

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 499**

51 Int. Cl.:

C08F 2/16 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
A61K 8/00 (2006.01)
A61K 9/00 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61K 47/32 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)
C08F 226/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2005 E 05026644 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **14.06.2006 EP 1669374**

54 Título: **Método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias, de polímeros insolubles en agua**

30 Prioridad:

07.12.2004 DE 102004058952

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**BOUILLO, NATHALIE y
RÖSSLER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 499 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

Método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias, de polímeros insolubles en agua.

La presente invención hace referencia a un método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias de copolímeros insolubles en agua, mediante la polimerización en solución radical de monómeros M etilénicamente insaturados, que comprenden:

i) 10 a 90 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M, al menos, de un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l a 25 °C y 1 bar, y

ii) al menos, un comonómero M2 hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, no iónico, con una solubilidad en agua de, al menos, 80 g/l a 25 °C y 1 bar,

en un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, o en una mezcla de agua con un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua como medio de polimerización, y una sustitución a continuación del disolvente orgánico por agua. La presente invención hace referencia también a las dispersiones acuosas de polímeros que se obtienen mediante el método conforme a la presente invención, y a su utilización particularmente en la industria farmacéutica y en la cosmética.

Las dispersiones acuosas de polímeros insolubles en agua, se preparan con frecuencia mediante la polimerización en emulsión radical de monómeros etilénicamente insaturados, actualmente de sustancias tensoactivas, como coloides protectores y emulsionantes. La polimerización en emulsión acuosa radical encuentra sus límites cuando los monómeros a polimerizar, además de los monómeros que se utilizan convencionalmente con una solubilidad en agua limitada, comprenden grandes cantidades de monómeros hidrófilos con una solubilidad en agua óptima, por ejemplo, al menos, 80 g/l a 25 °C y 1 bar. En este caso, como reacción concurrente se presenta la homopolimerización de los monómeros con una solubilidad en agua elevada.

Como alternativa, se ofrece la polimerización de esta clase de monómeros o mezclas de monómeros en un disolvente orgánico, que es capaz de disolver completamente los monómeros a polimerizar. Después de la sustitución del disolvente orgánico por agua, se obtiene una dispersión acuosa de dichos polímeros. Las dispersiones acuosas preparadas de esta manera, en comparación con las dispersiones primarias preparadas mediante polimerización en emulsión o en suspensión, también se denominan dispersiones secundarias. Sin embargo, para la estabilización de dispersiones acuosas secundarias, es decir, para la estabilización de las partículas de polímeros en la dispersión secundaria, se requiere que antes o durante la sustitución del disolvente orgánico por agua, se añadan sustancias tensoactivas, particularmente emulsionantes. Sin embargo, la aplicación de esta clase de sustancias tensoactivas no se desea en una pluralidad de áreas de aplicación, por ejemplo, en la industria cosmética y en la farmacéutica.

En repetidas oportunidades, se ha recomendado polivinilpirrolidona para la estabilización de las partículas de polímeros en una polimerización en emulsión o en suspensión de monómeros hidrófugos en un medio polar, por ejemplo, en agua o en mezclas de agua y C₁-C₄-alcohol (observar, por ejemplo, en la revista Korea Polymer Journal 6 (1998), pág. 405 - 413, J. Polymer Sci., parte A: Química de polímeros 34 (1996), pág. 1857 - 1871, y J. Polymer Sci., parte A: Química de polímeros 32 (1994), pág. 1087 - 1100).

La patente US 5,395,904 A describe un método para la preparación de copolímeros homogéneos de vinilpirrolidona y vinilacetato. Dichos copolímeros conforman soluciones acuosas claras y presentan un punto de opacidad elevado.

La patente DE 4139963 A1 describe un método para la preparación de un polvo de dispersión que se puede dispersar nuevamente, de flujo libre, compuesto por un copolímero de vinilpirrolidona y vinilacetato que contiene 15 a 20 % en peso de vinilpirrolidona polimerizada. La mezcla de monómeros se copolimeriza en una solución orgánica. La solución generada de esta manera, después de la adición de un agente tensoactivo, se somete a un reemplazo de disolvente por agua, y la dispersión obtenida de esta manera se seca mediante pulverización o mediante liofilización.

Sin embargo, las propias investigaciones del inventor han demostrado que mediante la adición de polivinilpirrolidona durante o a continuación de la polimerización de monómeros hidrófugos, no se permite la obtención de dispersiones acuosas secundarias estables.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias de polímeros insolubles en agua, que se han preparado mediante la polimerización radical de monómeros M etilénicamente insaturados, de acuerdo con el método definido en la introducción.

De manera sorprendente, se ha descubierto que dicho objeto se puede resolver mediante la adición, aproximadamente al final de la polimerización, de una parte de los monómeros M en forma de una composición de monómeros M', que como monómeros contiene esencialmente sólo monómeros M2.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en un método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias de copolímeros insolubles en agua, que comprenden:

a) polimerización en solución radical de monómeros M etilénicamente insaturados, que comprenden:

- 5 i. 10 a 90 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M, al menos, de un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l a 25 °C y 1 bar, y
- ii. 10 a 90 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M, al menos, de un comonómero M2 hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, no iónico, con una solubilidad en agua de, al menos, 80 g/l a 25 °C y 1 bar,

10 en un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, que conforma una fase homogénea a 25 °C y 1 bar, con 50 partes en peso de agua, en relación con 100 partes en peso de disolvente orgánico, o en una mezcla de agua con el disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, como medio de polimerización, y

b) sustitución del disolvente orgánico por agua,

15 caracterizado porque se añade 0,5 a 20 % en peso de los monómeros M, en relación con la cantidad total de monómeros M a polimerizar, en forma de una composición de monómeros M' que como monómeros contiene más del 90 % en peso de monómeros M2, en el momento en que, al menos, el 80 % de aquella fracción de monómeros M que es diferente a M', ya se encuentra en el recipiente de polimerización bajo las condiciones de polimerización.

20 La presente invención está asociada a una serie de ventajas. Por una parte, las dispersiones acuosas secundarias que se obtienen conforme a la presente invención, son estables también en el caso de un almacenamiento prolongado, es decir, que no presentan o que presentan muy pocos indicios de coagulación y/o sedimentación. Además, no se requiere la aplicación de sustancias tensoactivas, particularmente emulsionantes, para la preparación de las dispersiones acuosas secundarias conformes a la presente invención. Por consiguiente, las dispersiones acuosas de polímeros que se obtienen conforme a la presente invención, resultan apropiadas, en gran parte, para esta clase de aplicaciones en las que interfieren las sustancias tensoactivas utilizadas convencionalmente en una polimerización en emulsión acuosa normal, o que no se desean por otros motivos, como por ejemplo, en las preparaciones cosméticas o farmacéuticas.

