los componentes b) de la fórmula general II, cuyo átomo de nitrógeno porta por lo menos un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente el componente b) es elegido de entre el grupo consistente en acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-n-propil(met)acrilamida, N-i-propil(met)acrilamida, N-(n-butyl)acrilamida, N-(sec.-butyl)acrilamida, N-(tert.-butyl)acrilamida y sus mezclas.

Además el componente b) incluye preferiblemente metacrilamida y/o N-(tert.-butyl)acrilamida o está compuesto de uno de estos componentes o de una mezcla de metacrilamida y N-(tert.-butyl)acrilamida.

Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, por lo menos 2 % en peso, preferiblemente por lo menos 4 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 7 % en peso y como máximo 25 % en peso, preferiblemente como máximo 20 % en peso, de modo particular preferiblemente como máximo 16 % en peso y en particular como máximo 12 % en peso de componente b).

Componente c)

Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, por lo menos 15 % en peso, preferiblemente por lo menos 18 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso y como máximo 35 % en peso, preferiblemente como máximo 30 % en

peso, de modo particular preferiblemente como máximo 27 % en peso y en particular como máximo 25 % en peso de una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico como componente c).

5 Para la producción de los copolímeros puede emplearse una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico c) en forma total o parcialmente desprotonada. Entonces preferiblemente los iones contrarios se derivan de bases, como se describe en lo que sigue, para el ajuste del valor de pH en la polimerización o el polimerizado obtenido.

Para c) se cuentan también las sales de los ácidos antes mencionados, en particular las sales de sodio, potasio y amonio. Los componentes c) pueden ser empleados como tales o como mezclas entre ellos. Las cantidades en peso indicadas se refieren todas a la forma ácida.

10 Según la invención, la relación en peso de ácido metacrílico al ácido acrílico es por lo menos mayor a 1, preferiblemente mayor a 2, de modo particular preferiblemente mayor a 3.

En una forma preferida de operar de la invención, son copolímeros que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla M de monómeros, que contiene

a) 50-80 % en peso de etilmetacrilato,

b) 2-15 % en peso de metacrilamida y

15 c) mezcla de 15-25 % en peso de ácido metacrílico y 1-10 % en peso de ácido acrílico.

En otra forma preferida de operar la invención, son copolímeros que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla M de monómeros que contiene

a) 50-80 % en peso de etilmetacrilato,

b) 3-25 % en peso de N-tert.-butil-acrilamida y

20 c) mezcla de 15-25 % en peso ácido metacrílico y 1-10 % en peso ácido acrílico.

Componente d)

Adicionalmente, los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados 0 a 10 % en peso por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres.

Preferiblemente este componente d) contiene un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula.

25 Preferiblemente los grupos cationógenos y/o catiónicos del componente d) son grupos que contienen nitrógeno, como grupos amino primarios, secundarios y terciarios así como grupos amonio cuaternarios. Preferiblemente los grupos que contienen nitrógeno son grupos amino terciarios. Preferiblemente para la polimerización se emplean los compuestos d) en una forma no cargada. Sin embargo es adecuado también el empleo en forma cargada. Los grupos catiónicos cargados se generan por ejemplo de sustancias nitrogenadas mediante adición de protón, por
30 ejemplo con ácidos carboxílicos mono o polivalentes, como ácido láctico o ácido tartárico, o ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Preferiblemente el componente d) es elegido de entre ésteres de ácidos mono y di carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales pueden tener uno o dos grupos alquilo en el nitrógeno amino, amidas α,β -etilénicamente insaturadas de ácidos mono y di carboxílicos con diaminas, las cuales exhiben por lo menos un
35 grupo amino primario o secundario. N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituídos, vinil- y compuestos heteroaromáticos alilsustituídos y mezclas de ellos.

Como compuestos d) son adecuados los ésteres de ácidos mono y di carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Los aminoalcoholes preferidos son aminoalcoholes C₂-C₁₂, que en el nitrógeno amino tienen uno o dos grupos alquilo C₁-C₈. Como componente ácido de éstos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, monobutilmaleato y mezclas de ellos. Se emplean preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.
40 Como compuestos d) se emplean preferiblemente N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(n-butil)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. Como compuesto d) se emplean en particular N-(tert.-butil)aminoetilacrilato y N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato.

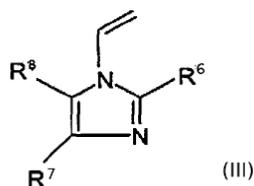
Además, son monómeros adecuados d) las amidas de los ácidos mono y di carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados antes mencionados con diaminas, las cuales exhiben por lo menos un grupo amino primario o secundario. Preferiblemente son diaminas, que exhiben un grupo amino terciario y uno primario o secundario.
50 Preferiblemente como monómeros e) se emplean 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 y N-[4-(dimetilamino) ciclohexil]metacrilamida. De modo particular preferiblemente se emplean N-[3-(dimetil-amino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

5 Son monómeros adecuados d) además N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alkilaminas y sus sales de adición ácida. En ello, preferiblemente alquilo representa alquilo C₁-C₂₄. Preferiblemente es por ejemplo N,N-dialil-N-metilamina.

Son monómeros d) adecuados además los heterociclos que contienen nitrógeno vinil- y alilsustituídos, como N-vinilimidazol, derivados de N-vinilimidazol, por ejemplo N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil- y alilsustituídos, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de ellos.

10 Son monómeros d) adecuados también los N-vinilimidazoles de la fórmula general (III) donde R⁶ a R⁸ representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo.



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

Tabla 1

R ⁶	R ⁷	R ⁸
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 = Metil		
Ph = Fenil		

15 Se prefieren particularmente los compuestos del componente d) elegidos de entre N-(tert.-butilamino)etil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida, vinilimidazol y mezclas de ellos.

Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados como máximo 20 % en peso, de modo particular preferiblemente como máximo 7 % en peso, particularmente como máximo 5 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un monómero d). Cuando se emplea un monómero d) se hace entonces preferiblemente en una cantidad de por lo menos 0.5 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 2 % en peso y en particular por lo menos 3 % en peso.

5 En una forma preferida de operar, los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados a) etilmetacrilato, b) metacrilamida y/o N-(tert-butil)acrilamida, c) una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico y dado el caso otro monómero d) elegido de entre el grupo consistente en N-[3-(dimetil-amino)propil](met)acrilamida, N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato, vinilimidazol y sus mezclas.

10 En una forma preferida de operar de la invención son copolímeros que contienen

- a) 60 a 75 % en peso de etilmetacrilato,
- b) 7 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto b),
- c) 18 a 27 % en peso de dos compuestos c) y
- d) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto d).

15 Otra forma preferida de operar de la invención son copolímeros que contienen

- a) 60 a 70 % en peso de etilmetacrilato,
- b) 8 a 12 % en peso de por lo menos un compuesto b),
- c) 20 a 25 % en peso de dos compuestos c) y
- d) 0 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto d).

20 Otra forma preferida de operar de la invención son copolímeros que contienen

- a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato,
- b) 2 a 15 % en peso de metacrilamida,
- c) 15 a 25 % en peso de ácido metacrílico y 1 a 10 % en peso de ácido acrílico.

Otra forma preferida de operar de la invención son copolímeros que contienen

- 25
- a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato,
 - b) 3 a 25 % en peso de N-(tert.-butil)acrilamida,
 - c) 15 a 25 % en peso de ácido metacrílico y 1 a 10 % en peso de ácido acrílico.

Los copolímeros acordes con la invención pueden contener copolimerizado adicionalmente por lo menos un monómero e) diferente de los componentes a) a d), que puede ser copolimerizado con ellos.

- 30 Preferiblemente, el componente e) es elegido de entre estéres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C_1-C_{30} y alcanodiolos C_1-C_{30} , amidas α,β -etilénicamente insaturadas de ácidos mono y dicarboxílicos con aminoalcoholes C_2-C_{30} , que exhiben un grupo amino primario o secundario, N-vinillactamas, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus N-alquil- y N,N-dialquil derivados, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos
- 35 C_1-C_{30} , viniléteres, compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C_1-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con por lo menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.

Las N-vinillactamas adecuadas como monómero e) son las N-vinillactamas no sustituidas y derivados de N-vinillactama, las cuales pueden exhibir por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo C_1-C_6 , como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo etc. Entre ellas 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. En una forma preferida de operar, los copolímeros acordes con la invención no contienen copolimerizada ninguna N-vinillactama.

40

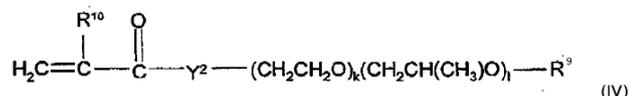
Son compuestos de N-vinilamido adecuados como monómero e) por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida. En una forma preferida de operar, los copolímeros acordes con la invención no contienen copolimerizado ningún compuesto de N-vinilamido.

45

5 Son monómeros e) adecuados adicionalmente 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxietiletacrilato, 2-hidroxi-2-propilacrilato, 2-hidroxi-2-propilmetacrilato, 3-hidroxi-2-propilacrilato, 3-hidroxi-2-propilmetacrilato, 3-hidroxi-2-butilacrilato, 3-hidroxi-2-butilmetacrilato, 4-hidroxi-2-butilacrilato, 4-hidroxi-2-butilmetacrilato, 6-hidroxi-2-hexilacrilato, 6-hidroxi-2-hexilmetacrilato, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilato y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilato. Son además monómeros e) adicionales adecuados 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxietilmetacrilamida, 2-hidroxietiletacrilamida, 2-hidroxi-2-propilacrilamida, 2-hidroxi-2-propilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-propilacrilamida, 3-hidroxi-2-propilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-butilacrilamida, 3-hidroxi-2-butilmetacrilamida, 4-hidroxi-2-butilacrilamida, 4-hidroxi-2-butilmetacrilamida, 6-hidroxi-2-hexilacrilamida, 6-hidroxi-2-hexilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilamida y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilamida.

10 Son monómeros e) adecuados también los polieteracrilatos, bajo los cuales se entiende en el marco de esta invención en general los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con polieteroles. Son polieteroles sustancias lineales o ramificadas que exhiben grupos hidroxilo terminales, que contienen enlaces éter. En general ellas exhiben un peso molecular en el rango de aproximadamente 150 a 20000. Son polieteroles adecuados los polialquilenglicoles, como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxidos de alquileo. Son óxidos de alquileo adecuados para la producción de copolímeros de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, 1,2- y 2,3- óxido de butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden contener las unidades de óxidos de alquileo distribuidas aleatoriamente o copolimerizadas en forma de bloques. Se prefieren los copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno.

Como componente e) se prefieren los polieteracrilatos de la fórmula general IV



20 donde

la sucesión de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

k y l representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 1000, donde la suma de k y l es por lo menos 5,

R^9 representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$,

25 R^{10} representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$,

Y^2 representa O o NR^{11} , donde R^{11} representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$,

Preferiblemente k representa un número entero de 1 a 500, en particular 3 a 250. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 100.

30 Preferiblemente R^{10} representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular hidrógeno, metilo o etilo.

En la fórmula IV, R^9 representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilohexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo.

En la fórmula IV, Y^2 representa preferiblemente O o NH.

35 Son polieteracrilatos e) adecuados por ejemplo los productos de condensación de los ácidos mono y dicarboxílicos antes mencionados α,β -etilénicamente insaturados y sus cloruros de ácido, amidas y anhídridos con polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con una molécula iniciadora como agua o un alcohol de cadena corta $\text{R}^9\text{-OH}$. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezcla. Los polieteracrilatos e) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros empleados de acuerdo con la invención.

45 Son monómeros e) adicionales adecuados los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados diferentes de etilmetacrilato como por ejemplo metil(met)acrilato, etilacrilato, metiletacrilato, n-propil(met)acrilato, i-propil(met)acrilato, n-propiletacrilato, etiletacrilato, i-propiletacrilato, n-butil(met)acrilato, n-butiletacrilato, tert-butil(met)acrilato, tert-butiletacrilato, i-butil(met)acrilato, i-butiletacrilato, sec-butil(met)acrilato, butiletacrilato, 2-pentil(met)acrilato, 3-pentil(met)acrilato, isopentilacrilato, neopentilacrilato, 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, fenoxietilacrilato, t-butilciclohexilacrilato, ciclohexil(met)acrilato, ureido(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato y mezclas de ellos.

Son monómeros e) preferidos los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₄.

- 5 Además son monómeros adicionales e) adecuados N-(n-butil)metacrilamida, N-(sec.-butil)metacrilamida, N-(tert.-butil)metacrilamida, N-(n-pentil)(met)acrilamida, N-(n-hexil)(met)acrilamida, N-(n-heptil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(tert.-octil)(met)acrilamida N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, N-etilhexil(met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil(met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitil(met)acrilamida, N-heptadecil(met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-araquinil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignocerenil(met)acrilamida, N-cerotinil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-palmitoleil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida.

Además son monómeros adicionales e) adecuados vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato y mezclas de ellos.

- 15 Además son monómeros adicionales e) adecuados etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de viniliden, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de ellos.

Los monómeros adicionales e) antes mencionados pueden ser empleados individualmente en forma de cualquier mezcla.

- 20 Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados como máximo 10 % en peso, de modo particular preferiblemente como máximo 7 % en peso, en particular como máximo 5 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un monómero e). Cuando se emplea un monómero e) entonces preferiblemente se emplea en una cantidad de por lo menos 0.5 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 2 % en peso y en particular por lo menos 3 % en peso.

- 25 Entrelazador f)

En caso de desearse, los copolímeros acordes con la invención pueden contener copolimerizado por lo menos un entrelazador, es decir un compuesto con dos o más dobles enlaces no conjugados, etilénicamente insaturados.

Los entrelazadores se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización.

- 30 Son entrelazadores f) adecuados por ejemplo acrilésteres, metacrilésteres, aliléteres o viniléteres de alcoholes por lo menos divalentes. En ello, los grupos OH de los alcoholes fundamentales pueden estar formando total o parcialmente grupos éster o éter; los entrelazadores contienen por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados.