25 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención hace referencia a las dispersiones acuosas secundarias que se obtienen mediante el método conforme a la presente invención, y a los polímeros obtenidos a partir de ello mediante el secado. Además, la presente invención hace referencia a la utilización de las dispersiones secundarias que se obtienen de esta manera, y a los polímeros para la preparación de preparados cosméticos o farmacéuticos. Además, la presente invención hace referencia a la utilización del polvo que se obtiene a partir de las dispersiones secundarias, para la preparación de preparados cosméticos o farmacéuticos.

30

Conforme a la presente invención, los monómeros M a polimerizar comprenden, al menos, un monómero M1 hidrófugo, monoetilénicamente insaturado. Esto quiere decir que se utilizan monómeros con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l, particularmente no mayor a 10 g/l, y en especial no mayor a 1 g/l a 25 °C y 1 bar.

35 Los monómeros M1 consisten, al menos, en el 10 % en peso, frecuentemente, al menos, 15 % en peso y particularmente, al menos, 20 % en peso de monómeros M, para garantizar una solubilidad en agua suficiente del polímero obtenido. Su fracción en la cantidad total de monómeros M, no excede el 90 % en peso, frecuentemente 80 % en peso, y particularmente 70 % en peso. En correspondencia, la fracción de monómeros M2 en la cantidad total de monómeros M asciende, al menos, al 10 % en peso, frecuentemente, al menos, 20 % en peso, y particularmente, al menos, 30 % en peso, y no excede el 90 % en peso, frecuentemente el 85 % en peso, y en especial el 80 % en peso. En una forma de ejecución preferida de la presente invención, la fracción de monómeros M1 asciende de 10 a 60 % en peso, particularmente de 15 a 50 % en peso, y en especial de 20 a 40 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M. En correspondencia, en dicha forma de ejecución, la fracción de monómeros M2 en la cantidad total de monómeros M, asciende de 40 a 90 % en peso, particularmente de 50 a 85 % en peso, y en especial de 60 a 80 % en peso.

40

45 Entre los monómeros M1 se consideran el éster de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, cuyo componente de alcohol es un resto de hidrocarburo con, por ejemplo, 1 a 30 átomos de carbono, exceptuando el metilacrilato, además éster de vinilo y éster alílico de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 30 átomos C, olefinas con 2 a 20 átomos C, compuestos vinil aromáticos como estireno y estirenos sustituidos por alquilo, como metilestireno α y terc-butilestireno, además amidas N-sustituidas y amidas N, N-disustituidas de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, cuyos sustituyentes presentan en el nitrógeno 1 a 30 átomos C.

50

En particular, el método conforme a la presente invención resulta apropiado para la polimerización de monómeros M, con lo cual los monómeros M1 comprenden, al menos, un monómero M1a que presenta, al menos, un resto de hidrocarburo con 6 a 30 átomos C, y particularmente con 8 a 24 átomos C. En una forma de ejecución preferida, los monómeros M1a constituyen, al menos, el 50 % en peso de monómeros M1, y particularmente, al menos, el 80 % en peso de monómeros M1. En particular, los monómeros M1a son sólo monómeros M1.

55

Entre los restos de hidrocarburo con 6 a 30, y particularmente 8 a 24 átomos C, se consideran el alquilo lineal o ramificado, que puede presentar uno o dos compuestos dobles, a continuación también alquilo C₆-C₃₀, alqueno C₆-C₃₀, alcadieno C₆-C₃₀, o bien alquilo C₈-C₂₄, alqueno C₈-C₂₄ o alcadieno C₈-C₂₄, por ejemplo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-propilheptilo, laurilo, miristilo, cetilo, estearilo, oleilo y behenilo, además restos cicloalifáticos que presentan eventualmente 1, 2, 3 ó 4 grupos alquilo C₁-C₆, y que en total presentan 6 a 30 y particularmente 8 a 24 átomos C (a continuación cicloalquilo C₆-C₃₀) como ciclohexilo, cicloheptilo, 4-terc-butilo, norbornilo, adamantilo, tricyclo[3.2.1.0] decilo y 3,3,5,5-tetrametilciclohexilo, así como alquilo lineal o ramificado que presenta uno o dos restos cicloalquilo, y que en total presenta 6 a 30 y particularmente 8 a 24 átomos C, por ejemplo, ciclohexilmetilo, cicloheptilmetilo, 2-ciclohexiletilo, bis(ciclohexil)metilo, 2,2-bis(ciclohexil)etilo y 3,3-bis(ciclohexil)butilo.

Entre los monómeros M1a, se consideran ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, particularmente aquellos con 3 a 8 átomos C, y las amidas de esta clase de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, como ácidos acrílicos o ácidos metacrílicos que presentan, al menos, uno de los restos de hidrocarburo mencionados anteriormente, con 6 a 30 y particularmente 8 a 24 átomos C.

Entre los monómeros M1a se consideran también éster de vinilo y éster alílico de ácidos carboxílicos alifáticos con 6 a 31, y particularmente con 9 a 25 átomos C, por ejemplo, hexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo y behenato de vinilo.

Entre los monómeros M1a se consideran además las olefinas con, al menos, 6 átomos C y estireno sustituido por alquilo, por ejemplo, terc-butilestireno.

Entre los monómeros M1a, se prefieren ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, particularmente de ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos C, y las amidas de esta clase de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, particularmente de ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos C, que presentan, al menos, uno de los restos de hidrocarburo mencionados anteriormente, con 6 a 30 y particularmente 8 a 24 átomos C. Se prefieren particularmente los ésteres de ácido acrílico con alcanos C₈-C₂₄ o cicloalcanos C₈-C₂₄, ésteres de ácido metacrílico con alcanos C₈-C₂₄ o cicloalcanos C₈-C₂₄, las N-C₈-C₂₄-alquilamidas y las N-C₈-C₂₄-cicloalquilamidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico, así como N,N-bis-(C₈-C₂₄-Alquil)amidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico. Se prefieren particularmente los ésteres mencionados anteriormente de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcanos C₈-C₂₄, como por ejemplo, n-octil acrilato, 2-etilhexil acrilato, n-decil acrilato, 2-propilheptil acrilato, lauril acrilato, miristil acrilato, cetil acrilato, estearil acrilato, oleil acrilato y behenil acrilato, n-hexil metacrilato, n-octil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, n-decil metacrilato, 2-propilheptil metacrilato, lauril metacrilato, miristil metacrilato, cetil metacrilato, estearil metacrilato, oleil metacrilato y behenil metacrilato. Se prefieren también las N-C₈-C₂₄-alquilamidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico, como por ejemplo, n-octil acrilamida, 2-etilhexil acrilamida, n-decil acrilamida, 2-propilheptil acrilamida, lauril acrilamida, miristil acrilamida, cetil acrilamida, estearil acrilamida, oleil acrilamida y behenil acrilamida, n-hexil metacrilamida, n-octil metacrilamida, 2-etilhexil metacrilamida, n-decil metacrilamida, 2-propilheptil metacrilamida, laurilmetacrilamida, miristil metacrilamida, cetil metacrilamida, estearil metacrilamida, oleil metacrilamida y behenil metacrilamida.