- 35 Son ejemplos de alcoholes fundamentales los 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(hidroxiometil)ciclohexano, neopentilglicol monoéster del ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tio-pentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10000. Aparte de los homopolimerizados del óxido de etileno o bien óxido de propileno, pueden emplearse también copolimerizados de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolimerizados que tienen incorporados grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Son ejemplos de alcoholes fundamentales 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. Evidentemente pueden emplearse los alcoholes divalentes también como los correspondientes etoxilatos o bien propoxilatos, después de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno. Los alcoholes polivalentes pueden ser transformados también primero en el correspondiente glicidiléter, mediante reacción con epiclorhidrina.

- 45 Otros entrelazadores f) adecuados son los vinilésteres o los ésteres de alcoholes insaturados monovalentes con ácidos carboxílicos C₃-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, cinamalcohol, citronelol, crotitalcohol o cis-9-octadecen-1-ol. Pueden también esterificarse los alcoholes insaturados monovalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

55

Otros entrelazadores f) adecuados son los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes arriba descritos, por ejemplo del ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

Otros entrelazadores f) adecuados son uretandiacrilatos y uretanpoliacrilatos, como son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo la denominación Laromer®.

- 5 Son además adecuados como entrelazadores f) los hidrocarburos de cadena recta o ramificada, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de por lo menos dos dobles enlaces, a los cuales no se les permite estar conjugados en los hidrocarburos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 a 20000.

- 10 Como entrelazadores f) son adecuados además acrilamidas, metacrilamida y N-alilaminas de aminas por lo menos divalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, 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 por lo menos divalentes, como se describieron arriba.

- 15 Además la trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio son adecuados como entrelazadores f).

Son adecuados también los N-vinil compuestos de derivados de urea, amidas por lo menos divalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o tartárico diamida, por ejemplo N,N'-diviniletilen urea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros entrelazadores f) adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

- 20 Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los mencionados compuestos f). Preferiblemente se emplean los entrelazadores f) solubles en agua.

- 25 Son entrelazadores f) particularmente preferidos por ejemplo metilenbisacrilamida, trialilamina y sales de trialilalquilamonio, divinilimidazol, pentaeritritoltrialiléter, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polivalentes con ácido acrílico o ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de óxidos de polialquileno o alcoholes polivalentes, que reaccionaron con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o epiclorhidrina.

- 30 Son entrelazadores f) muy particularmente preferidos pentaeritritoltrialiléter, metilenbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio y ésteres de ácido acrílico con glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina o ésteres de ácido acrílico con glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina que reaccionaron con óxido de etileno y/o epiclorhidrina.

Una forma preferida de operar de la invención son copolímeros obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla M de monómeros que contiene

- 35 a) 40 a 80 % en peso de etilmetacrilato,
 b) 5 a 20 % en peso de metacrilamida y/o N-(tert-butil)acrilamida,
 c) 15 a 30 % en peso de una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico,
 d) 0 a 10 % en peso de N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida.

Una forma particularmente preferida de operar de la invención son copolímeros obtenibles mediante polimerización por radicales libres de una mezcla M de monómeros que contiene

- 40 a) 60 a 70 % en peso de etilmetacrilato,
 b) 7 a 15 % en peso de metacrilamida
 c) c1) 12 a 18 % en peso de ácido metacrílico
 c2) 4 a 9 % en peso de ácido acrílico,
 d) 1 a 3 % en peso de N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida.

Producción de los copolímeros

- 45 La producción de los copolímeros acordes con la invención puede ocurrir por ejemplo mediante polimerización en solución, por precipitación, en suspensión, o emulsión. En principio tales métodos son conocidos por los expertos. Se prefiere la producción por polimerización en solución.

Preferiblemente los solventes para la polimerización son solventes acuosos como agua y mezclas de agua con un solvente miscible en agua, por ejemplo 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, polietilenglicoles con un promedio aritmético de pesos moleculares de hasta aproximadamente 3000, glicerina y dioxano. Se prefiere particularmente la polimerización en agua con una mezcla de agua/alcohol, por ejemplo en la mezcla agua /etanol.

En principio la polimerización puede ocurrir al valor de pH resultante del monómero empleado. Si para la polimerización se emplea por lo menos una N-vinillactama (= componente e)), entonces se ajusta el valor de pH del medio de polimerización preferiblemente a un valor de 5 a 8, preferiblemente 6 a 7. Entonces es ventajoso mantener en este rango el valor de pH durante la polimerización. Para el ajuste del valor de pH antes, durante o después de la polimerización son adecuados en principio todas las bases orgánicas o inorgánicas (y dado el caso ácidos), en particular aquéllas que además de una eventual formación de sales no llegan a ninguna reacción con los monómeros. Son bases adecuadas por ejemplo los hidróxidos alcalino y alcalinotérreos, amoniaco así como aminas primarias, secundarias y terciarias, como trietilamina, así como aminoalcoholes, como trietanolamina, metildietanolamina, dimetiletanolamina o 2-amino-2-metilpropanol. Para el ajuste de valor de pH se emplea preferiblemente por lo menos una amina terciaria, que es elegida en particular de entre N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina y mezclas de ellas. Si para la polimerización se emplea por lo menos una N-vinillactama (- componente e)), entonces se ajusta el valor de pH del medio de polimerización preferiblemente con N,N-dimetiletanolamina.

Las temperaturas de polimerización está preferiblemente en un rango de aproximadamente 30 a 120°C, en particular preferiblemente 40 a 100°C. La polimerización ocurre comúnmente bajo presión atmosférica, aunque ello puede también transcurrir bajo presión reducida o elevada. Un rango adecuado de presión está entre 1 y 5 bar.

Para la copolimerización pueden polimerizarse los monómero con ayuda de iniciadores que forman radicales.

Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden emplearse los peroxo- y/o azo compuestos comunes para esto, por ejemplo peroxidisulfatos alcalinos y de amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleinato, cumolhidroperóxido, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluil)peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilauroilperóxido, tert.-butil-perisobutirato, tert.-butilperacetato, di-tert.-amilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, azobisisobutironitrilo, clorhidrato de 2, 2'-azobis(2-amidinopropano) (V50 de Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), o 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo). Son también adecuadas las mezclas iniciadoras o sistemas iniciadores redox, como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) /peroxidisulfato de sodio, tert.-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, tert.-butilhidroperóxido/hidroximetansulfonato de sodio, H₂O₂/Cu.

Para el ajuste del peso molecular, la polimerización puede ocurrir en presencia de por lo menos un regulador. Como reguladores pueden emplearse los compuestos comunes conocidos por los expertos, como por ejemplo compuestos de azufre, por ejemplo mercaptoetanol, 2-etilhexiltioglicolato, ácido tioglicólico o dodecilmercaptano así como tribromoclorometano u otros compuestos que operan regulando el peso molecular del polimerizado obtenido. Un regulador preferido es la cisteína.

Para alcanzar polímeros tan puros como sea posible, con bajos contenidos de monómero residual, a la polimerización (polimerización principal) puede seguir una etapa de postpolimerización. La postpolimerización puede ocurrir en presencia del mismo sistema iniciador usado en la polimerización principal o de otro sistema iniciador. Preferiblemente la postpolimerización ocurre por lo menos a la misma, preferiblemente a una temperatura más elevada que la polimerización principal. En caso de desearse la carga de reacción, después de la polimerización o entre la primera y segunda etapas de la misma, puede ser sometida a un arrastre con vapor de agua o una destilación con vapor de agua.

En principio la polimerización puede ocurrir al valor de pH resultante por el monómero empleado. Si para la polimerización se emplea por lo menos una N-vinillactama (= componente e)), entonces se ajusta el valor de pH del medio de polimerización preferiblemente a un valor de 5 a 8, preferiblemente 6 a 7. Es entonces ventajoso mantener durante la polimerización el valor de pH en este rango. Para el ajuste del valor de pH antes, durante o después de la polimerización son adecuadas en principio todas las bases orgánicas o inorgánicas (y dado el caso ácidos), en particular aquéllas que además de una eventual formación de sales no llegan a ninguna reacción con los monómeros. Los agentes neutralizantes adecuados son descritos en lo que sigue.

Si en la producción del polímero se emplea un solvente orgánico, entonces éste puede ser eliminado mediante métodos comunes conocidos por los expertos, como por ejemplo mediante destilación bajo presión reducida.

Neutralización

Además, los polimerizados presentes pueden ser neutralizados parcial o totalmente. En particular, para el empleo del polimerizado en preparaciones cosméticas es ventajosa una neutralización total o parcial.

En formas preferidas de operar se neutralizan los polímeros por ejemplo hasta por lo menos 10, preferiblemente hasta por lo menos 30, más preferiblemente hasta por lo menos 40, de modo particular preferiblemente hasta por lo menos 50, de modo muy particular preferiblemente hasta por lo menos 70 y en particular hasta por lo menos 95 %.

- 5 En una forma particularmente preferida de operar, los polímeros son neutralizados hasta por lo menos 99%. Se prefiere al máximo la neutralización hasta por lo menos 100%. Además es ventajoso cuando el agente de neutralización es añadido en una cantidad más que equivalente, donde se entiende por cantidad equivalente aquella que es necesaria para neutralizar todos los grupos que pueden ser neutralizados en el polímero.

La neutralización puede ocurrir también con

- 10 - una mono-, di- o trialcanolamina con 2 a 5 átomos de carbono en el radical alcanol, el cual está presente dado el caso en forma de éter, por ejemplo mono-, di- y trietanolamina, mono-, di- y tri-n-propanolamina, mono-, di- y triisopropanolamina, 2-amino-2-metilpropanol y di(2-metoxietil)amina,
- una alcanodiolamina con 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo 2-amino-2-metilpropano-1,3-diol y 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol, o
- 15 - una alquilamina primaria, secundaria o terciaria con en total 5 a 10 átomos de carbono, por ejemplo N, N-dietilpropilamina o 3-dietilamino-1-propilamina.

Como hidróxidos de metales alcalinos son adecuados para la neutralización sobre todo hidróxido de sodio, potasio así como de amonio.

Frecuentemente se obtienen buenos resultados de neutralización con 2-amino-2-metilpropanol, triisopropanolamina, 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol, N,N-dimetilaminoetanol o 3-di-etilamino-1-propilamina.

- 20 Para la neutralización de los polímeros de las preparaciones y agentes acordes con la invención son adecuados en particular también polímeros de silicona que contienen grupos amino. Son polímeros de silicona adecuados que contienen grupos amino por ejemplo los copolímeros de bloque de silicona-amino- óxido de polialquileno de la WO 97/32917, los productos Silsoft®A-843 (dimeticona bisamino hidroxipropil copoliol) y Silsoft®A-858 (copolímeros de trimetilsilil A-modimeticona) (ambos de la compañía Witco). Además son adecuados también los polímeros de neutralización de la EP-A 1035144 y en particular los polímeros de neutralización que contienen silicona según la reivindicación 12 de la EP-A 1035144.

- 30 Las composiciones poliméricas líquidas obtenidas pueden ser transformadas a la forma en polvo mediante diferentes métodos de secado, como por ejemplo secado por atomización, secado el lecho fluido, secado en rodillos o secado por congelación. Preferiblemente se emplea el secado por atomización. El polvo seco de polímero así obtenido se transforma de nuevo ventajosamente en una solución o dispersión acuosa, mediante disolución o bien redispersión en agua. Los copolímeros en forma de polvo tienen la ventaja de una mejor estabilidad al almacenamiento, una posibilidad de transporte más sencilla y muestran en general una menor propensión al ataque por gérmenes.

Agentes cosméticos y farmacéuticos

- 35 Los copolímeros antes descritos son adecuados de modo sobresaliente para la producción de agentes cosméticos y farmacéuticos, en ello ellos sirven por ejemplo como polímeros formadores de película en preparaciones para el cuidado corporal, lo cual incluye el empleo en preparaciones cosméticas para superficies queratinosas como la piel, cabello, uñas así como también preparados para el cuidado bucal. Ellas son utilizables y pueden ser formuladas de modo universal en diferentes preparaciones cosméticas y son compatibles con los componentes comunes. En particular, los copolímeros acordes con la invención son adecuados para la producción de agentes cosméticos para el cabello. En contraste con los polímeros conocidos comunes en el estado de la técnica, ellos son adecuados de modo ventajoso para la generación de peinados elásticos simultáneamente con un fijado fuerte (también a elevada humedad del aire). Los copolímeros acordes con la invención se distinguen además por una buena tolerancia al gas propelente, una buena solubilidad en agua o en mezclas solventes de agua /alcohol, por ser adecuados para el empleo en formulaciones bajas en COV y por una buena capacidad para ser enjuagados. Además, ellos tienen por regla general buenas propiedades acondicionadoras, es decir mejoran el cabello tratado con ellos, en sus propiedades sensorialmente detectables como sensación al tacto, volumen, facilidad para manipularse, etc. Las formulaciones de atomizados para el cabello a base de los copolímeros acordes con la invención se distinguen por buenas propiedades reológicas y una buena capacidad para ser atomizados.
- 50 Soportes aceptables B) en los cosméticos o productos farmacéuticos

Los agentes acordes con la invención exhiben un soporte aceptable B) en los cosméticos o productos farmacéuticos, el cual es elegido de entre

- i) agua,

- ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C₂-C₄, en particular etanol,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₃₀ diferentes de iii) con alcoholes mono, di o trivalentes,
- v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,
- 5 vi) ácidos grasos,
- vii) y alcoholes grasos,
- viii) gases propelentes y mezclas de ellos.

10 Los agentes acordes con la invención exhiben por ejemplo un componente oleoso o bien un componente 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 decahidronaftaleno; 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 monocarboxílicos C₁-C₂₂, como isopropilistearato, n-propilmiristato, iso-propilmiristato, n-propilpalmitato, iso-propilpalmitato, hexacosanilpalmitato, octacosanilpalmitato triacontanilpalmitato, dotriacontanilpalmitato, tetratriacontanilpalmitato, hexacosanilestearato, octacosanilestearato, triacontanilestearato, dotriacontanilestearato, tetratriacontanilestearato; salicilatos, como salicilatos C₁-C₁₀, por ejemplo octilsalicilato; ésteres de benzoato, como alquilbenzoatos C₁₀-C₁₅, bencilbenzoato; otros ésteres cosméticos como triglicéridos de ácidos grasos, propilenglicolmonolaurato, polietilenglicolmonolaurato, alquilactatos C₁₀-C₁₅, etc. y mezclas de ellos.