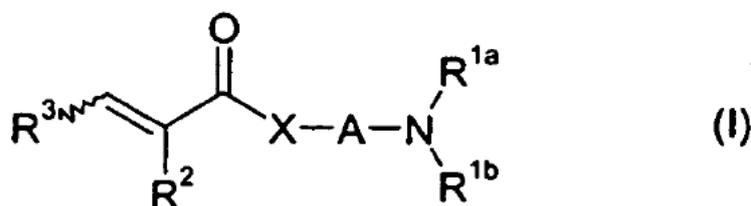
Además, entre los monómeros M1 se consideran los monómeros M1b monoetilénicamente insaturados, con una solubilidad en agua limitada en el rango de > 1 g/l a 30 g/l. Además, se consideran, por ejemplo, los ésteres alquilo C₁-C₄ de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos C, particularmente los ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico, como etilacrilato, n-propil acrilato, isopropil acrilato, n-butil acrilato y terc-butil acrilato, además metil metacrilato, etil metacrilato, n-propil metacrilato, isopropil metacrilato, n-butil metacrilato y terc-butil metacrilato, aunque también ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 4 átomos C como vinilacetato, propionato de vinilo y butirato de vinilo.

En una forma de ejecución particularmente preferida de la presente invención, los monómeros M comprenden de 10 a 60 % en peso, particularmente de 15 a 50 % en peso, y en especial de 20 a 40 % en peso de monómeros M1a, y de 40 a 90 % en peso, particularmente de 50 a 85 % en peso, y de 60 a 80 % en peso de monómeros M2, respectivamente en relación con el peso total de los monómeros M a polimerizar. En otra forma de ejecución también preferida, los monómeros M comprenden de 5 a 50 % en peso, particularmente de 10 a 40 % en peso de monómeros M1a, de 10 a 60 % en peso, particularmente de 10 a 50 % en peso de monómeros M1b, y 20 a 85, particularmente 45 a 80 % en peso de monómeros M2, respectivamente en relación con el peso total de los monómeros M a polimerizar.

Entre los monómeros M2 se consideran esencialmente todos los monómeros no iónicos, monoetilénicamente insaturados, con una solubilidad en agua de, al menos, 80 g/l a 25 °C y 1 bar. Entre ellos se encuentran, por ejemplo:

- hidrox-C₂-C₄-alquilésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, particularmente los hidrox-C₂-C₄-alquilésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico, como 2-hidrox-etil acrilato, 3-hidrox-propil acrilato, 2-hidrox-propil acrilato, 4-hidrox-butil acrilato, 2-hidrox-etil metacrilato, 3-hidrox-propil metacrilato, 2-hidrox-propil metacrilato y 4-hidrox-butil metacrilato;

- N-vinillactamas, particularmente aquellas con 5 a 8 átomos anulares, como N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilmorfolinona y N-vinilcaprolactama;
 - N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6, y particularmente 1 a 4 átomos C, como N-vinilformamida, N-vinilacetamida y N-vinilpropionamida;
- 5 - amidas, hidroxí-C₁-C₄-alquilamidas y C₁-C₄-alquiloxi-C₁-C₄-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, como acrilamida, metacrilamida, N-(metoximetil)(met)acrilamida, N-(etoximetil)(met)acrilamida, N-(2-metoxietil)(met)acrilamida, N-(2-etoxietil)(met)acrilamida y similares;
- monómeros monoetilénicamente insaturados con grupos de poliéter, particularmente con grupos poli-C₂-C₄-alquilenos oxido, y en especial con grupos de óxido de polietileno,
- 10 en donde los grupos de poliéter presentan preferentemente un peso molecular (de número medio) en el rango de 100 a 5000. Entre ellos, se consideran particularmente los éteres vinílicos y alílicos de poli-C₂-C₄-alquilenos glicoles, así como los monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, con poli-C₂-C₄-alquilenos glicoles, particularmente los monoésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico de esta clase de poli-C₂-C₄-alquilenos glicoles.
- 15 - compuestos heteroaromáticos de nitrógeno sustituidos con vinilo, como 2-, 3- y 4-vinilpiridina y N-vinilimidazol;
- monómeros monoetilénicamente insaturados, que contienen grupos de urea, como N-(2-acrilamidoetil)-imidazolina-2-ona y N-(2-metacrilamidoetil)-imidazolina-2-ona;
- ésteres y amidas que presentan grupos aldehídos o grupos cetónicos, de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente, como 3-(acrilamido)-3-metilbutano-2-ona (acrilamida de diacetona), 3-(metacrilamido)-3-metilbutano-2-ona, 2,4-dioxapentilacrilato y 2,4-dioxapentilmetacrilato; y
- 20 - monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo amino primario, secundario o terciario, particularmente monómeros de la fórmula general I



en donde X es oxígeno o un grupo N-R⁴;

- 25 A es alquileno C₂-C₈, por ejemplo, 1,2-etandiilo, 1,2- ó 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo, que también se encuentra interrumpido por 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno no contiguos, como en 3-oxapentan-1,5-diilo,
- R^{1a}, R^{1b} independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₅-C₁₀, fenilo o fenil-C₁-C₄-alquilo, y particularmente ambos significan en conjunto alquilo C₁-C₄;
- 30 R² significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, particularmente hidrógeno o metilo;
- R³ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, particularmente hidrógeno; y
- R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, y particularmente hidrógeno.

Ejemplos para los monómeros de la fórmula I son 2-(N,N-dimetil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dimetil amino)etil metacrilato, 2-(N,N-dimetil amino)etil acrilamida, 3-(N,N-dimetil amino)propil acrilamida, 3-(N,N-dimetil amino)propil metacrilamida y 2-(N,N-dimetil amino)etil metacrilamida.

35

En una forma de ejecución preferida, los monómeros M2 se seleccionan entre las N-vinillactamas mencionadas anteriormente con 5 a 8 átomos anulares, así como las N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6, y particularmente 1 a 4 átomos C. Los monómeros M2 particularmente preferidos son las N-vinillactamas mencionadas anteriormente, y particularmente la N-vinilpirrolidona.

40 Eventualmente, los monómeros M a polimerizar también pueden comprender hasta el 20 % en peso y particularmente hasta el 10 % en peso, por ejemplo, 0,05 a 10 % en peso de monómeros M3, que difieren de los

monómeros M1 y M2. Entre los monómeros M3 se consideran los monómeros M3.s monoetilénicamente insaturados que presentan, al menos, un grupo ácido o, al menos, un grupo aniónico, particularmente monómeros que presentan un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido fosfónico o uno o dos grupos de ácido carboxílico, así como las sales de esta clase de monómeros, particularmente las sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio o potasio, así como las sales de amonio. Entre ellos figuran ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, en particular el ácido vinyl sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico, ácido etano sulfónico 2- acriloxietil y ácido sulfónico etano sulfónico 2- metacriloxietil, ácido 3 aciloxi y 3-metacriloxipropan sulfónico, ácido sulfónico de vinilbenceno y sus sales, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, como el ácido vinyl fosfónico y el dimetil éster del ácido sulfónico de vinilbenceno y sus sales y ácidos α - β monocarboxílicos C₃- C₈ y dicarboxílicos C₄ -C₈, en particular el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. La fracción de monómeros M3.s generalmente no es mayor al 10 % en peso, por ejemplo, 0,05 a 10 % en peso, y particularmente 0,1 a 5 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M. En una forma de ejecución preferida, los monómeros M no comprenden monómeros M3.s o comprenden no más de 0,1 % en peso.

Entre los monómeros M3 se consideran además los monómeros M3.k monoetilénicamente insaturados, que presentan, al menos, un grupo catiónico. Entre los monómeros M3.k se consideran particularmente aquellos que presentan un grupo de amonio cuaternario o un grupo imino cuaternizado. Ejemplos de monómeros con un grupo imino cuaternizado son las sales de N- alquilvinil piridinio y N-alquil-N' vinil imidazolinio, como N-metil-N'-cloruro de vinil imidazolinio o metosulfato, así como también ω - (tri - C₁-C₄ alquilamonio) - C₂-C₄ alquilacrilato, ω - (tri - C₁-C₄ alquilamonio) - C₂-C₄ alquilmetacrilato, ω - (tri - C₁-C₄ alquilamonio) - C₂-C₄ alquilacrilamida y ω - (tri - C₁-C₄ alquilamonio) - C₂-C₄ alquilmetacrilamida, como cloruro de 2- (N,N,N-trimetilamonio) de etilacrilato, cloruro de 2- (N,N,N-trimetilamonio) de etilmetacrilato, cloruro de 2- (N,N,N-trimetilamonio) de etilmetacrilamida, cloruro de 3- (N,N,N-trimetilamonio) de propilacrilamida, cloruro de 3- (N,N,N-trimetilamonio) de propilmetacrilamida, cloruro de 2- (N,N,N-trimetilamonio) de etilacrilamida, así como los respectivos metosulfatos y sulfatos.

La fracción de monómeros M3.k en los monómeros M, de manera ventajosa no es mayor al 20 % en peso, por ejemplo, 0,1 a 20 % en peso, particularmente 0,1 a 15 % en peso, y en especial 1 a 10 % en peso. En una forma de ejecución preferida, los monómeros M no comprenden monómeros M3.k o comprenden no más de 0,1 % en peso.

Conforme a la presente invención, los monómeros M2 que contiene la composición de monómeros M', esencialmente en el único componente de monómeros de M', es decir, la fracción de monómeros M2 asciende a más del 90 % en peso, y particularmente a más del 99 % en peso, de todos los monómeros que contiene la composición de monómeros M'. Sin embargo, las cantidades reducidas de otros monómeros no resultan una desventaja. La composición de monómeros M' puede contener el componente de monómeros sin diluir o de forma diluida o disuelta. Los disolventes apropiados son, además del agua, los disolventes orgánicos utilizados para la polimerización, y sus mezclas con agua. Preferentemente, la concentración de monómeros en la composición de monómeros asciende, al menos, al 50 % en peso, particularmente, al menos, al 70 % en peso.

Conforme a la presente invención, los monómeros M2 que contiene la fracción restante de monómeros M, pueden ser diferentes o idénticos a los monómeros M2 que contiene la composición de monómeros M'. Sin embargo, frecuentemente en el caso de los monómeros M2 en la composición de monómeros M', se trata de la misma clase de monómeros que la cantidad restante de monómeros M.

Para el método conforme a la presente invención, resulta ventajoso que los monómeros M2 que contiene la composición de monómeros M', se seleccionen entre las N-vinillactamas mencionadas anteriormente con 5 a 8 átomos anulares, así como las N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6, y particularmente 1 a 4 átomos C. Los monómeros M2 particularmente preferidos son las N-vinillactamas mencionadas anteriormente y particularmente la N-vinilpirrolidona, así como las mezclas de los monómeros M2 mencionados anteriormente con N-vinillactamas y en especial con N-vinilpirrolidona, que en relación con la cantidad total de monómeros M2, contienen hasta el 50 % en peso, por ejemplo, 1 a 50 % en peso, sin embargo, particularmente no más del 30 % en peso, y de manera particularmente preferente no más del 10 % en peso de N-vinilpirrolidona de diferentes monómeros M2. En particular, la N-vinilpirrolidona es el único monómero M'.

La fracción de monómeros M2 adicionada a la composición de monómeros M', asciende generalmente de 1 a 50 % en peso, particularmente de 2 a 30 % en peso, y en especial de 5 a 20 % en peso de la cantidad total de monómeros M2 a polimerizar.

La cantidad de monómeros (monómeros M') introducida en la composición de monómeros M', asciende, al menos, a 0,5 % en peso y no excede el 20% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M a polimerizar. Preferentemente, se encuentra en el rango de 1 a 20 % en peso, particularmente en el rango de 3 a 15 % en peso, y de manera particularmente preferente en el rango de 5 a 13 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M a polimerizar.

La polimerización de los monómeros M se realiza bajo las condiciones convencionales para una polimerización radical en un disolvente orgánico, en la actualidad de compuestos que conforman radicales, los denominados iniciadores. Los iniciadores se utilizan convencionalmente en cantidades de hasta 10 % en peso, preferentemente 0,05 a 15 % en peso, y particularmente 0,2 a 5 % en peso, en relación con los monómeros M +M' a polimerizar. En

el caso de iniciadores compuestos por una pluralidad de componentes (sistemas iniciadores, por ejemplo, los sistemas iniciadores Redox) se hace referencia a las indicaciones de peso anteriormente mencionadas en la suma de los componentes.

5 Iniciadores adecuados son, por ejemplo, los peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, también los peroxodisulfatos, percarbonatos, peroxiéster, peróxido de hidrógeno y compuestos azoicos. Ejemplos de iniciadores son el peróxido de hidrógeno, peroxidicarbonato de dicitlohexil, peróxido diacetilo, di-terc. butil peróxido, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido bis(o-toluilo), peróxido succinílico, peróxido de metiletilcetona, di-terc. butil hidroperóxido, peróxido de acetilacetona, peracetato de butilo, terc. permaleinato de butilo, terc. butilperisobutirato, terc.- butil perpivalato, terc.- butil peroctoato, terc.- butil perneodecanoato, terc.- butil perbenzoato, terc.- butil hidroperóxido, cumolhidroperóxido, terc.- butil perneodecanoato, terc.- amil perpivalato, terc.- butil perpivalato, terc.- butil perbenzoato, terc.- butil peroxi 2-etil hexanoato y di iso propil peroxi dicarbamato; además peroxodisulfato de litio, de sodio, de potasio y de amonio, 2,2' azobis- isobutironitrilo, 2,2' azobis- (2- metilbutironitrilo), 2,2' azobis [2-metil-N-(2-hidroxietyl)]propionamida, 1,1' - azobis (1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(dihidrocloruro de N,N'-dimetileno isobutiro amidina), y 2,2'-azobis dihidrocloruro (2-amidino propano), así como los sistemas de iniciadores redox que se indican a continuación.