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

25 Los componentes B) oleosos y grasos preferidos son elegidos de entre parafina y aceite de parafina; vaselina; grasas y aceites 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 semilla de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, esperma de ballena, aceite de espermaceti, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite 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 linolénico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos diferentes de ellos; ceras como cera de abejas, cera carnauba, cera candillilla, esperma de ballena así como mezclas de los componentes grasos y oleosos antes mencionados.

35 En Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig, Heidelberg, pp. 319 - 355 se describen componentes B) grasos u oleosos adecuados compatibles en la cosmética y farmacéutica, a lo cual se hace referencia aquí.

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

40 Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden ser agentes cosméticos para la piel, cosméticos para el cabello, agentes dermatológicos, agentes higiénicos o agentes farmacéuticos. Debido a sus propiedades de formación de película, los copolímeros antes descritos son adecuados en particular como aditivos para cosméticos del cabello y la piel.

45 Preferiblemente los agentes acordes con la invención están presentes en forma de una atomizado, gel, espuma, una pomada, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse pueden emplearse también liposomas o microsferas.

En otra forma preferida de operar de la invención los agentes exhiben una fracción de componentes orgánicos volátiles de como máximo 80 % en peso, preferiblemente como máximo 55 % en peso y en particular como máximo 30 % en peso. Con ello, un objetivo preferido son agentes, corresponda al estándar de COV bajos, por consiguiente estándar COV-80- y COV-55.

50 Los agentes cosméticos o farmacéuticos activos de acordes con la invención pueden contener adicionalmente principios activos cosméticos y/o dermatológicos así como sustancias auxiliares.

5 Preferiblemente, los agentes cosméticos acordes con la invención contienen por lo menos un copolímero (= componente A) como se definió arriba, por lo menos un soporte B) como se definió arriba y por lo menos un ingrediente diferente de ellos, el cual es elegido de entre principios cosméticos activos, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, aceites esenciales, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores de la piel y el cabello, polímeros injertos, polímeros dispersables o solubles en agua que contienen silicona, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, colorantes, agentes matizantes, agentes para el bronceado, tintes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, reengrasantes, colágeno, proteínas de hidrolizado de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

Agentes espesantes

10 Son agentes espesantes comunes en tales formulaciones los poliácidos acrílicos entrelazados y sus derivados, polisacáridos y sus derivados, como goma xantán, agar-agar, alginatos o tilosas, derivados de celulosa, como por ejemplo carboximetilcelulosa o hidroxycarboximetilcelulosa, alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, polivinilalcohol y polivinilpirrolidona. Preferiblemente se emplean espesantes no iónicos.

Principios activos cosméticos y/o dermatológicos

15 Son principios activos cosméticos y/o dermatológicos adecuados por ejemplo los principios activos colorantes, agentes pigmentadores pigmentantes para el color de la piel, agentes matizantes, agentes con el bronceado, blanqueadores, sustancias endurecedoras de la queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos filtros para la luz, principios activos repelentes, principios activos altamente emisores, principios activos queratolíticos y queratoplásticos, principios activos antiescama, antiflogísticos, principios activos queratinizantes, principios activos antioxidantes o bien captadores de radicales, sustancias humectantes o humidificantes de la piel, principios activos reengrasantes, principios activos antieritematosos o antialérgicos y mezclas de ellos.

25 Son principios activos que broncean la piel artificialmente que son adecuados para broncear la piel sin radiación natural o artificial con radiación UV, por ejemplo dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscara de nuez. Las sustancias adecuadas para endurecer la queratina son por regla general principios activos, como se emplean también en los antitranspirantes, por ejemplo sulfato de potasio y aluminio, hidroxicloloro de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se emplean principios activos antimicrobianos para destruir microorganismos o bien inhibir su crecimiento y sirven con ello tanto como agentes conservantes como también como sustancias que tienen efecto desodorante, las cuales disminuyen la aparición o la intensidad del olor corporal. Entre ellas se cuentan por ejemplo los agentes conservantes comunes conocidos por los expertos, como p-hidroxibenzoatos, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Tales sustancias con efecto desodorante son por ejemplo ricinoleato de zinc, triclosan, undecilnalquilolamidias, trietilésteres de ácido cítrico, clorhexidina, etc.

35 Los principios activos con filtro contra la luz adecuados son sustancias que absorben la radiación UV en el rango UV-B y/o UV-A. Son por ejemplo filtros UV adecuados 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, alcocarbonil, especialmente metoxicarbonil y etoxicarbonil y mezclas de ellos. Son adecuados además los p-aminobenzoatos, cinamatos, benzofenonas, derivados de alcanfor así como pigmentos que rechazan la radiación UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc. Por ejemplo son de mencionar como filtros protectores contra la luz UV:

Nr.	Sustancia	Nr. CAS
1	Ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
2	Metilsulfato de 3-(4' trimetilamonio-bencilidenbornan-2-ona	52793-97-2
3	Salicilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexilo (Homosalatum)	118-56-9
4	2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (Oxibenzonum)	131-57-7
5	Ácido 2-Fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sus sales de potasio, sodio y trietanolamina	27503-81-7
6	Ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(7,7-dimetil-2-oxobiciclo[2.2.1]heptan-1-metansulfónico) y sus sales	90457-82-2
7	Polietoxi-etiléster del ácido 4-bis(polietoxi)amino-benzoico	113010-52-9
8	2-etilhexiléster del ácido 4-dimetilamino-benzoico	21245-02-3
9	2-etilhexiléster del ácido salicílico	118-60-5

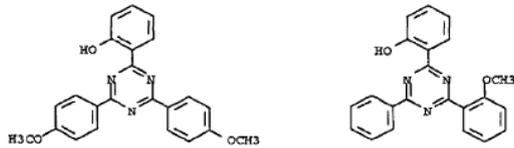
ES 2 375 485 T3

10	2-isoamiléster del ácido 4-metoxi-cinámico	71617-10-2
11	2-etilhexiléster del ácido 4-metoxi- cinámico	5466-77-3
12	Ácido 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenon-5-sulfónico-(Sulisobenzonum) y la sal de sodio	4065-45-6
13	3-(4'-sulfo)benciliden-bornan-2-ona y sales	58030-58-6
14	3-bencilidenbornan-2-ona	16087-24-8
15	1-(4'-isopropilfenil)-3-fenilpropan-1,3-diona	63260-25-9
16	Salicilato de 4-isopropilbencilo	94134-93-7
17	2,4,6-trianilín-(o-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
18	Ácido 3-imidazol-4-il- acrílico y su etiléster	104-98-3
19	O-aminobenzoato de mentilo o: 5-metil-2-(1-metiletil)-2-aminobenzoato	134-09-8
20	p-aminobenzoato de glicerilo o 1-gliceril-éster del ácido 4-aminobenzoico	136-44-7
21	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (Dioxibenzone)	131-53-3
22	2-hidroxi-4-metoxi-4-metilbenzofenona (Mexenon)	1641-17-4
23	Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
24	Ácido dimetoxifenilglioxálico o: ácido 3,4-dimetoxi-fenil-glioxal-ico sodio	4732-70-1
25	3-(4' sulfo)benciliden-bornan-2-on y su sal	56039-58-8
26	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5

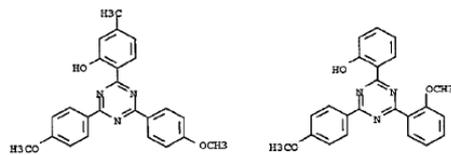
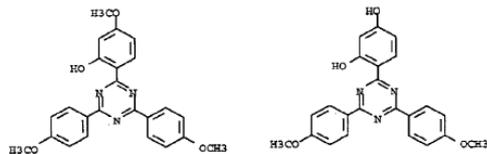
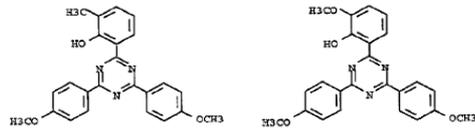
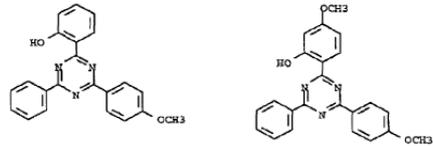
(continuación)

27	2,2'-metilen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenol]	103597-45-1
28	Ácido 2,2'-(1,4-fenilen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfónico, sal de Na	180898-37-7
29	2,4-bis-[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxifenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina	187393-00-6
30	3-(4-metilbenciliden)-alcanfor	36861-47-9
31	Polietoxietiléster del ácido 4-bis(polietoxi)paraaminobenzoico	113010-52-9
32	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
33	Sulfonato de 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenon-5,5'-disodio	3121-60-6

Otros agentes protectores contra la luz que pueden combinarse son entre otros los siguientes compuestos:

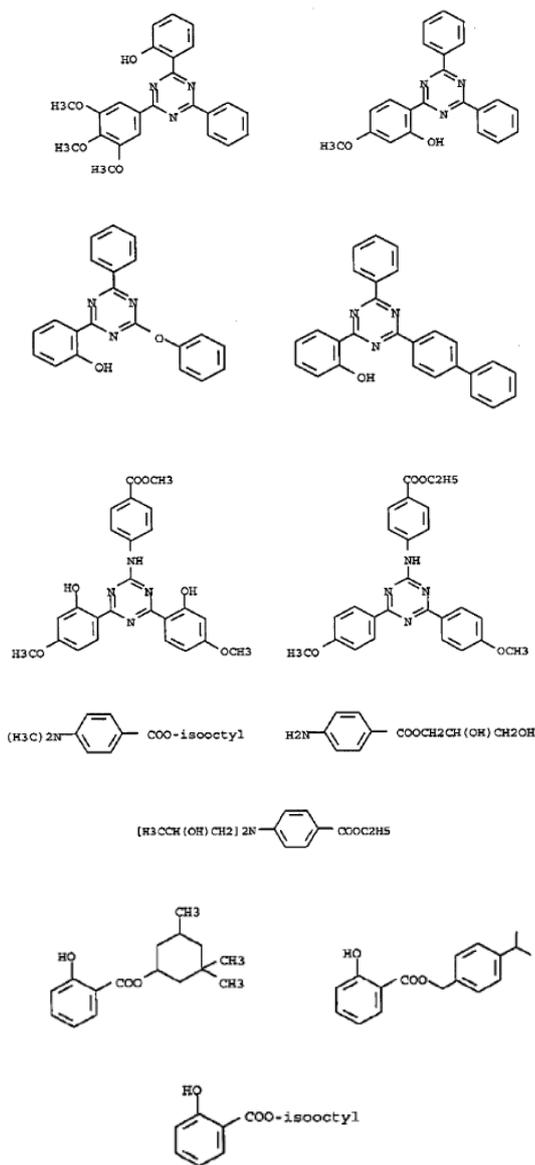


5



10





5

Son además pigmentos adecuados que rechazan la radiación UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc.

10 Para el empleo en las preparaciones acordes con la invención son además agentes adecuados protectores contra la luz los compuestos mencionados en la EP-A 1 084 696 en los párrafos [0036] a [0053], a lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

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

Agentes inhibidores de la germinación

15 Las preparaciones acordes con la invención pueden emplearse también como agentes inhibidores de la germinación. A ellos pertenecen en general todos los agentes conservantes adecuados con efecto específico contra bacterias grampositivas, como por ejemplo triclosan (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), Chlorhexidin (1,1'-hexametenbis[5-(4-clorofenil)-biguanida] así como TTC (3,4,4'-triclorocarbanilida).

En principio los compuestos de amonio cuaternario son así mismo adecuados, sin embargo se emplean preferiblemente para jabones y lociones para el lavado desinfectantes.

20 También numerosas sustancias odoríferas tienen propiedades antimicrobianas. Para la composición de los denominados deoperfumes se emplean combinaciones especiales con particular eficacia frente a bacterias grampositivas.

También un gran número de aceites etéricos o bien de sus ingredientes característicos como por ejemplo aceite de clavo (eugenol), esencia de menta (mentol) o aceite de timian (timol), muestran una marcada eficacia antimicrobiana.

Las sustancias con eficacia antibacteriana se emplean por regla general en una concentración de aproximadamente 0,1 a 0,3 % en peso.

- 5 Son principios activos repelentes adecuados los compuestos que están en la capacidad de detener o dispersar determinados animales, en particular insectos, de los seres humanos. A ellos pertenecen por ejemplo 2-etil-1,3-hexandiol, N,N-dietil-m-toluamida etc.

- 10 Son principios activos altamente emisores los que promueven la irrigación sanguínea, por ejemplo aceites etéricos adecuados, como pino carrasco, lavanda, romero, baya de enebro, extracto de castaño de Indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de heno, etilacetato, alcanfor, mentol, esencia de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc.

Son principios activos queratolíticos y queratoplásticos adecuados por ejemplo ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc.

- 15 Son principios activos antiescama adecuados por ejemplo azufre, monooleato de azufre- polietilenglicolsorbitan, polietoxilato de azufre-ricinol, zincpiritió, aluminio-piritió, etc. Son antiflogísticos adecuados, que contrarrestan la irritación de la piel, por ejemplo alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.

Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden contener como principio activo cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como sustancias auxiliar) por lo menos un polímero cosmético o farmacéutico aceptable.

- 20 Como polímeros adicionales se prefieren polímeros aniónicos por ejemplo homo- y copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico y sus sales. Entre ellos se cuentan también polímeros entrelazados del ácido acrílico, como son obtenibles por ejemplo bajo los nombres INCI Carbomer. Tales homopolímeros entrelazados del ácido acrílico son obtenibles comercialmente por ejemplo, los nombres Carbopol® de la compañía BF GOODRICH. Se prefieren también polímeros hidrófobos modificados entrelazados de poliacrilato, como Carbopol®Ultrez 21 de la compañía Noveon.

- 30 Otros ejemplos de polímeros aniónicos adicionales adecuados son copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o dispersarles en agua, poliuretanos y poliureas. Son polímeros particularmente adecuados los copolímeros de ácido (met)acrílico y polieteracrilatos, donde la cadena de poliéter es terminal con un radical alquilo C₈-C₃₀. Entre ellos se cuentan por ejemplo copolímeros de acrilato/Beheneth-25-metacrilato, los cuales son obtenibles bajo la denominación Aculyne® de la compañía Rohm y Haas. Son polímeros particularmente adecuados además 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 vinilacetato, ácido crotonico y dado el caso otros vinilésteres (por ejemplo marcas Luviset®),
- 35 copolímeros de anhídrido maleico transformados dado el caso con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo t-butilacrilato, ácido metacrílico con un grupo funcional carboxi (por ejemplo Luviskol®VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófobos, como por ejemplo alquilésteres C₄-C₃₀ del ácido metacrílico, alquil C₄-C₃₀ vinilésteres, alquil C₄-C₃₀ viniléteres y ácido hialurónico. Son ejemplos de otros polímeros aniónicos además copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico, como están en el comercio por ejemplo bajo las
- 40 denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, obtenibles por ejemplo bajo los nombres comerciales Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato y poliamidas obtenibles bajo la denominación Luviflex®VBM-35 (BASF) que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio.