Los sistemas iniciadores Redox comprenden, al menos, un compuesto oxidante, generalmente un compuesto de peróxido y, al menos, un compuesto reductor, por ejemplo, un compuesto de azufre reductor, como bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitas, tetratiónatos de metales alcalinos o sus sales de amonio, o un agente reductor orgánico como benzoína, dimetilalanilina, ácido ascórbico, hidroximetansulfínatos, así como aductos de sulfito de hidrógeno en cetonas, como por ejemplo, el aducto de acetona-bisulfito.

En combinación con los iniciadores, así como con los sistemas de iniciadores redox, pueden utilizarse de forma adicional catalizadores de metales de transición, por ejemplo, sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Por ejemplo, son sales adecuadas el sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) o el cloruro de cobre (I). Con respecto a los monómeros, la sal del metal de transición que actúa como reductor se utiliza en una concentración de 0,1ppm a 1000 ppm. De este modo, pueden utilizarse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), como por ejemplo, de 0,5 a 30 % de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

Los iniciadores preferidos son los peróxidos orgánicos y los hidroperóxidos, así como los iniciadores Redox que comprenden uno de los peróxidos o hidroperóxidos orgánicos anteriormente mencionados.

Eventualmente, se puede requerir el control del peso molecular de los polímeros a preparar. Además, en general la polimerización de monómeros M actualmente se realiza mediante agentes reguladores. Entre los agentes reguladores se consideran, por ejemplo, los compuestos que contienen grupos SH orgánicos, particularmente compuestos que contienen grupos SH solubles en agua, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido 3-mercaptopropiónico, cisteína y N-acetilcisteína. Los reguladores de la polimerización se utilizan, si se desea, en general en cantidades de 0,05 a 2 % en peso, particularmente de 0,1 a 1 % en peso, en relación con los monómeros M.

Conforme a la presente invención, la polimerización de los monómeros M se realiza en un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, o en una mezcla que comprende, al menos, un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, y agua. En dichas mezclas, la fracción de agua asciende preferentemente a no más del 50 % en peso, por ejemplo, 1 a 50 % en peso, particularmente no más del 40% en peso, por ejemplo, de 2 a 40 % en peso, de manera particularmente preferente no más del 30 % en peso, por ejemplo, de 5 a 30 % en peso, en relación con la cantidad total de agua más el disolvente orgánico.

En este caso y a continuación, como disolventes que se pueden mezclar con agua, se indican aquellos disolventes orgánicos que conforman una fase homogénea a 25 °C y 1 bar, con 50 partes en peso de agua, en relación con 100 partes en peso de disolvente orgánico. Entre ellos figuran, preferentemente, disolventes próticos como alcoholes C₁-C₄, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, éteres cíclicos como tetrahidrofurano y dioxano, cetonas como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona, glicoles y glicol éteres como etilenglicol, propilenglicol, etilenglicol monometil éter, dietilenglicol, trietilenglicol, dietilenglicol monometil éter y trietilenglicol monometil éter. Los disolventes orgánicos preferidos son los alcoholes C₁-C₄. En particular, el método conforme a la presente invención se ejecuta en un alcohol C₁-C₄ o en una mezcla de un alcohol C₁-C₄ con agua, en las proporciones mencionadas anteriormente.

Conforme a la presente invención, aproximadamente al final de la polimerización se adiciona la composición de monómeros M'. Esto significa que la adición de la composición de monómeros M' generalmente se realiza en el momento en que, al menos, el 80 %, particularmente, al menos, el 90 %, y de manera particularmente preferente, al menos, el 95 % de la fracción de monómeros M que difiere de los monómeros M', es decir, que no pertenece a la composición de monómeros M', ya se encuentra en el recipiente de polimerización bajo las condiciones de polimerización. En un método de adición de monómeros, este es el caso cuando, al menos, el 80 %, preferentemente, al menos, el 90 %, y particularmente, al menos, el 95 % de dicha fracción de monómeros se ha

5 suministrado en el recipiente de polimerización. En particular, la adición de la composición de monómeros M' y su polimerización, se realizan cuando la cantidad total de dicha fracción de monómeros ya se encuentra en el recipiente de polimerización, en el caso de una polimerización de acuerdo con un método de adición de monómeros después de la finalización de la adición de dicha fracción de monómeros. La adición de la composición de monómeros M' se puede realizar en una porción, en una pluralidad de porciones o de manera continua a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado. Preferentemente, la adición de la composición de monómeros M' se realiza a lo largo de un periodo de tiempo desde 10 minutos hasta 1 hora.

10 Durante o a continuación de la adición de la composición de monómeros M', se realiza la polimerización de los monómeros que contiene la composición de monómeros M'. La polimerización de los monómeros M' se inicia mediante un iniciador de polimerización, como anteriormente en la polimerización de los monómeros M. Los iniciadores de polimerización apropiados para la polimerización de los monómeros M', son los iniciadores mencionados anteriormente, y particularmente los iniciadores de la polimerización mencionados como preferidos.

15 Para la polimerización de la fracción de monómeros M que difiere de los monómeros M', se ha probado trabajar de acuerdo con un método de adición de monómeros. Para ello, la mayor parte de los monómeros a polimerizar, preferentemente, al menos, el 70 % en peso, por ejemplo, de 70 a 99 % en peso, y particularmente, al menos, el 80 % en peso, por ejemplo, de 80 a 95 % en peso de los monómeros a polimerizar, se suministran como adición de monómeros en la reacción de polimerización durante su desarrollo. Esencialmente, la adición de monómeros puede contener la cantidad total de los monómeros que difieren de los monómeros M'. Sin embargo, en el recipiente de reacción preferentemente se coloca aproximadamente de 1 a 30 % en peso, y particularmente de 2 a 20 % en peso de los monómeros M a polimerizar. Para iniciar la polimerización, se calienta el recipiente a la temperatura de polimerización, y después comienza con la adición de la cantidad restante de monómeros y la cantidad restante de iniciador de polimerización. La adición de monómeros así como la adición del iniciador de polimerización, generalmente se coordinan entre sí en el tiempo, y se puede realizar por porciones, en intervalos o de manera continua a una velocidad constante o variable. La adición de monómeros se puede realizar ya sea en forma de monómeros puros, así como en una solución de dichos monómeros en el disolvente orgánico, o en una mezcla compuesta por disolvente orgánico y agua. La concentración de monómeros en la adición, se encuentra convencionalmente en el rango de 10 a 70 % en peso, y particularmente en el rango de 30 a 60 % en peso, en relación con la cantidad total de la adición de monómeros.

20 La temperatura de reacción necesaria para la polimerización de los monómeros M, se encuentra convencionalmente en el rango de 20 a 150 °C, y particularmente en el rango de 50 a 110 °C, dependiendo del respectivo sistema iniciador utilizado. La presión de reacción presenta una importancia menor, y se encuentra convencionalmente en el rango de 800 mbar a 1,2 bar. Generalmente, la reacción se realiza ante una presión ambiente o bajo la presión de vapor de la mezcla de reacción que predomina en la polimerización. Preferentemente, la polimerización se realiza en una atmósfera inerte, por ejemplo, con argón o una corriente de nitrógeno.

25 El iniciador que inicia la polimerización se puede colocar en el recipiente de polimerización, y se adiciona preferentemente, al menos, de manera parcial durante el desarrollo de la polimerización. La adición del iniciador de la polimerización se puede realizar por porciones, en intervalos o de manera continua a una velocidad constante o variable. Preferentemente, la adición del iniciador de polimerización se realiza como una solución en el disolvente orgánico, o en una mezcla del disolvente orgánico con agua. Durante la polimerización se utiliza convencionalmente disolvente o bien, disolvente/agua en una cantidad cuya concentración de monómeros o bien, de monómeros más polímeros en el recipiente de polimerización, se encuentra en el rango de 10 a 70 % en peso, y particularmente de 30 a 60 % en peso, en relación con la cantidad total de polímeros, monómeros, disolvente orgánico y eventualmente agua.

30 Para garantizar una polimerización de los monómeros M', se seleccionan las condiciones de polimerización naturalmente, de manera tal que en el momento de la adición de la composición de monómeros M' aún exista iniciador de polimerización sin utilizar en el recipiente de polimerización, o se adiciona la cantidad necesaria de iniciador de polimerización con los monómeros M'. Preferentemente, se procede de manera que la mayor parte del iniciador de la polimerización se suministra de manera ventajosa en el recipiente de polimerización, al menos, el 80 % y particularmente, al menos, el 90 %, a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado bajo las condiciones de polimerización. En particular, la velocidad de adición se selecciona de manera que en el momento de la adición de los monómeros M', del 1 al 50 %, particularmente del 2 al 30 % de la cantidad total de iniciador de polimerización aún no se encuentra en el recipiente de polimerización. En particular, se procede de manera que la finalización de la adición del iniciador no se realice antes de la finalización de la adición de la composición de monómeros M'.

35 Eventualmente, después de la polimerización de los monómeros M' se puede realizar una polimerización posterior, es decir, que las condiciones de polimerización se mantienen durante cierto tiempo después de finalizada la adición de los monómeros M', por ejemplo, por un periodo de tiempo de 10 minutos hasta 5 horas.

Después del proceso de polimerización, se puede realizar además una desodorización química o física. Sin embargo, generalmente se renuncia a una desodorización, dado que cuando se elimina el disolvente, se eliminan también la mayor parte de monómero no polimerizados y otras impurezas volátiles.

De esta manera, se obtiene una mezcla de polimerización que contiene disolvente. Conforme a la presente invención, después se realiza la eliminación del disolvente orgánico, y el reemplazo del disolvente mediante agua. El reemplazo del disolvente orgánico mediante agua se puede realizar de acuerdo con los métodos convencionales para ello, por ejemplo, en tanto que el disolvente orgánico se elimina mediante métodos de destilación, y se reemplaza mediante agua de manera sucesiva o de manera continua. De esta manera, se obtienen las dispersiones acuosas secundarias conformes a la presente invención, de polímeros insolubles en agua preparados de acuerdo con dicho método.

Las dispersiones acuosas secundarias que se obtienen mediante el método conforme a la presente invención, se caracterizan por su estabilidad elevada en relación con la sedimentación y la coagulación, también después de un almacenamiento prolongado, por ejemplo, después de un almacenamiento de cuatro a seis semanas a una temperatura elevada. Por consiguiente, también son objeto de la presente invención.

Las dispersiones acuosas secundarias contienen convencionalmente el copolímero que se obtiene mediante el método conforme a la presente invención, en una cantidad de 5 a 60 % en peso, particularmente en una cantidad de 10 a 30 % en peso.

El valor K (de acuerdo con Fikentscher - Química de celulosa 1932, tomo 13, pág. 58-64 y pág. 71-74) de los copolímeros que se obtienen conforme a la presente invención, se encuentra convencionalmente en el rango de 20 a 100, y particularmente en el rango de 20 a 80 (determinado como solución en etanol o isopropanol a 25 °C, en una concentración que depende del valor K, en el rango de 0,1 a 5 % en peso).

Debido a la estabilidad mejorada en relación con la sedimentación y la coagulación, durante la preparación de la dispersión acuosa de polímeros, no resulta necesario adicionar compuestos tensoactivos como emulsionantes o coloides protectores. Por lo tanto, en una forma de ejecución preferida de la presente invención, no se adicionan compuestos tensoactivos o se adiciona menos del 0,5 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M.

Debido a la estabilidad mejorada en relación con la sedimentación y la coagulación, las dispersiones acuosas secundarias conformes a la presente invención se pueden convertir fácilmente en un polvo. Por consiguiente, también son objeto de la presente invención los polvos de polímeros que se pueden obtener mediante el secado de las dispersiones acuosas secundarias conformes a la presente invención, es decir, mediante la eliminación del agua y de otros componentes volátiles de las dispersiones secundarias.

Los riesgos de seguridad y los problemas técnicos relacionados naturalmente con el secado de las mezclas de polimerización que contienen disolvente, no se presentan en el secado de la dispersión acuosa secundaria conforme a la presente invención.

El secado de las dispersiones acuosas secundarias se puede realizar de manera convencional, por ejemplo, mediante el secado por pulverización, el secado por liofilización, el secado en lecho fluidizado, secado en un secador de extrusión y el secado de tambor. Eventualmente, durante el secado se adicionan agentes auxiliares para el secado por pulverización en una cantidad reducida, por ejemplo, 0,05 a 2 % en peso, particularmente 0,1 a 1 % en peso, en relación con el polímero a secar, que evitan o reducen la formación de grumos en el polímero. Los agentes auxiliares apropiados para el secado por pulverización, son particularmente los ácidos silícicos, en especial los ácidos silícicos pirógenos, que eventualmente son hidrófugos.