- 45 Además el grupo de los polímeros aniónicos adecuados incluye ventajosamente Balance® CR (National Starch; copolímeros de acrilatos, Balance® 0/55 (National Starch; copolímeros de acrilatos, Balance® 47 (National Starch; copolímeros de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilatos, Aquaflex® FX 64 (ISP; copolímeros de isobutileno/etilmaleimida/hidroxiethylmaleimida, Aquaflex® SF-40 (ISP/ National Starch; copolímeros de VP/vinil caprolactama/DMAPA acrilatos, Allianz® LT-120 (ISP; Rohm & Haas; copolímeros de acrilato/C₁₋₂ succinato/hidroxiacrilato , Aquarez® HS (Eastman; poliéster-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; copolímeros de metacrililoetilbetaína/metacrilato, Diaformer® Z-711 (Clariant; copolímeros de metacrililoetil N-óxido/metacrilato, Diaformer® Z-712 (Clariant; copolímeros de metacrililoetil N-óxidos/metacrilato, Omnirez® 2000 (ISP; monoetilésteres de poli(metilviniléter/ácido maleico en etanol), Amphomer® HC (National Starch; copolímeros de acrilato/octilacrilamida, Amphomer® 28-4910 (National Starch; copolímeros de octilacrilamida/acrilato/butilaminoetilmetacrilato, Advantage® HC 37 (ISP; terpolímeros de
- 55 vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato), Advantage® LC55 y LC80 o LC A y LC E, Advantage® Plus (copolímeros de ISP; VA/butil maleato/isobornil acrilatos, Aculyne® 258 (Rohm & Haas; copolímeros de acrilato/hidroxiésteracrilato, Luviset® P.U.R. (BASF, Poliuretane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48 (Eastman), Stileze® CC-1 0 (ISP; VP/DMAPA copolímeros de acrilatos, Stileze® 2000 (copolímeros de ISP; VP/acrilatos/lauril

metacrilatos, DynamX® (National Starch; copolímeros de Poliuretano-14 AMP-acrilatos, Resyn® XP (National Starch; copolímeros de acrilatos/octilacrilamidas, Fixomer® A-30 (Ondeo Nalco; ácido polimetacrílico (y) ácido acrilamidometilpropanosulfónico), Fixato® G-100 (Noveon; copolímeros de AMP-acrilatos/alil metacrilatos.

5 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. Son además polímeros adicionales adecuados los terpolímeros de vinilpirrolidona, tert.-butil(met)-acrilato y ácido (met)acrílico descritos en las EP-A-0 257 444 y EP-A-0 480 280. Son polímeros adicionales adecuados además los copolímeros descritos en la DE-A-42 23 066, que contienen copolimerizados por lo menos un éster de ácido metacrílico, ácido (met)acrílico así como N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama. Se hace referencia aquí a la manifestación de estos documentos.

10 Son polímeros adecuados que contienen grupo ácido carboxílico además los poliuretanos que contienen grupos ácido carboxílico.

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

Estos poliuretanos están contruidos en principio de

i) por lo menos un compuesto que contiene dos o más átomos activos de hidrógeno por molécula,

ii) por lo menos un diol que contiene grupos ácido carboxílico o una sal de ellos y

iii) por lo menos un poliisocianato.

20 Los componentes i) son por ejemplo 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 mencionados compuestos por trioles o triaminas.

25 Son dioles utilizables i) por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de ellos. Preferiblemente se emplean 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-aminopentano-2-ol etc. Son diaminas i) adecuadas por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano así como diaminopoliéteres, que pueden ser producidos mediante aminación de óxidos de polialquileño con amoníaco.

30 El componente i) puede ser también polimerizado con un peso molecular promedio en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferiblemente aproximadamente 400 a 4000, en particular 500 a 3000. Son polimerizados i) utilizables por ejemplo poliésterdioles, 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 propileno o copolimerizados de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, que contienen copolimerizadas las unidades de alquileño distribuidas aleatoriamente por formar bloques.

35 Los politetrahidrofuranos i) adecuados pueden ser producidos mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Tales métodos de producción son conocidos por los expertos. Los poliésterdioles i) exhiben preferiblemente un peso molecular promedio numérico en el rango de aproximadamente 400 a 5000, preferiblemente 500 a 3000, en particular 600 a 2000. Como poliésterdioles i) entran en consideración todos los 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 sulfoisoftálico- Na o K, etc., ácidos alifáticos dicarboxílicos como ácido adípico o ácido succínico, etc., y ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos, 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.

45

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

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

55 Son polímeros adicionales adecuados además polímeros catiónicos. Entre ellos se cuentan por ejemplo polímeros con la denominación Poliquatemium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-

vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, transformados en cuaternarios con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/ N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónico de celulosa (Poliquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Poliquaternium-7) y quitosano. Son polímeros catiónico adecuados (transformados en cuaternarios) también Merquat® (polímero a base de cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat® (polímeros cuaternarios que surgen mediante la reacción de polivinilpirrolidona, compuestos de amonio cuaternario), Polimer® JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos a base vegetal, por ejemplo polímeros de guar, como las marcas Jaguar® de la compañía Rhodia.

Son polímeros adecuados adicionales también polímeros anfóteros o zwitteriónicos, como los copolímeros de octilacrilamida/metilmetacrilato/tert.-butilaminoetilmetacrilato/ 2-hidroxipropilmetacrilato obtenibles bajo las denominaciones Amphomer® (National Starch) así como polímeros zwitteriónicos, como se manifiestan por ejemplo en las inscripciones alemanas de patente DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Oos copolimerizados de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/ ácido acrílico- o bien ácido metacrílico y sus sales alcalinas o de amonio son preferiblemente polímeros zwitteriónicos. Además son polímeros zwitteriónicos adecuados los copolímeros de metacroiletilbetaína/ metacrilato, que son obtenibles en el comercio bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL), y copolímeros de hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y ácido acrílico (Jordapon®).

Como polímeros adicionales son adecuados polímeros neutros, por ejemplo polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilacetato y/o vinilpropionato, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietileniminas y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales y derivados de ácido poliasparagínico. Entre ellos se cuentan por ejemplo Luviflex® Swing (copolimerizado parcialmente saponificado de polivinilacetato y polietilenglicol, compañía BASF).

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 vinilésteres, como vinilacetato, por ejemplo Luviskol® VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, como se describen por ejemplo en la DE-A-43 33 238.

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

Los agentes farmacéuticos acordes con la invención que son base de la formulación contienen preferiblemente sustancias auxiliares farmacéuticamente aceptables. Son farmacéuticamente aceptables las sustancias auxiliares que se pueden emplear notoriamente en el campo de la farmacia, la tecnología de alimentos y ámbitos relacionados, en particular los listados en los respectivos libros de medicina (por ejemplo DAB Ph. Eur. BP NF) así como otras sustancias auxiliares cuyas propiedades no se oponen a una aplicación fisiológica.

Las sustancias auxiliares adecuadas pueden ser: lubricantes, agentes humectantes, agentes emulsificantes y de suspensión, agentes conservantes, antioxidantes, sustancias antiirritantes, formadores de quelatos, estabilizadores de emulsión, formadores de película, formadores de gel, agentes que enmascaran los olores, resinas. Hidrocoloides, solventes, promotores de disolución, agentes neutralizantes, aceleradores de permeación, pigmentos, compuestos de amonio cuaternario, agentes reengrasantes y sobreengrasantes, sustancias fundamentales en pomada, crema o aceite, derivados de silicona, estabilizantes, esterilizantes, agentes propelentes, agentes de secado, agentes enturbiantes, agentes espesantes, suavizantes de lavado, aceites blancos. Una modificación relevante se basa en el conocimiento de los expertos, como se representan por ejemplo en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik y angrenzende Gebiete, 4ª edición, editorial Aulendorf: ECV-Editio-Kantor, 1996.

Para la producción de los agentes dermatológicos acordes con la invención pueden mezclarse o diluirse los principios activos con una sustancia auxiliar adecuada (excipiente). Los excipientes pueden ser matoriales sólidos, semisólidos o líquidos que pueden servir como vehículo, soporte o medio para el principio activo. En caso de desearse, el mezclado de otras sustancias auxiliares ocurre de la forma conocida por los expertos. Además los polímeros y complejos de polielectrolitos son adecuados como sustancias auxiliares en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de revestimiento o agente(s) ligante(s) para formas medicinales sólidas. Ellos pueden ser empleados también en crema y como agentes de cobertura para tabletas y agentes para ligado en tabletas.

Preparaciones farmacéuticas

Un objetivo de la invención se refiere a agentes farmacéuticos que contienen los polímeros acordes con la invención y principios activos farmacéuticos comunes y aditivos.

Las formas farmacéuticas de administración como tabletas, cápsulas, pellas, granulados, cristales, son recubiertas por bases muy diferentes, es decir están dotadas con un revestimiento de película. De este modo puede enmascarse por ejemplo un mal sabor u olor así como mejorarse la facilidad para ser tragado. Mediante la cobertura puede aumentarse la estabilidad del principio activo, en lo cual menos oxígeno y vapor de agua alcanzan el interior de la tableta. Las formas de administración parecen mejores y pueden diferenciarse mejor mediante la

incorporación de colorantes. Además, mediante el revestimiento de película puede ajustarse en particular la velocidad de liberación del principio activo.

En general se diferencian las formas de liberación instantánea y formas de liberación retardada o bien lenta.

5 En las formas instantáneas de liberación debería influirse en la desintegración de las tabletas y la liberación del principio activo de las formas de administración tanto como sea posible no sólo mediante la cobertura, por lo cual tiene que disolverse el revestimiento de película rápidamente en el jugo gástrico. Además, tiene que estar dotado con buenas propiedades de película. La fuerza longitudinal y la elongación en la ruptura deberían ser altas, con lo cual el revestimiento de película resiste impactos mecánicos, como ocurren en la elaboración farmacéutica - en particular la fabricación- y también en el despacho o bien el almacenamiento.

10 Un producto frecuentemente empleado para la cobertura de tabletas de liberación instantánea es la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC). En concentración incremental, la hidroxipropilmetilcelulosa exhibe en solución acuosa un fuerte incremento en la viscosidad. La hidroxipropilcelulosa (HPC) muestra también un comportamiento similar.

15 Puesto que en la cobertura de las tabletas, la solución de formador de película tiene que ser finamente atomizada y las gotas formadas tienen que humedecer bien la superficie de las tabletas y también ser bien esparcidas, la viscosidad no puede superar un cierto límite (entre 150 y 250 mPas), que depende del tipo de tobera de atomización y del aparato. Por esto, en el caso de HPMC sólo se permite el empleo de concentraciones de formador de película relativamente bajas.

20 Como recomendación para la concentración de Pharmacoat® 606 (compañía Shin-etsu) se indica en la literatura 5 a 7 % en peso (Pharmaceutical Coating Technology, Hrsg. Graham Cole, Taylor y Francis Ltd. 1995 y Technische Merkblätter der Hersteller). Estas bajas concentraciones en la atomización condicionan tiempos de elaboración relativamente largos y con ello elevados costos.

25 Además, la hidroxipropilmetilcelulosa muestra otras desventajas, entre otras en el comportamiento de humedecimiento, en el poder de ligar pigmentos, en las propiedades mecánicas de la película, en la higroscopicidad así como en la permeabilidad frente vapor de agua y oxígeno, en la velocidad de disolución y en la diferencia de tiempo de desintegración entre la película de las tabletas y el núcleo.

30 Con ello, la baja elasticidad de la película de hidroxipropilmetilcelulosa conduce frecuentemente a que, durante el almacenamiento húmedo, se rompe la película de la tableta como consecuencia del hinchamiento del núcleo. Tampoco el uso de plastificantes resulta en ningún mejoramiento digno de mencionarse a este problema. Por el contrario, puede conducir a películas adherentes y, por la migración, a cambios en las propiedades de las tabletas.

35 Las formas orales de dosificación con una liberación del ingrediente farmacéutico activo por un periodo de tiempo prolongado, con el objetivo de la prolongación del efecto del componente activo (forma general de dosificación retardada) adquieren importancia de modo creciente. Con ella están ligados de modo ventajoso un cumplimiento mejorado al paciente mediante una reducción en la frecuencia de ingesta, una reducción de efectos secundarios evitando atomizados por plasma, concentración homogénea en plasma del medicamento así como evitar las irritaciones locales. Aparte de la formulación de núcleos que contienen ingrediente farmacéutico activo, los cuales están recubiertos con una película insoluble en agua pero semipermeable o bien que tiene poros, mediante la difusión del ingrediente farmacéutico activo puede alcanzarse una modulación y prolongación de la liberación mediante la integración del ingrediente farmacéutico activo en matrices. Además es posible el empleo de resinas de intercambio iónico y sistemas terapéuticos (por ejemplo OROS).

45 De modo particular, la integración del ingrediente farmacéutico activo en matrices de hidrocoloide suministra la ventaja de una producción fácil y barata y una alta seguridad del medicamento, puesto que no se puede presentar el efecto de descarga rápida de la dosis. Las sustancias auxiliares empleadas para ello por regla general, como hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa, ácido algínico o bien alginatos así como xantan poseen desventajas de aplicación. Entre ellas son de mencionar: inadecuadas propiedades de fluidez que dificultan la producción directa de tabletas, una dependencia de la liberación del ingrediente farmacéutico activo sobre la osmolaridad (contenido de sales) y del valor de pH del medio de liberación. Esto vale así mismo para HPMC como para hidroxipropilcelulosa, xantan y alginatos. El empleo de xantan conduce además a tabletas con una baja dureza, la producción directa de tabletas de alginatos resulta en pellas con sólo bajas propiedades retardantes (max. 8 h).

50 Las fuentes naturales (por ejemplo alginatos) poseen en total una fuerte variabilidad de carga.

Los agentes ligantes son empleados en formas farmacéuticas de administración, para elevar la capacidad de elaboración y la estabilidad mecánica. Ellos son usados comúnmente en tabletas, granulados y pellas y conducen a una mejorada capacidad para fluir, elevado módulo de ruptura y baja friabilidad.

55 Los agentes ligantes actualmente empleados como maltodextrina o polivinilpirrolidona conducen frecuentemente a módulos de ruptura y friabilidades no satisfactorias. Debido a su elevada viscosidad, otros agentes ligantes como pasta de almidón e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), se emplea sólo a bajas concentraciones.

- Además, las sustancias auxiliares que forman película se emplean en soluciones y atomizados que se aplica sobre la piel o piel con mucosa o también se colocan sistemáticamente sobre el cuerpo. Son ejemplos aquí las preparaciones para el tratamiento de llagas, vendajes atomizados pero también preparaciones para la aplicación sobre piel o piel con mucosa intactas. En ello se protege la piel mediante una película y los principios activos pueden penetrar en o a través de la piel.
- 5
- Como en las formas de administración arriba mencionadas, en sistemas terapéuticos transdérmicos y esparadrapos es así mismo necesaria una sobresaliente flexibilidad, que actualmente no exhiben los productos disponibles. El empleo de posibles plastificantes para alcanzar la flexibilidad requerida es indeseable por razones toxicológicas y farmacológicas.
- 10
- Por ello un objetivo de la presente invención fue poner a disposición un polimerizado soluble en agua o dispersable en agua, como agente de revestimiento, agente ligante y/o formador de película en preparaciones farmacéuticas que no exhiban las desventajas arriba mencionadas.
- De modo sorprendente se encontró que los polímeros acordes con la invención son adecuados para el empleo en preparaciones farmacéuticas.
- 15
- Ellos son adecuados en particular como agentes de revestimiento, agentes ligantes, formadores de película y también como matriz para la liberación de principios activos en preparaciones farmacéuticas.
- Los polímeros acordes con la invención pueden ser empleados en una multiplicidad de preparaciones farmacéuticas.
- Por ejemplo pueden mencionarse como preparaciones cubiertas, las tabletas de película, microtabletas de película, grageas, pastillas recubiertas, cápsulas, cristales, granulados o pellas.
- 20
- Las preparaciones que contienen agentes ligantes son por ejemplo tabletas, microtabletas, núcleos, granulados o pellas.
- Además los polímeros acordes con la invención pueden ser empleados para la producción de soluciones y atomizados los cuales, aplicados sobre la piel o piel con mucosa, forman una película.
- 25
- Son ejemplo de esto los vendajes atomizados para heridas, atomizados para desinfección, soluciones con micostáticos, atomizados o soluciones con antibióticos para la boca, etc. también es posible el empleo de sistemas terapéuticos transdérmicos.
- Los polímeros acordes con la invención humedecen suavemente superficies lipofílicas y poseen sobresalientes propiedades de coloide protector. Incorporados en suspensiones y emulsiones se extienden sobre las partículas de la fase dispersa y la estabilizan. De ahí que ellos pueden ser empleados como sustancias auxiliares de humedecimiento y estabilizantes en sistemas dispersos.
- 30
- Mediante la interacción con ingredientes farmacéuticos activos difícilmente solubles en agua, mejoran su solubilidad y velocidad de disolución, con lo cual se mejora la capacidad para reabsorberse y la biodisponibilidad del ingrediente farmacéutico activo. Este efecto ventajoso se muestra por ejemplo en las formas de administración en las cuales el principio activo no está presente en forma disuelta, como por ejemplo tabletas, granulados, suspensiones, etc..
- 35
- Dado el caso, los polímeros acordes con la invención pueden ser trabajados también en combinación con otras sustancias auxiliares junto con principios activos, hasta dar fundidos de polímero-principio activo, que son extruidos y calandrados hasta ingredientes farmacéuticos activos o son disgregados después de la extracción hasta granulados o polvos y a continuación ser transformados en formas medicinales, por ejemplo ser comprimido hasta tabletas. En ello los polímeros acordes con la invención incorporan en las preparaciones las propiedades ya listadas.
- 40
- En diferentes preparaciones farmacéuticas, los polímeros acordes con la invención pueden satisfacer de modo sobresaliente las siguientes funciones:
- 45
- Sustancia auxiliar dispersante, sustancia auxiliar de suspensión, agente humectante, solubilizante para ingredientes farmacéuticos activos difícilmente solubles, emulsificante, inhibidor de cristalización, sustancia auxiliar antiapelmazamiento, coloide protector, bioadhesivo para prolongar y hacer más intenso el contacto con la mucosa de la piel, sustancia auxiliar para esparcir, regulador de viscosidad, sustancia auxiliar para la producción de soluciones sólidas con ingredientes farmacéuticos activos, sustancia auxiliar para el ajuste de liberación de principio activo en formulaciones de retardo.
- Mediante una adecuada elección del grado de neutralización, puede ajustarse en ciertos límites la solubilidad de los polímeros acordes con la invención.
- 50
- De este modo pueden emplearse como polímeros de retardo también polímeros acordes con la invención que no son solubles en agua o lo son muy poco, aunque son dispersables en agua.

En el empleo para la producción de supositorios y glóbulos vaginales, los polímeros acordes con la invención garantizan por un lado la flexibilidad de la fórmula administración y por otro lado promueven la desintegración y disolución de principio activo y revisten la mucosa de la piel con una película que contiene principio activo, lo cual fortalece la resorción.

- 5 Dependiendo del principio activo y sustancia auxiliar empleados, del tiempo de almacenamiento y de las condiciones de almacenamiento, como temperatura y humedad, las tabletas se hinchan con diferente intensidad. En el hinchamiento del núcleo, un cubrimiento de película rígida sufre grietas. Por ello, la elasticidad del formador de película es una magnitud importante.

- 10 Los polímeros acordes con la invención, dado el caso neutralizados, pueden ser aplicados sobre el núcleo que contiene principio activo, en forma pura o también junto con las sustancias auxiliares comunes. Son sustancias auxiliares comunes por ejemplo, pigmentos colorantes para el coloreado, pigmentos blanqueadores, como dióxido de titanio, para la elevación de la fuerza de cobertura, talco y dióxido de silicio como agentes antiadherentes, polietilenglicoles, glicerina, propilenglicol, triacetina, trietilcitrate como plastificantes y diferentes sustancias superficialmente activas, como laurilsulfato de sodio, Polisorbato 80, Pluronic y Cremophore, para el mejoramiento del comportamiento de humedecimiento. Las sustancias mencionadas a modo de ejemplo no representan ninguna limitación. Puede emplearse todos los aditivos notoriamente adecuados para revestimientos de película solubles en jugos gástricos.

- 20 Como método de revestimiento se aplican los métodos convencionales, como la cobertura en lecho fluido o en el tambor horizontal de cobertura, el método de inmersión lateral y el método de cobertura en recipiente. Aparte de la aplicación sobre tabletas, los polímeros acordes con la invención pueden ser aplicados también para la cobertura de otras preparaciones farmacéuticas, como granulados, pellas, cristales o cápsulas. Los nuevos agentes de revestimiento son aplicados como es común con una fuerza de 5 a 200 μm , preferiblemente 10 a 100 μm .

- 25 Dependiendo del método de elaboración, en el empleo como agentes ligantes se diferencia entre agentes ligantes en húmedo y en seco. Estos últimos son empleados entre otros para la formación directa de tabletas y para la granulación en seco o bien para la compactación. Para ello se mezclan el agente ligante con el principio activo y dado el caso otras sustancias auxiliares y a continuación se produce directamente la tableta o se granula o bien se compacta.

- 30 Por el contrario, en la granulación en húmedo la mezcla de principio activo y sustancia auxiliar se humedecen con una solución del agente ligante en agua o en un solvente orgánico, se pasa la masa húmeda a través de un tamiz y a continuación se seca. En ello, el humedecimiento y secado pueden transcurrir de modo paralelo, como por ejemplo en la granulación en lecho fluido.

Para una óptima elaboración, el agente ligante en solución debería ser de baja viscosidad, puesto que las soluciones viscosas conducen a granulados no homogéneos.

- 35 Un agente ligante debería conducir a granulados o bien tabletas homogéneos, duros, estables a la abrasión. En particular en las tabletas tiene notable importancia el módulo de ruptura puesto que muchos principios activos se comprimen mal y con ello resultan tabletas con insuficiente estabilidad mecánica.

Además, la desintegración de las formas medicinales así como la velocidad de liberación del principio activo no deberían ser influidas de modo desventajoso apreciable por el agente ligante.

- 40 Los agentes ligantes más comunes son por ejemplo polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilacetato-vinilpirrolidona, gelatina, pasta de almidón, maltodextrina, derivados de celulosa con grupos hidroxialquilo o bien carboxilo, como hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica así como tipos de caucho natural como por ejemplo goma arábica, pectina o alginato.

- 45 Muchos de estos agentes ligantes exhiben en solución una alta viscosidad y son difíciles para trabajar. Por la elevada viscosidad, las partículas de polvo que van a ser granuladas se humedecen mal y de modo no homogéneo, de modo que ello resulta en una estabilidad de granulado muy baja y una inconveniente distribución de tamaño de núcleo.

Además, muchos agentes ligantes son higroscópicos y se hinchan por absorción de agua. Por ello las propiedades del granulado y tabletas pueden cambiar dramáticamente.

- 50 Se encontró ahora de modo sorprendente que los polímeros sulfonados que contienen grupos sulfo disponen de efecto ligante sobresaliente y además en rangos de concentración de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso del peso total de la formulación, no influyen de modo apreciable la desintegración. Debido al buen comportamiento frente al humedecimiento, puede mejorarse además la liberación de principios activos con deficiente solubilidad. Es de resaltar también la comparativamente baja viscosidad de las soluciones de polímero.

- 55 Evidentemente, si se requiere pueden emplearse en las preparaciones farmacéuticas los aditivos y sustancias auxiliares adecuados, farmacéuticamente estables para preparaciones cosméticas para el cabello y/o la piel.

Con los polimerizados como agentes ligantes resultan granulados o bien tabletas extraordinariamente estables mecánicamente y también estables por largos tiempos almacenamiento.

Otra forma preferida de operar la invención son los agentes para la limpieza de la piel.

5 Preferiblemente los agentes para la limpieza de la piel son jabones de consistencia líquida a forma de gel, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones protectores para la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones suaves y pastas para el lavado, preparados líquidos para el lavado, la ducha y la tina, como lociones para lavado, baños y geles para ducha, baños de espuma, baños de aceite y preparados para burbujeo, espumas, lociones y cremas de afeitar.

10 Otra forma preferida de operar de la invención son los agentes cosméticos para el cuidado y protección de la piel, agentes para el cuidado de las uñas o preparaciones para los cosméticos decorativos.

15 Son agentes cosméticos para la piel adecuados por ejemplo lociones faciales, máscaras faciales, desodorantes y otras lociones cosméticas. Los agentes para el empleo en los cosméticos decorativos incluyen por ejemplo lápices correctores, maquillaje para teatro, máscaras y sombras de ojos, lápices labiales, perfiladores de ojos, delineadores de ojos, coloretes, polvos y lápices para cejas. Además los copolímeros acordes con la invención pueden emplearse en tiras para la nariz para la limpieza de poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes para la depilación, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como en el cuidado de bebés.

20 Los agentes para el cuidado de la piel acordes con la invención son en particular cremas para la piel agua en aceite o aceite en agua, cremas para el día y la noche, cremas 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.

25 Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos a base de los copolímeros acordes con la invención muestran efectos ventajosos. Los polímeros pueden contribuir entre otros a la humectación y acondicionamiento de la piel y al mejoramiento de la sensación de la piel. Los polímeros pueden actuar también como espesantes en las formulaciones. Mediante la adición de los polímeros acordes con la invención, en determinadas formulaciones, puede lograrse un significativo mejoramiento de la tolerancia de la piel.

Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos contienen preferiblemente por lo menos un copolímero acorde con la invención en una fracción de aproximadamente 0,001 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 12 % en peso, referido al peso total del agente.

30 De modo particular los agentes para la protección contra la luz a base de los copolímeros acordes con la invención, poseen la propiedad de aumentar el tiempo de permanencia del ingrediente que absorbe UV en comparación con los agentes auxiliares comunes como la polivinilpirrolidona.

35 Dependiendo del campo de uso, los agentes acordes con la invención pueden ser aplicados en una forma adecuada para el cuidado de la piel, como por ejemplo como crema, espuma, gel, lápiz, aireado, leche, atomizado (atomizado por bomba o atomizado que contiene agente propelente) o loción.

40 Aparte de los copolímeros acordes con la invención y soportes adecuados, las preparaciones cosméticas para la piel pueden, como se describió antes, contener aún otros principios activos y sustancias auxiliares comunes en la cosmética para la piel. 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, agentes blanqueadores, colorantes, matizantes, agentes bronceadores, colágeno, hidrolizados de proteínas de huevo, estabilizantes, reguladores del valor de pH, colorantes, sales, espesantes, formadores de gel, aportadores de consistencia, silicona, agentes humectantes, reengrasantes y otros aditivos comunes.

45 Preferiblemente los componentes oleosos y grasos de los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos son 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 vegetales y minerales, 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 cera, como por ejemplo aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidratada y lanolina acetilada así como mezclas de ellos.

50 En caso de que se debieran ajustar propiedades especiales, pueden mezclarse también copolímeros acordes con la invención con polímeros convencionales.

Para el ajuste de determinadas propiedades como por ejemplo mejoramiento de la sensación al tacto, el comportamiento al esparcirse, la resistencia al agua y/o la unión con principios activos y sustancias auxiliares, como pigmentos, las preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas pueden adicionalmente también contener

sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son compuestos adecuados de silicona por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona.

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

- 5 Preferiblemente los agentes cosméticos y dermatológicos están presentes en forma de emulsiones en particular como emulsiones agua en aceite (W/O) o emulsiones aceite en agua (O/W). También es posible elegir otras formulaciones, por ejemplo hidrodispersiones, geles, aceites, oleogeles, emulsiones múltiples, por ejemplo en forma de emulsiones W/O/W o emulsiones O/W/O, pomadas libres de agua o bien bases de pomada, etc.