Las dispersiones secundarias que se obtienen conforme a la presente invención, y los polímeros obtenidos en dichas dispersiones, resultan apropiados para una pluralidad de aplicaciones, particularmente para la preparación de preparados farmacéuticos o cosméticos. Esto vale particularmente para los copolímeros de los monómeros M1a con M2, así como eventualmente con M3, que resultan apropiados, por ejemplo, para la preparación de emulsiones cosméticas de agua en aceite, como se describe en la patente DE-A 2514100, como agente espesante para líquidos hidrófugos, como se describe en la patente DE 10108387, así como para la preparación de formas farmacéuticas, como se describe en las patentes EP-A 953358 o WO 99/27916.

Los siguientes ejemplos explican la presente invención, sin embargo, no limitan el alcance de dicha invención.

Ejemplo 1: Preparación de una dispersión acuosa secundaria mediante la polimerización de N-vinilpirrolidona con estearil metacrilato en la proporción en peso 7:3 en n-propanol.

En un recipiente de polimerización se han colocado 17 g de estearil metacrilato, 39 g de N-vinilpirrolidona en 100 g de n-propanol, y se han calentado bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura interna de 77 °C. Después se ha adicionado mediante agitación y manteniendo la temperatura, la adición 1 a lo largo de las 5,5 horas, y la adición 2 a lo largo de las 6,5 horas. Después de finalizar la adición 1, se ha comenzado con la adición 3 a lo largo de 30 minutos. Después de finalizar la adición 2, se ha mantenido la temperatura otros 120 minutos adicionales. Después se ha comenzado, junto con la adición de agua, la separación mediante destilación de una mezcla compuesta por agua y n-propanol, hasta que el contenido de n-propanol se redujo a < 1 % en peso. De esta manera, se ha obtenido una dispersión acuosa secundaria con un contenido sólido del 21 % en peso, que después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, tampoco ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación. El

valor K del polímero (de acuerdo con Fikentscher mencionado anteriormente, medido como una solución en etanol del 1 % a 25 °C) ha ascendido a 45.

Adición 1: 195 g de vinilpirrolidona, 103 g de estearil metacrilato, 240 g de n-propanol.

Adición 2:

5 2,25 g de terc.-butil peroxipivalato

57 g de n-propanol

Adición 3:

46 g de N-vinilpirrolidona

10 g de n-propanol

10 **Ejemplo 2:** Preparación de una dispersión acuosa secundaria mediante la polimerización de N-vinilpirrolidona con estearil metacrilato en la proporción en peso 7:3 en n-propanol.

15 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 1, en donde resulta diferente que la adición 1 contenía 221 g de N-vinilpirrolidona, 103 g de estearil metacrilato y 240 g de n-propanol, y la adición 3 presentaba la siguiente composición: 20 g de N-vinilpirrolidona y 10 g de n-propanol. De esta manera, se ha obtenido una dispersión acuosa secundaria con un contenido sólido del 16 % en peso, que después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, tampoco ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación. El valor K del polímero (de acuerdo con Fikentscher mencionado anteriormente, medido como una solución en etanol del 1 % a 25 °C) ha ascendido a 45.

Ejemplo comparativo 1

20 De manera análoga a la prescripción para la preparación en el ejemplo 1, se ha preparado una dispersión acuosa secundaria, en donde resulta diferente de la prescripción del ejemplo 1 que no se ha añadido una adición 3, y la adición 1 presentaba la siguiente composición: 241 g de N-vinilpirrolidona, 103 g de estearil metacrilato, y 250 g de n-propanol. La dispersión secundaria obtenida, después de cuatro semanas a 25 °C, ha presentado manifestaciones de sedimentación considerables. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 15 % en peso.

Ejemplo comparativo 2

30 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 1, en donde resulta diferente que la adición 3 contenía 46 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 12. La dispersión acuosa secundaria obtenida ha presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 16 % en peso.

Ejemplo comparativo 3

35 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 1, en donde resulta diferente que la adición 3 contenía 46 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 17. La dispersión acuosa secundaria obtenida ha presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 44. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 16 % en peso.

Ejemplos comparativos 4 a 5

40 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 2, con las siguientes medidas:

- En el ejemplo comparativo 4, la adición 3 contenía 20 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 12.

- En el ejemplo comparativo 5, la adición 3 contenía 20 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 17.

45 Todas las dispersiones acuosas secundarias obtenidas han presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 16 % en peso.

Ejemplo 3: Preparación de una dispersión acuosa secundaria mediante la polimerización de N-vinilpirrolidona con estearil metacrilato en la proporción en peso 7:3 en n-propanol/agua (8:2 v/v).

En un recipiente de polimerización se han colocado 5 g de N-vinilpirrolidona en una mezcla compuesta por 70 g de n-propanol y 30 g de agua, y se han calentado bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura interna de 77 °C. Después se ha adicionado mediante agitación y manteniendo la temperatura, la adición 1 a lo largo de 5,5 horas, y la adición 2 a lo largo de 6,5 horas. Después de finalizar la adición 1, se ha comenzado con la adición 3 a lo largo de 30 minutos. Después de finalizar la adición 2, se ha mantenido la temperatura otros 120 minutos adicionales. Después se ha comenzado, junto con la adición de agua, la separación mediante destilación de una mezcla compuesta por agua y n-propanol, hasta que el contenido de n-propanol se redujo a < 1 % en peso. De esta manera, se ha obtenido una dispersión acuosa secundaria con un contenido sólido del 16 % en peso, que después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, tampoco ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación. El valor K del polímero (de acuerdo con Fikentscher mencionado anteriormente, medido como una solución en etanol del 1 % a 25 °C) ha ascendido a 44.

Adición 1: 229 g de vinilpirrolidona, 120 g de estearil metacrilato, 200 g de n-propanol, 42 g de agua.

Adición 2:

2,85 g de terc.-butil peroxipivalato

15 46 g de n-propanol

Adición 3:

46 g de N-vinilpirrolidona

8 g de agua

Ejemplo 4

20 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 3, en donde resulta diferente que la adición 1 contenía 255 g de N-vinilpirrolidona, 120 g de estearil metacrilato, 200 g de n-propanol y 42 g de agua, y la adición 3 presentaba la siguiente composición: 20 g de N-vinilpirrolidona y 8 g de agua. De esta manera, se ha obtenido una dispersión acuosa secundaria con un contenido sólido del 18 % en peso, que después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, tampoco ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación.

Ejemplo comparativo 6

30 De manera análoga a la prescripción para la preparación en el ejemplo 3, se ha preparado una dispersión acuosa secundaria, en donde resulta diferente de la prescripción del ejemplo 3 que no se ha añadido una adición 3, y que la adición 1 contenía 275 g de N-vinilpirrolidona, 120 g de estearil metacrilato, 200 g de n-propanol y 50 g de agua. La dispersión secundaria obtenida, después de cuatro semanas a 25 °C, ha presentado manifestaciones de sedimentación considerables. El valor K del polímero ha ascendido a 44. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 14 % en peso.

Ejemplo comparativo 7

35 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 3, en donde resulta diferente que la adición 3 contenía 46 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 12. La dispersión acuosa secundaria obtenida ha presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 44. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 15 % en peso.

Ejemplo comparativo 8

40 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 3, en donde resulta diferente que la adición 3 contenía 46 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 17. La dispersión acuosa secundaria obtenida ha presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 44. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 16 % en peso.

45 Ejemplos comparativos 9 a 10

La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de manera análoga a la especificación del ejemplo 4, con las siguientes medidas:

- En el ejemplo comparativo 9, la adición 3 contenía 20 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 12.

- En el ejemplo comparativo 10, la adición 3 contenía 20 g de polivinilpirrolidona con un valor k de 17.

Todas las dispersiones acuosas secundarias obtenidas han presentado, después de cuatro semanas, indicios notables de sedimentación. El valor K del polímero ha ascendido a 44. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 15 % en peso.

5 **Ejemplo 5:** Preparación de una dispersión acuosa secundaria mediante la polimerización de N-vinilpirrolidona con estearil metacrilato en la proporción en peso 7:3 en n-propanol/agua (6:4 v/v).

10 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de acuerdo con la prescripción del ejemplo 3, en donde el medio de reacción consistía en agua/n-propanol en la proporción en peso 4:6. La dispersión secundaria obtenida, después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, no ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 18 % en peso.

Ejemplos comparativos 11 y 12

15 La preparación de las dispersiones acuosas secundarias se ha realizado de acuerdo con la prescripción de los ejemplos 6 ó 7, en donde el medio de reacción consistía en agua/n-propanol en la proporción en peso 4:6. En todas las dispersiones se ha observado una coagulación considerable, después de 4 semanas a temperatura ambiente. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 16 % en peso.

Ejemplo 6: Preparación de una dispersión acuosa secundaria mediante la polimerización de N-vinilpirrolidona con estearil metacrilato en la proporción en peso 6:4 en n-propanol/agua (8:2 v/v).

20 La preparación de la dispersión acuosa secundaria se ha realizado de acuerdo con la prescripción del ejemplo 3, en donde la proporción en peso de N-vinilpirrolidona en relación con el estearil metacrilato ha sido 6:4, en relación con la cantidad total de N-vinilpirrolidona y estearil metacrilato en el recipiente, adición 1 y adición 3. La dispersión secundaria obtenida, después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, no ha presentado indicios de sedimentación o de coagulación. El valor K del polímero ha ascendido a 45. El contenido de sólido de la dispersión ha ascendido a 15 % en peso.

Secado por pulverización (prescripción general):

25 La dispersión acuosa se ha inyectado a través de una tobera de 1 material, en el flujo de gas (flujo en el mismo sentido) de un secador por pulverización. La temperatura de entrada del gas se encontraba a 180 °C, y la temperatura de salida del gas se encontraba a 90-95 °C. A través de una segunda tobera, se ha suministrado ácido silícico pirógeno (Aerosil 200, Degussa) en una cantidad de 0,2-0,4 % en peso, en relación con la fracción de polímeros de la dispersión.

30 De esta manera, en el caso de la dispersión del ejemplo 1, se ha obtenido un polvo seco de flujo libre en un volumen de producto > 90%.

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de dispersiones acuosas secundarias, de copolímeros insolubles en agua, que comprenden
- a) polimerización en solución radical de monómeros M etilénicamente insaturados, que comprenden
- 5 i. 10 a 90 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M, al menos, de un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l a 25 °C y 1 bar, y
- ii. 10 a 90 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M, al menos, de un comonómero M2 hidrófilo, monoetilénicamente insaturado, no iónico, con una solubilidad en agua de, al menos, 80 g/l a 25 °C y 1 bar,
- 10 en un disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, que conforma una fase homogénea a 25 °C y 1 bar, con 50 partes en peso de agua, en relación con 100 partes en peso de disolvente orgánico, o en una mezcla de agua con el disolvente orgánico que se puede mezclar con agua, como medio de polimerización, y
- b) sustitución del disolvente orgánico por agua,
- caracterizado porque** se añade 0,5 a 20 % en peso de los monómeros M, en relación con la cantidad total de monómeros M a polimerizar, en forma de una composición de monómeros M' que como monómeros contiene más del 90 % en peso de monómeros M2, en el momento en que, al menos, el 80 % de aquella fracción de monómeros M que es diferente a M', ya se encuentra en el recipiente de polimerización bajo las condiciones de polimerización.
- 15
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción adicionada de monómeros M2 en la composición de monómeros M', asciende de 1 a 50 % en peso de la cantidad total de monómeros M2 a polimerizar.
3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los monómeros M' constituyen del 1 al 20 % en peso de la cantidad total de monómeros M a polimerizar.
- 20
4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la polimerización de los monómeros M se realiza de acuerdo con un método de adición de monómeros.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los monómeros M2 que contiene la composición de monómeros M', se seleccionan entre N-vinillactamas con 5 a 8 átomos anulares, y N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6 átomos C.
- 25
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el monómero M2 que contiene la composición de monómeros M' es N-vinilpirrolidona.
7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cantidad total de monómeros M comprende
- 30 - 10 a 60 % en peso de monómeros M1, y
- 40 a 90 % en peso de monómeros M2.
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los monómeros M1 comprenden, al menos, el 90 % en peso de, al menos, un monómero M1a con una solubilidad en agua no mayor a 1 g/l a 25 °C y 1 bar.
- 35
9. Método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** los monómeros M1a se seleccionan entre ésteres y amidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que presentan, al menos, un resto de hidrocarburo con 6 a 30 átomos C.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los monómeros M1a se seleccionan entre ésteres de ácido acrílico con alcoholes C₈-C₂₄ o cicloalcoholes C₈-C₂₄, ésteres de ácido metacrílico con alcoholes C₈-C₂₄ o cicloalcoholes C₈-C₂₄, las N-C₈-C₂₄-alquilamidas y las N-C₈-C₂₄-cicloalquilamidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico, así como N,N-bis-(C₈-C₂₄-alquil)amidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico.
- 40
11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los monómeros M, en relación con su peso total, no comprenden o comprenden menos del 0,1 % en peso de monómeros que presentan grupos iónicos o ionizables.
- 45
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** durante la preparación de la dispersión acuosa de polímeros, no se adicionan compuestos tensoactivos o se adiciona menos del 0,5 % en peso en relación con el peso total de monómeros M.
13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la polimerización se realiza en un alcohol C₁-C₄ o en una mezcla de un alcohol C₁-C₄ con agua.

14. Dispersión acuosa secundaria de polímeros insolubles en agua, que se obtiene mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
15. Polvo de polímeros, que se obtiene mediante el secado de una dispersión acuosa secundaria de polímeros insolubles en agua, de acuerdo con la reivindicación 14.
- 5 16. Utilización de una dispersión acuosa de polímeros de acuerdo con la reivindicación 14 o de un polvo de polímeros preparado a partir de dicha dispersión, en preparaciones cosméticas o farmacéuticas.