- 10 La producción de emulsiones ocurre según métodos conocidos. El emulsiones contienen además de por lo menos un copolímero acorde con la invención, por regla general componentes comunes, como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos y en particular triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y derivados de ellos, aceites naturales o sintéticos o ceras y emulsificantes en presencia de agua. La elección de la adición específica del tipo de emulsión y la producción de emulsiones adecuadas son descritas por ejemplo en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 2ª edición, 1989, tercera parte, a lo cual se hace aquí expresa referencia.

15 Una emulsión adecuada, por ejemplo para una crema para la piel etc., contiene en general una fase acuosa, la cual es emulsificada en una fase oleosa o grasa por medio de un sistema emulsificante adecuado. Para la provisión de la fase acuosa puede emplearse un copolímero acorde con la invención.

- 20 Preferiblemente los componentes grasos que pueden estar presentes en la fase de grasa de las emulsiones son: aceites de hidrocarburos, como aceite de parafina, aceite Purcellin, perhidroescualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como aceite de almendras dulces, aceite de aguacate, aceite de calófilo, lanolina y derivados de ellos, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite carité, aceite hoplostethus; aceites minerales cuyo comienzo de destilación bajo presión atmosférica está en aproximadamente 250°C y cuyo punto de ebullición 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.

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

- 30 Aparte de los copolímeros acordes con la invención pueden emplearse también ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera candililla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozokerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca-, Mg- y Al.

- 35 Además, una emulsión acorde con la invención puede estar presente 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, que está presente comúnmente en forma espesa. Como emulsificantes entran en consideración preferiblemente emulsificantes O/W, como poliglicerínesteres, ésteres de sorbitan o glicéridos parcialmente esterificados.

Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son geles para ducha, una formulación para champú o un preparado para baño.

- 40 Tales formulaciones contienen por lo menos un copolímero acorde con la invención así como surfactantes aniónicos comunes como surfactante básico y surfactantes anfóteros y/o no iónicos como cosurfactante. En general otros principios activos y/o sustancias auxiliares adecuados son elegidos de entre lípidos, aceites esenciales, colorantes, ácidos orgánicos, sustancias conservantes y antioxidantes así como espesantes/formadores de gel, agentes acondicionadores para la piel y agentes humectantes.

Estas formulaciones contienen preferiblemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 8 a 30 % en peso de surfactante, referido al peso total de la formulación.

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

- 50 Son surfactantes aniónicos adecuados por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoylsarcosinatos, acitauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y sales de trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

Entre ellas se cuentan por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecilbenzolsulfonato de sodio, dodecilbenzolsulfonato de trietanolamina.

5 Son surfactantes anfóteros adecuados por ejemplo alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquilglicinato, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfodiacetatos o -propionatos, alquilanfodiacetatos o-dipropionatos.

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

10 Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquilo que pueden ser lineales o ramificadas, con óxido de etileno y/o óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo es de aproximadamente 6 a 60 moles en un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, amidas de ácidos grasos etoxilados, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

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

15 Además, las formulaciones de gel para ducha/champú pueden contener espesantes, como por ejemplo sal de cocina, PEG-55, oleato de propilenglicol, PEG-120-metilglucosadioleato y otros, así como agentes conservantes, otros principios activos y sustancias auxiliares y agua.

Una forma particularmente preferida de aplicar la invención son los agentes para el tratamiento del cabello.

20 Los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos un copolímero acorde con la invención en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, referido al peso total del agente.

25 Preferiblemente los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención están en forma de un fijador en espuma, aireado para el cabello, gel para el cabello, champú, atomizados para el cabello, espuma para el cabello, fluido para las puntas, agente igualador para ondas durables, blanqueadores y colorantes para el cabello o "tratamientos al aceite caliente". Dependiendo del campo de aplicación, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden ser aplicadas como (aerosol-) atomizados, (aerosol-) espuma, gel, atomizado en gel, crema, loción o lavado. En ello, los atomizados para el cabello incluyen tanto atomizados en aerosol como también atomizados con bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello incluyen tanto espumas en aerosol como también espumas con bomba sin gas propelente. Los atomizados para el cabello y espumas para el cabello incluyen preferiblemente de modo predominante o exclusivamente componentes dispersables en agua o solubles en agua. Si los compuestos empleados en los atomizados para el cabello y espumas para el cabello acordes con la invención son dispersables en agua, ellos pueden ser aplicados para el uso en forma de microdispersiones acuosas con diámetros de partícula comúnmente de 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, éstas microdispersiones no requieren emulsificantes o surfactantes para su estabilización.

30

35

En una forma preferida de operar, las formulaciones cosméticas para el cabello acordes con la invención contienen

a) 0,05 a 20 % en peso de por lo menos un copolímero acorde con la invención,

b) 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,

c) 0 a 50 % en peso de por lo menos un gas propelente,

40 d) 0 a 5 % en peso de por lo menos un emulsificante,

e) 0 a 3 % en peso de por lo menos un espesante, así como

f) hasta 25 % en peso de otros componentes.

Se entiende por alcohol todos los alcoholes comunes en los cosméticos, por ejemplo etanol, isopropanol, n-propanol.

45 Se entiende por otros componentes los aditivos comunes en los cosméticos, por ejemplo agente propelente, 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. Además, otros componentes comunes pueden ser por ejemplo agentes conservantes, aceites esenciales, agentes enturbiantes, principios activos, filtros al UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de proteínas de huevo, ácidos alfa- y beta-hidroxycarboxílicos, hidrolizados de proteínas de

50

huevo, estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, colorantes, sales, agentes humectantes, reengrasantes, formadores de complejos y otros aditivos comunes.

Todos los componentes adecuados para agentes cosméticos pueden, dado el caso, ser empleados también para los agentes cosméticos del cabello.

- 5 Además, en caso de que debieran ajustarse propiedades muy especiales, se cuentan todos los polímeros acondicionadores y que estilizan conocidos en la cosmética, que pueden ser empleados en combinación con los polimerizados acordes con la invención.

- 10 Para el ajuste de determinadas propiedades, las preparaciones pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Por ejemplo son compuestos adecuados de silicona polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona o copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA).

Los copolímeros acordes con la invención son adecuados en particular como agentes fijadores en preparaciones para dar estilo al cabello, en particular atomizados para el cabello (atomizados en aerosol y atomizados con bomba sin gas propelente) y espumas para el cabello (espumas en aerosol y espumas con bomba sin gas propelente).

- 15 En una forma preferida de operar, las preparaciones en atomizado contienen
- a) 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un copolímero acorde con la invención,
 - b) 20 a 99,9 % en peso de agua y/o alcohol,
 - c) 0 a 70 % en peso de por lo menos un agente propelente,
 - d) 0 a 20 % en peso de otros componentes.

- 20 Los agentes propelentes son aquellos empleados comúnmente para atomizados para el cabello o espumas en aerosol. Se prefieren las mezclas de propano/butano, pentano, dimetiléter, 1,1-difluoretano (HFC-152a), dióxido de carbono, nitrógeno o aire a presión.

Una formulación preferida acorde con la invención para espumas para el cabello en aerosol contiene

- 25
- a) 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un copolímero acorde con la invención,
 - b) 55 a 99,8 % en peso de agua y/o alcohol,
 - c) 5 a 20 % en peso de un agente propelente,
 - d) 0,1 a 5 % en peso de un emulsificante,
 - e) 0 a 10 % en peso de otros componentes.

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

Los agentes propelentes particularmente adecuados para espumas en aerosol son mezclas de dimetiléter e hidrocarburos, dado el caso hidrogenados, como propano, butano, pentano o HFC-152a.

- 35 Son ejemplos de emulsificantes no iónicos (nomenclatura INCI) los lauretes, por ejemplo Laureth-4; cetetes, por ejemplo Cetheth-1, Polietilenglicolcetiléter, cetearetes, por ejemplo Cetheareth-25, triglicéridos de ácidos grasos y poliglicol, lecitina hidroxilada, lactilésteres de ácidos grasos, alquilpoliglicósidos.

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

- 40 Los emulsificantes pueden ser elegidos por ejemplo dentro del grupo de los alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, aciltauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como amonio y sales de trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno o unidades de óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

- 45 Una preparación adecuada para geles estilizantes acordes con la invención puede estar compuesta por ejemplos como sigue:

- a) 0,1 a 10 % en peso de por lo menos copolímero acorde con la invención.

- b) 80 a 99,85 % en peso de agua y/o alcohol,
- c) 0 a 3 % en peso, preferiblemente 0,05 a 2 % en peso de n formador de gel,
- d) 0 a 20 % en peso de otros componentes.

5 Sin embargo, el empleo de formadores de gel puede ser ventajoso, para ajustar propiedades reológicas especiales u otras propiedades técnicas de aplicación de los geles. Como formadores de gel pueden emplearse todos aquellos comunes en la cosmética. Entre ellos se cuentan los poliácidos acrílicos levemente entrelazados, por ejemplo Carbomer (INCI), derivados de celulosa, por ejemplo hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, celulosas modificadas catiónicamente, polisacáridos, por ejemplo goma xantan, triglicéridos caprílico/cáprico, copolímeros de acrilato de sodio, Poliquaternium-32 (y) Paraffinum Liquidum (INCI), copolímeros de acrilato de sodio (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimonio/acrilamida, copolímeros de Steareth-10 aliléter acrilato, Poliquaternium-37 (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, Poliquaternium 37 (y) propilenglicoldicapratodicaprilato (y) PPG-1 Trideceth-6, Poliquaternium-7, Poliquaternium-44.

Los copolímeros acordes con la invención pueden ser empleados como agentes acondicionadores en preparaciones cosméticas.

15 Los copolímeros acordes con la invención, como se definió anteriormente, pueden ser empleados preferiblemente en formulaciones de champú como agentes acondicionadores o fijadores. Las formulaciones preferidas para champú contienen

- a) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un copolímero acorde con la invención,
- b) 25 a 94,95 % en peso de agua,
- 20 c) 5 a 50 % en peso de surfactante,
- c) 0 a 5 % en peso de otro agente acondicionador,
- d) 0 a 10 % en peso de otros componentes cosméticos.

En las formulaciones para champú pueden usarse todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos comúnmente empleados en champús.

25 Son surfactantes adecuados por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y de trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

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

35 Son surfactantes anfóteros por ejemplo alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquiliglicinatos, alquilarboxiglicinatos, alquilarfoacetatos o -propionatos, alquilarfodiacaatatos o -dipropionatos.

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

40 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, que puede ser lineal o ramificada, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo es de aproximadamente 6 a 60 moles sobre un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilarcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitan.

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

45 Para lograr determinados efectos, en las formulaciones para champú pueden emplearse agentes acondicionadores comunes en combinación con los copolímeros acordes con la invención. Entre ellos 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/dimetilaminoetilmacrilato transformado en cuaternario con dietilsulfato (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

5 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 con grupos funcionales amino como la ambdimeticona (CTFA). Además pueden emplearse derivados catiónicos de guar como cloruro de guarhidroxipropiltrimonio (INCI).

Otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero, como se definió antes, sustancia auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) para revestimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuestos superficialmente activos, como o en agente(s) adhesivo(s) así como como o en agente(s) para revestimiento para la industria textil, de papel, de impresión y cuero.

10 En virtud de los siguientes ejemplos, que no son limitantes, se explica la invención en más detalle.

Ejemplos

En lo que sigue, se emplean las siguientes abreviaturas:

	EMA	Etilmetacrilato
	MAM	Metacrilamida
15	MAS	Ácido metacrílico
	AS	Ácido acrílico
	DMAPMAM	N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida
	NtBAM	N-tert.-butilacrilamida
	NtBAEMA	N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato
20	VI	Vinilimidazol
	TEA	Trietanolamina

Instrucciones generales de producción: polimerización en solución en etanol/agua (2:1)

Ejemplo Nr. 17

25 Producción de 500g de una solución al 30% en peso de etanol-agua [2,1:1] de un polímero de la composición EMA / MAM / MAS / AS / NtBAEMA =65/7/22/3/3

	Patrón	27 g	Agua
		40 g	Etanol
		16.6g	Adición 1
		0.85 g	Adición 2
30	Adición 1:	97.5 g	Etilmetacrilato
		70.0 g	Metacrilamida al 15% en peso en agua
		33.0 g	Ácido metacrílico
		4.5 g	Ácido acrílico
		4.5 g	N-tert.butilaminoetilmetacrilato
35		122.5 g	Etanol
	Adición 2	3.0 g	Waco® V50
		14g	Agua
	Adición 3	0.75g	tert.- butilperpivalato al 75%
		43.75 g	Etanol
40	Adición 4	37.75 g	Aminometilpropanol AMP

ES 2 375 485 T3

25.15 g Agua
105 g Etanol

5 En un equipo agitador con enfriador de reflujo, termómetro interior y cuatro dispositivos separados de adición se colocaron 16.6 g de Adición 1, 0.85 de Adición 2, 27g de agua y 40g de etanol y se calentó la mezcla bajo agitación a aproximadamente 65°C. Después de la polimerización, reconocible por un ligero aumento de la viscosidad, se añadió a 67°C el resto de la Adición 1 dentro de tres horas y el resto de la Adición 2 dentro de un periodo de cuatro horas. Se agitó adicionalmente la solución de reacción por aproximadamente dos horas a 70°C. La Adición 3 fue dosificada a aproximadamente 70°C en 30 minutos. Se hizo postpolimerización de la mezcla de polímero por aproximadamente dos horas más a 80°C. Se neutralizó la solución de polímero con AMP en la Adición 4 en 10 minutos. Después de eso se obtienen 500g de una solución de polímero acuosa-etanólica aproximadamente al 30% en peso.

De esta forma se produjeron los polímeros de los siguientes ejemplos 1 a 20. Las cantidades de adición para los monómeros están en % en peso.

Ejemplo Nr.	EMA	MAM	NtBAM	MAS	AS	NtBA-EMA	VI	DMAP-MAM	Agente neutralizante/ grado de neutralización [%]
1	65	-	10	20	5	-	-	-	AMP/ 100
2	68	-	10	17	5	-	-	-	AMP/100
3	70	10	-	17	3	3	-	-	AMP/100
4	68	10	-	17	5	-	-	-	AMP/100
5	68	10	-	15	7	-	-	-	AMP/100
6	60	15	-	20	5	-	-	-	AMP/100
7	65	10	-	22	3	-	-	-	AMP/100
8	70	5	-	22	3	-	-	-	AMP/100
9	70	5	-	22	3	-	-	-	AMP/100
10	60	10	-	25	5	-	-	-	AMP/100
11	55	10	-	25	10	10 -	-	-	AMP/100
12	65	7	-	22	3	3	-	-	AMP/100

(continuación)

Ejemplo Nr.	EMA	MAM	NtBAM	MAS	AS	NtBA-EMA	VI	DMAP-MAM	Agente neutralizante/ grado de neutralización [%]
13 3 -	65	7	-	22	3	-	3	-	AMP/100
* La neutralización al 100% es alcanzada mediante neutralización con 80+20 o bien 50+50 por combinación de los dos agentes neutralizantes AMP y TEA.									

Determinación del valor K:

5 Los valores K fueron medidos según Fikentscher, Celulosachemie, vol. 13, p. 58 a 64 (1932) a 25°C en solución acuosa/etanólica o etanólica y representa una medida del peso molar. La solución acuosa/etanólica o etanólica del polimerizado contiene 1g de polimerizado en 100 ml de solución. Para el caso en que los polimerizados estén presentes en forma de dispersiones acuosas, se completan las correspondientes cantidades de dispersión a 100 ml con etanol, dependiendo del contenido de polímero de las mismas, de modo que se ajusta la concentración a 1g de polimerizado en 100 ml de solución.

10 La medición del valor K ocurrió en un capilar Micro-Ubbelohde tipo M 1c de la compañía Schott.

Determinación de la resistencia a la flexión:

Para la medición de la resistencia a la flexión se producen soluciones al 3,0 % en peso de polímero acorde con la invención.

15 La medición de la resistencia a la flexión es ejecutada en 5 a 10 mechones del cabello (aproximadamente 3 g y 24 cm de longitud) a 20°C y 65 % de humedad relativa.

Se sumergen los mechones secos del cabello obtenidos en la solución de polímero al 3 %, donde mediante inmersión y extracción por tres veces se asegura una distribución homogénea.

20 El exceso de solución formadora de película es retirado entre los dedos pulgar e índice y a continuación los mechones de cabello son comprimidos cuidadosamente entre papel de filtro. Después se les da forma a los mechones de modo que ellos forman un corte transversal circular. A 20°C y 65 % de humedad relativa se seca durante la noche en la cámara climática.

Las evaluaciones fueron ejecutadas en una cámara climática a 20°C y 65 % de humedad relativa por medio de un equipo de prueba de tracción/presión.

25 Los mechones de cabello fueron colocados simétricamente en dos rodillos de alojamiento de muestras. Ahora, exactamente en la mitad se curvan los mechones 40 mm desde arriba con un pistilo redondeado (ruptura de la película de polímero). Se mide la fuerza requerida para ello con una celda de pesar (50 N) y se indica en newton.

Ejemplo Nr.	EMA	MAM	NtBAM	MAS	AS	DMAP MAM	Valor K	Estabilidad a la flexión [cN]
4	68	10	-	17	5	-	38.5	400 cN
5	68	10	-	15	7	-	42.2	370 cN

Ejemplos de aplicación técnica

Ejemplo 1:

30	Atomizados para el cabello en aerosol COV 80	% en peso
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Agua	13,60
	Dimetiléter	40,00

Otras adiciones en etanol: Silicona, perfume, antiespumante ... 34,40

El ejemplo se repite con los polímeros de los ejemplos 2 y 8-13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 80 con buenas propiedades.

Ejemplo 2:

5	Atomizado para el cabello en aerosol COV 80	% en peso
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (dispersión acuosa-etanólica al 30 %)	12,00
	Luvimer® 100P	1,0
	Agua	12,20
	Dimetiléter	40,00
10	Etanol	34,40
	Otras adiciones en aminometilpropanol (95%): Silicona, perfume, antiespumante...	0,40

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 80 con buenas propiedades.

15 Ejemplo 3:

	Atomizado para el cabello en aerosol COV 55	% en peso
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuosa-etanólica 30 %)	15,00
	Agua	37,00
	Dimetiléter	40,00
20	Otras adiciones en etanol: Silicona, perfume, antiespumante ...	8,00

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 4:

25	Atomizado para el cabello en aerosol COV 55	% en peso
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Luviset® P.U.R. (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	3,00
	Agua	35,90
	Dimetiléter	40,00
30	Otras adiciones en etanol: Silicona, perfume, antiespumante ...	9,10

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 5:

	Atomizado para el cabello en aerosol COV 55	% en peso
35	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Luvimer® Pro55 (dispersión al 30%)	3,00
	Agua	35,90
	Dimetiléter	40,00
	Etanol	8,80
40	Otra adición en aminometilpropanol (95%): Silicona, perfume, antiespumante ...	0,30

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 6:

		% en peso
5	Atomizado para el cabello en aerosol COV 55	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Stepanhold®R-1 *) (compañía Stepan Chemical Co.)	1,00
	Agua	37,40
	Dimetiléter	40,00
	Etanol	9,40
10	Otra adición en aminometilpropanol (95%): Silicona, Perfume, antiespumante ...	0,20

*) Stepanhold R-1 = Poli(vinilpirrolidona/etilmetacrilato/ácido metacrílico)

15 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado para el cabello en aerosol COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 7:

		% en peso
	Atomizado por bomba COV 55	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	15,00
	Agua	37,00
20	Etanol	48,00
	Otra adición: Silicona, Perfume, Antiespumante ...	

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado por bomba COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 8:

		% en peso
25	Atomizado por bomba COV 55	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Luviset®Clear *) (BASF AG) 20%	5,00
	Agua	33,60
	Otra adición en etanol: Silicona, Perfume, Antiespumante ...	49,40

30

*) Luviset® Clear = Poli(vinilpirrolidona/metacrilamida/vinilimidazol)#

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado por bomba COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 9:

		% en peso
35	Atomizado por bomba COV <10	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Luviset® Clear *) (BASF AG) 20%	5,00
	Otra adición en agua: Silicona, perfume, antiespumante...	83,00

40

*) Luviset® Clear = Poli(vinilpirrolidona/metacrilamida/vinilimidazol)

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado por bomba COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 10:

		% en peso
5	Fijador en espuma	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	10,00
	Luviset® Clear *) (BASF) AG) 20%	5,00
	Cremophor® A 25 (Cetareth 25/Compañía BASF)	0,20
	Comperlan®KD (Coamide DEA/Compañía Henkel)	0,10
	Agua	74,70
10	Otra adición en propano/butano: Perfume, agente conservante....	10,00

Producción: pesar y disolver bajo agitación. Completar y añadir gas propelente.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un atomizado por bomba COV 55 con buenas propiedades.

Ejemplo 11:

15	Gel para el cabello con Aculyn® 28:	% en peso
	Fase 1:	
	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Agua, dest.	37,00
	Otra adición en aminometilpropanol (solución al 38 %):	
20	agente conservante, silicona soluble etoxilada, perfume ...	1,0
	Fase 2:	
	Aculyn® 28 (suspensión acuosa al 1 %)	50,00

Producción: se pesan por separado en las fases 1 y 2 se homogeniza. Después se incorpora con agitación lentamente la fase 2 en la fase 1. Se forma un gel estable, casi claro.

25 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel para el cabello con Aculyn 28 con buenas propiedades.

Ejemplo 12:

	Gel para el cabello con hidroxietilcelulosa	% en peso
	Fase 1:	
30	Polímero de Ejemplo Nr. 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	12,00
	Otra adición en agua, dest.: Agente conservante, silicona soluble etoxilada, perfume ...	38,00
	Fase 2:	
35	Natrosol® HR 250 (solución al 5 %)	50,00
	Hidroxietilcelulosa (Compañía Hercules)	

Producción:

Se pesan por separado las fases 1 y 2 y se homogeniza. Después se incorpora con agitación lentamente la fase 2 en la fase 1. Se forma un gel estable, esencialmente claro.

40 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel para el cabello con hidroxietilcelulosa con buenas propiedades.

Ejemplo 13:

		% en peso
	Champú acondicionador	
	A) Texapon® NSO 28 %g (lauretsulfato de sodio/Compañía Henkel)	50,00
	Comperlan® KS (Coamida DEA/Compañía Henkel)	1,00
5	Polímero de Ejemplo Nr. 11 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)	
	q. s. Aceite esencial	12,00
	B) Agua	27,5
	Cloruro de sodio q. s. agente conservante...	1,5

Producción:

- 10 Se pesan por separado las fases 1 y 2 se homogeniza. Después se incorpora lentamente con agitación la fase 2 en la fase 1. Se forma un gel estable, esencialmente claro.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un champú acondicionador con buenas propiedades.

Ejemplo 14: Crema estándar aceite en agua:

15	Fase oleosa:	% en peso	CTFA-Name
	Cremophor® A6	3,5	Ceteareth-6 (and) Stearyl Alcohol
	Cremophor® A25	3,5	Ceteareth-25
	Glicerimonosteato s.e.2,5		Glicerilesteato
	Aceite de parafina	7,5	Paraffin Oil
20	Cetilalcohol	2,5	Cetil alcohol
	Luvitol®EHO	3,2	Cetearil octanoato
	Acetato de vitamina	1,0	Tocoferil acetato
	Nip-Nip	0,1	Metil- y propil-4-hidroxibenzoato (7:3)

Fase de agua de:

25	Polímero de Ejemplo Nr. 11 (Dispersión acuoso-etanólica 30 % 3,0)		
	Agua	71,6	
	1,2-Propilenglicol	1,5	Propilenglicol
	Germall®II	0,1	Imidazolidinil-urea

Producción:

- 30 Las fases acuosa y oleosa son pesadas por separado y homogeneizadas a una temperatura de aproximadamente 80°C. Después se incorpora lentamente con agitación la fase acuosa dentro de la fase oleosa y se enfría elementalmente bajo agitación hasta temperatura ambiente.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una crema estándar aceite en agua, con buenas propiedades.

- 35 En tanto no se describa de otro modo, las cantidades indicadas en lo que sigue de los componentes individuales están siempre en % en peso.

Ejemplo 15: Gel protector contra el sol

% en peso		
Fase A		
	1,00	aceite de ricino hidrogenado PEG-40
	8,00	Octil metoxicinnamato (Uvinul®MC 80 de BASF)
5	5,00	Octocrileno (Uvinul®N 539 de BASF)
	0,80	Octil triazone (Uvinul®T 150 de BASF)
	2,00	Butil metoxidibenzoilmetano (Uvinul®BMBM de BASF)
	2,00 q.s.	Acetato de tocoferilo Aceite esencial
Fase B		
10	10,00 polímero 1	(Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	0,30	Copolímero de acrilato/ alquilacrilato C ₁₀₋₃₀
	0,20	Carbomer
	5,00	Glicerina
	0,20	Disodio-EDTA
15	q.s.	Agente conservante
	65,30	Agua destilada
Fase C		
	0,20	Hidróxido de sodio

Producción:

- 20 Mezclar los componentes de la fase A. Dejar hinchar la fase B e incorporar dentro de la fase A homogeneizando. Neutralizar con la fase C y homogeneizar nuevamente.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel protector contra el sol con buenas propiedades.

Ejemplo 16: espuma -loción corporal

25	Fase A	
	1,50	Cetareth-25
	1,50	Cetareth-6
	4,00	Cetearilalcohol
	10,00	Ceteariloctanoato
30	1,00	Dimeticona
Fase B		
	3,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	2,00	Pantenol
	2,50	Propilenglicol
35	q.s.	Agente conservante
	74,50	Agua destilada
Fase C		
	q.s.	Aceite esencial

Producción:

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80°C. Incorporar agitando la fase B en la fase A y homogeneizar. Enfriar a aproximadamente 40°C, añadir la fase C y homogeneizar brevemente una vez más. Completar: 90 % de principio activo y 10 % de propano/butano a 3,5 bar (20°C).

- 5 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 7. Se obtiene en cada caso una espuma-loción corporal con buenas propiedades.

Ejemplo 17: espuma para afeitarse

	6,00	Ceteareth-25
	5,00	Poloxamer 407
10	52,00	Agua destilada
	1,00	Trietanolamina
	5,00	Propilenglicol
	1,00	Aceite de Lanolina-PEG-75
	5,00	Polímero 1 acorde con la invención (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
15	q.s.	Agente conservante
	q.s.	Aceite esencial
	25,00	Laureth Sulfato de sodio

Producción:

- 20 Pesar todo junto, después agitar hasta disolver. Completar: 90 partes de sustancia activa y 10 partes de mezcla propano/butano 25:75.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una espuma para afeitarse con buenas propiedades.

Producción:

- 25 Disolver la fase A. Diseminar la fase B en la fase A y disolver. Añadir la fase C y agitar al vacío a temperatura ambiente por aproximadamente 45 min.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 7. Se obtiene en cada caso un dentífrico con buenas propiedades.

Ejemplo 18b: gel para ducha

30	50,00	Laureth Sulfato de sodio, Laureth Sulfato de magnesio, Laureth-8 Sulfato de sodio, Laureth-8 de magnesio
	1,00	Cocoamida DEA
	4,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	2,00	Laureth Sulfato de sodio, glicol diestearato, cocamide MEA, Laureth-10
	q.s.	Agente conservante
35	q.s.	Aceite esencial
	2,00	cloruro de sodio
	41,00	Agua destilada

Producción:

Pesar todos los componentes conjuntamente y agitar hasta disolución.

- 40 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 5. Se obtiene en cada caso un gel para ducha con buenas propiedades.

Ejemplo 18b: gel para ducha

	30,00	Laureth Sulfato de sodio
	6,00	Cocoanfodiacetato de sodio
	6,00	Cocamidopropilbetaína
5	3,00	Laureth Sulfato de sodio, glicol diestearato, cocamide MEA, Laureth-10
	7,70	Poliquaternium-44
	1,50	Polímero 1 (dispersión acuosa al 25 %)
	1,00	Pantenol
	q.s.	Agente conservante
10	q.s.	Aceite esencial
	q.s.	Ácido cítrico
	0,50	cloruro de sodio
	44,30	Agua destilada

Producción:

15 Pesar los componentes de la fase A y disolver. Ajustar el valor de pH a 6 a 7.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 5. Se obtiene en cada caso un gel para ducha con buenas propiedades.

Ejemplo 19: gel claro para ducha

	40,00	Laureth Sulfato de sodio
20	5,00	Decilglucósido
	5,00	Cocamidopropilbetaína
	0,50	Poliquaternium-10
	8,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	1,00	Pantenol
25	q.s.	Aceite esencial
	q.s.	Agente conservante
	q.s.	Ácido cítrico
	2,00	cloruro de sodio
	38.50	Agua destilada

30 Producción:

Pesar los componentes de la fase A disolver hasta que esté claro.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel claro para ducha con buenas propiedades.

35

Ejemplo 20: baño para ducha

	A	
	40,00	Laureth Sulfato de sodio
	5,00	C ₁₂₋₁₅ Pareth-15 Sulfonato de sodio
40	5,00	Decilglucósido

ES 2 375 485 T3

	q.s.	Aceite esencial
	0,10	Fitantriol
	B	
	35,80	Agua destilada
5	0,1	Cloruro de guarhidroxipropiltrimonio
	10,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	1,00	Pantenol
	q.s.	Agente conservante
	1,00	Laureth-3
10	q.s.	Ácido cítrico
	2,00	cloruro de sodio

Producción:

Mezclar los componentes de la fase A. Añadir uno después de otro los componentes de la fase B y mezclar. Ajustar el valor de pH a 6 a 7.

- 15 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un baño para ducha con buenas propiedades.

Ejemplo 21: jabón líquido

	A	
	43,26	Agua destilada
20	0,34	Aminometilpropanol
	3,40	Poli(etilacrilato/ácido metacrílico) (Luviflex®Soft, Compañía BASF)
	B	
	40,00	Laureth Sulfato de sodio
	10,00	Cocamidopropilbetaína
25	1,00	Polímero 1 (dispersión acuosa al 20 %)
	q.s.	Aceite esencial
	q.s.	Agente conservante
	2,00	cloruro de sodio

Producción:

- 30 Pesar los componentes de la fase A y disolver hasta que esté claro. Añadir uno después de otro los componentes de la fase B y mezclar.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un jabón líquido con buenas propiedades.

Ejemplo 22: gel refrescante

35	A	
	0,60	Carbomer
	45,40	Agua destilada
	B	
	0,50	Bisabolol
40	0,50	Famesol
	q.s.	Aceite esencial

ES 2 375 485 T3

	5,00	Aceite hidrogenado de castor PEG-40
	2,50	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	1,00	Tetrahidroxipropiletildiamina
	1,50	Mentol
5	43,00	Alcohol
	q.s.	C. I. 74 180, azul directo 86

Producción:

Dejar hinchar la fase A. Disolver la fase B. Incorporar agitando la fase B en la fase A.

10 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel refrescante con buenas propiedades.

Ejemplo 23: espuma para el cabello en aerosol

	A	
	2,00	Cocotrimoniummetsulfato
	0,20	Aceite esencial
15	B	
	64,40	Agua destilada
	6,70	Polímero 1 (dispersión acuosa al 25 %)
	0,50	Poli(etilacrilato/ácido metacrílico) (Luviflex®Soft, Compañía BASF)
	0,10	Aminometilpropanol
20	0,20	Cetearth-25
	0,20	Trimetilsililmodimeticona, Trideceth-10. Cloruro de cetrimonio
	0,10	PEG-25 PABA
	0,20	Hidroxietilcelulosa
	0,20	PEG-8
25	0,20	Pantenol
	15,00	Alcohol
	C	
	10,00	Propano/butano 3,5 bar (20 °C)

Producción:

30 Mezclar las fases A y B y completar con gas propelente.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una espuma para el cabello en aerosol con buenas propiedades.

Ejemplo 24: aireado para bomba

	A	
	2,00	Cocotrimoniummetosulfato
	q.s.	Aceite esencial
	C	
5	74.30	Agua destilada
	7,00	Poliquaternium-46 (solución acuosa al 10 %)
	15,00	Polímero 1 (dispersión acuosa al 20 %)
	0.50	PEG-8
	1,00	Pantenol
10	q.s.	Agente conservante
	0,20	PEG-25 PABA (ácido p-aminobenzoico etoxilado)

Producción:

Mezclar los componentes de la fase A. Añadir uno después de otro los componentes de la fase B y disolver hasta que esté claro.

- 15 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 5. Se obtiene en cada caso un aireado para bomba con buenas propiedades.

Ejemplo 25: espuma en aerosol

	10,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	5,00	Copolímero de PVP/VA (solución acuosa al 40 %)
20	0,50	Hidroxietilcetildimoniofosfato
	0,20	Cetareth-25
	0,40	Aceite esencial PC 910.781/Cremophor
	73,90	Agua destilada
	q.s.	Agente conservante
25	10,00	Propano/butano 3,5 bar (20 °C)

Producción:

Pesar todo conjuntamente, agitar hasta disolver, después completar.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una espuma en aerosol con buenas propiedades,

Ejemplo 26: aireado para tintura del cabello

	A	
	2,00	Cocotrimoniometosulfato
	q.s.	Aceite esencial
	B	
5	20,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	0,50	Acrilatocopolímero (Luvimer ®100 P, Compañía BASF)
	0,10	Aminometilpropanol
	0,20	Ceteareth-25
	0,20	Pantenol
10	0,20	Hidroxietilcelulosa
	10.00	Alcohol
	56,67	Agua destilada
	0,08	C.I. 12245, rojo básico 76
	0,05	C.I. 42510, violeta básico 14
15	C	
	10,00	Propano/butano 3,5 bar (20 °C)

Producción:

Pesar todo conjuntamente, agitar hasta que disuelva, después completar. Adecuado sólo para cabello rubio oscuro y marrón!

20 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un aireado para tintura del cabello con buenas propiedades.

Ejemplo 27: espuma para el cabello por bomba

	A	
	1.50	Cocotrimoniometosulfato
25	q.s.	Aceite esencial
	B	
	10,00	Polímero 1 (dispersión acuosa al 20 %)
	84,04	Agua destilada
	C	
30	0,46	Aminometilpropanol
	4,00	PEG/PPG-25/25 copolímero dimeticona/acrilato
	q.s.	Agente conservante

Producción:

Mezclar la fase A. Incorporar agitando la fase B en la fase A. Añadir la fase C y agitar hasta que disuelva.

35 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una espuma para el cabello por bomba con buenas propiedades.

Ejemplo 28: Aquawax

	50,00	Polímero 1 (dispersión acuosa al 20 %)
	q.s.	Aceite esencial
	q.s.	Aceite de ricino hidrogenado -PEG-40
5	0,10	Dietilftalato
	0,10	Ceteariletilhexanoato
	0,10	PEG-7 Cocoato de glicerilo
	0.10	agente conservante
	47,60	Agua destilada
10	2,00	Copolímero de triglicéridos caprílico/cáprico, acrilato

Producción:

Mezclar todo y homogeneizar. Agitar adicionalmente por 15 minutos.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso una Aquawax con buenas propiedades.

15 Ejemplo 29: Champú

	30,00	Laureth Sulfato de sodio
	6,00	Cocoanfoacetato de sodio
	6,00	Cocamidopropilbetaína
	3,00	Laureth Sulfato de sodio, dlicoldiestearato, Cocamide MEA, Laureth-10
20	3,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
	2,00	Dimeticona
	q.s.	Perfume
	q.s.	Agente conservante
	q.s.	Ácido cítrico
25	1,00	cloruro de sodio
	ad 100	Agua destilada

Producción:

Pesar los componentes y disolver. Ajustar el valor de pH a 6 a 7.

30 Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un champú con buenas propiedades.

Ejemplo 30: champú anticaspa

	40,00	Laureth Sulfato de sodio
	10,00	Cocamidopropilbetaína
35	10,00	Laureth Sulfosuccinato de disodio
	2,50	Laureth Sulfato de sodio, glicoldiestearato, Cocamide MEA, Laureth-10
	3,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)

ES 2 375 485 T3

	0,50	Climbazol
	q.s.	Perfume
	q.s.	Agente conservante
	0,50	cloruro de sodio
5	ad 100	Agua destilada

Producción:

Pesar los componentes y disolver. Ajustar el valor de pH a 6 a 7.

Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un champú anticaspa con buenas propiedades.

10 **Ejemplo 31: gel claro para ducha**

	40,00	Laureth Sulfato de sodio
	5,00	Decilglucósido
	5,00	Cocamidopropilbetaína
	3,00	Polímero 1 (Dispersión acuoso-etanólica 30 %)
15	1,00	Pantenol
	q.s.	Perfume
	q.s.	Agente conservante
	q.s.	Ácido cítrico
	2,00	cloruro de sodio
20	ad 100	Agua destilada

Producción:

Pesar los componentes y disolver. Ajustar el valor de pH a 6 a 7.

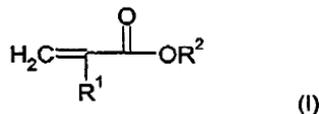
Se repite el ejemplo con los polímeros de los ejemplos 2 a 13. Se obtiene en cada caso un gel claro para ducha con buenas propiedades.

25

REIVINDICACIONES

1. Copolímero obtenible mediante polimerización por radicales libres de una mezcla M de monómeros que contiene

a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato o 50-80 % en peso de una mezcla de etilmetacrilato y por lo menos un compuesto diferente de etilmetacrilato de la fórmula general I



5

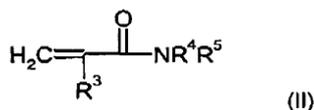
donde

R¹ representa H o CH₃ o CH₃ CH₂,

R² representa alquilo C₁-C₄,

10

b) 2 a 25 % en peso de por lo menos un compuesto α,β-etilénicamente insaturado que contiene grupos amido, de la fórmula general II



donde

15

R³ representa H o alquilo C₁-C₄,

R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro H o alquilo C₁-C₄

con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales R³, R⁴ y R⁵ sea como máximo 4,

donde este compuesto α,β-etilénicamente insaturado que contiene grupos amido incluye metacrilamida y/o N-(tert-butil)acrilamida.

20

c) 15 a 35 % en peso de una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico, donde la relación en peso de ácido metacrílico a ácido acrílico es por lo menos mayor a 1.

d) dado el caso 0 a 20 % en peso de monómeros diferentes de a), b) y c) que pueden polimerizar por radicales libres, donde la mezcla M de monómeros contiene por lo menos 20 % en peso de etilmetacrilato.

25

2. Copolímero según la reivindicación 1, donde a) es etilmetacrilato o una mezcla que incluye o consiste en etilmetacrilato y tert-butilacrilato.

3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde en la fórmula general II, R₄ representa H y R₅ representa H o alquilo C₁-C₄.

30

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde b) es elegido de entre el grupo consistente en acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-n-propil(met)acrilamida, N-i-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)acrilamida, N-(sec.-butil)acrilamida, N-(tert.-butil)acrilamida y sus mezclas.

5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde b) consiste en metacrilamida y/o N-(tert.-butil)acrilamida.

6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación en peso de ácido metacrílico a ácido acrílico es por lo menos mayor a 2.

35

7. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6, que como componente d) contiene copolimerizado por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β-etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula.

8. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde

- a) es etilmetacrilato,
b) es metacrilamida y/o N-(tert.-butil)acrilamida.
c) es una mezcla de ácido metacrílico y ácido acrílico, donde la relación en peso de ácido metacrílico a ácido acrílico es por lo menos mayor a 1, y dado el caso
- 5 d) es un monómero elegido de entre el grupo consistente en N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida, N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato, vinilimidazol y sus mezclas.
9. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene
- a) 60 a 75 % en peso de etilmetacrilato,
b) 7 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto b),
- 10 c) 18 a 27 % en peso de dos compuestos c) y
- d) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto d).
10. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene
- a) 60 a 70 % en peso de etilmetacrilato,
- 15 b) 8 a 12 % en peso de por lo menos un compuesto b),
- c) 20 a 25 % en peso de dos compuestos c) y
- d) 0 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto d).
11. Copolímero según la reivindicación 8, que contiene
- a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato,
- 20 b) 2 a 15 % en peso de metacrilamida,
- c) 15 a 25 % en peso de ácido metacrílico y 1 a 10 % en peso de ácido acrílico.
12. Copolímero según la reivindicación 8, que contiene
- a) 50 a 80 % en peso de etilmetacrilato,
b) 3 a 25 % en peso de N-(tert.-butil)acrilamida.
- 25 c) 15 a 25 % en peso de ácido metacrílico y 1 a 10 % en peso de ácido acrílico.
13. Agente cosmético o farmacéutico, que contiene
- A) por lo menos un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 12 y
B) por lo menos un soporte cosmética o farmacéuticamente aceptable.
14. Agente según la reivindicación 13 donde el componente B) es elegido de entre
- 30 i) agua,
- ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C₂-C₄, en particular etanol,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos C₆-C₃₀ con alcoholes mono, di o trivalentes diferentes de iii),
- v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,
- 35 vi) ácidos grasos,
- vii) alcoholes grasos,
- viii) gases propelentes

y mezclas de ellos.

- 5 15. Agente según una de las reivindicaciones 13 o 14, que contiene por lo menos un aditivo diferente de los componentes A) y B), el cual es elegido de entre principios cosméticos activos, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, aceites esenciales, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores de la piel y el cabello, polímeros injertos, polímeros dispersables o solubles en agua que contienen silicona, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, colorantes, agentes matizantes, agentes para el bronceado, tintes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, reengrasantes, colágeno, proteínas de hidrolizado de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.
- 10 16. Agente según una de las reivindicaciones 13 a 15 en forma de gel, espuma, atomizado, un aireado, pomada, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta.
17. Agente según una de las reivindicaciones 13 a 16, donde el agente posee una fracción de un componente orgánico volátil de como máximo 80 % en peso, preferiblemente como máximo 55 % en peso.
- 15 18. Empleo de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 12 en agentes para la limpieza de la piel, agentes para el cuidado y protección de la piel, agentes para el cuidado de las uñas, preparaciones para la cosmética decorativa y agentes para el tratamiento del cabello.
19. Empleo según la reivindicación 18 en agentes para el tratamiento del cabello como fijador y/o como acondicionador.
- 20 20. Empleo según la reivindicación 19, donde agente está presente en forma de gel para el cabello, champú, fijador en espuma, loción para el cabello, atomizado para el cabello o espuma para el cabello.
- 20 21. Empleo de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 12, como agente auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de revestimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuesto superficialmente activo, como o en adhesivo(s) así como como o en agente(s) de revestimiento para la industria textil, del papel, impresión y cuero.