

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 176**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09796709 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2384341**

54 Título: **Copolímeros de estilismo, composiciones de estilismo y un procedimiento para elaborarlos**

30 Prioridad:

05.01.2009 EP 09150073

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

19.02.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MERTOGLU, MURAT;
RUDECK, JANA;
LAUBENDER, MATTHIAS;
MERZ, UTE y
SCHRÖDER, JENS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 176 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 de estilismo, composiciones de estilismo y un procedimiento para elaborarlos

La invención se refiere a un copolímero de estilismo que comprende sílice coloidal, a una composición de estilismo de dicho copolímero, a un procedimiento para elaborarla y a su uso con propósitos de peinado.

5 Se conocen varios copolímeros solubles en agua o dispersables en agua diferentes para ser usados en composiciones de estilismo tales como cremas, lociones corporales, aerosoles para el cabello, geles para el cabello, acondicionadores, champús y vapores de estilismo. Los copolímeros de estilismo, por una parte, han de tener una cierta rigidez a fin de mantener la conformación de la piel o el cabello peinado. Sin embargo, por otra parte, tales
10 polímeros no deben ser demasiado frágiles ya que esto conduciría a un tipo de comportamiento de precipitación del polímero de estilismo cuando la piel o el cabello tratados se secan. Se muestran en la técnica anterior diferentes intentos de adaptar apropiadamente copolímeros o composiciones de estilismo de modo que cumplan los requisitos susodichos.

WO 2005/082 322 A1 proporciona un enfoque que usa al menos dos componentes, uno de los cuales es un
15 copolímero, a saber un terpolímero, que comprende vinilpirrolidona, metacrilamida y vinilimidazol. El otro es un excipiente, un aditivo y/o un ingrediente activo. Uno de tales aditivos es un compuesto de silicio usado en una cantidad de 0,01 a 15% en peso, seleccionándose dicho compuesto de silicio de compuestos de silicio volátiles o no volátiles y solubles o insolubles. Dicho compuesto de silicio puede tener un peso molecular alto y una viscosidad que varía de 1000 a 2 Mio.cSt cuando se mide a 25°C.

20 Compuestos que tienen la conformación de partículas también se pueden usar como aditivos. Dichos compuestos granulares comprenden en particular sílice y sales alcalinas, que preferiblemente están dispersadas en un disolvente y precipitan en forma sólida una vez que el disolvente se evapora. Se obtiene una dispersión estable de dichos aditivos complementándolos con un límite de flujo en la mezcla de reacción que va a prepararse.

Además, los ejemplos de WO 2005/082 322 A1 reflejan el uso concomitante de un copolímero, p. ej. Luviset® Clear,
25 y otro compuesto a fin de obtener geles líquidos, geles de pulverización, espumas variables o aerosoles para el cabello.

Esto significa que se requieren sustancias adicionales como aditivos para el ajuste fino de las propiedades
30 fisicoquímicas del copolímero usado. Estas sustancias adicionales ni están físicamente unidas ni están químicamente conectadas al copolímero. Solamente están finamente dispersadas, es decir tienen que estar mezcladas apropiadamente con el copolímero a fin de proporcionar una dispersión más o menos homogénea y estable. Esto es laborioso, requiere mucho tiempo y es costoso. La separación se puede producir en cualquier momento, por ejemplo debido a cambios de temperatura que darán copolímeros que tienen propiedades que se alternan, por ejemplo, con la temperatura, ya que las sustancias adicionales no siempre están a la misma distancia del copolímero, inhibiendo así cualquier interacción constante o apropiada con el copolímero. Sin embargo, un
35 tocado muy estable o un buen tratamiento de la piel requiere una composición que comprende un copolímero que muestra propiedades que no varían con las condiciones climáticas. Esto no se puede conseguir fácilmente con tal tipo de copolímeros.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es vencer las desventajas susodichas de la técnica anterior y proporcionar un copolímero mejorado así como una composición de peinado más simple que permita al usuario
40 aplicarla fácilmente tanto al cabello como a la piel desnuda, en particular con pelo. Tanto la composición como el copolímero deben potenciar las propiedades de pegajosidad del cabello húmedo pero no deben permanecer pegajosos en el cabello seco. Deben proporcionar la capacidad de mantener el peinado una vez formado y especialmente deben incrementar la retención de los rizos incluso bajo condiciones climáticas duras, lo que contribuye a incrementar las propiedades de fijación y afirmación del cabello. Sin embargo, los copolímeros y las composiciones de la invención también deben ser muy delicados y suaves en su comportamiento a fin de evitar la
45 precipitación desde el tocado formado. Deben soportarse bien por la piel humedecida, especialmente el cuero cabelludo, y ser solubles o dispersables en agua. Dichos copolímeros y composiciones se deben obtener fácilmente con alta calidad, pureza y en cantidades variables mediante un procedimiento de producción económico, siendo dicho procedimiento otro tema de la invención.

Las características principales de la invención se pueden reunir a partir de las reivindicaciones 1, 13, 14 y 26,
50 mientras que las realizaciones adicionales se divulgan en las reivindicaciones 2 a 12 y 15 a 25.

Un copolímero de la invención comprende sílice coloidal y una porción monomérica copolimerizada de al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A y al menos un monómero de silano monoolefínico B, siendo la proporción en peso de dicho monómero B menor de 1% del peso total de la porción monomérica.

Tales copolímeros de la invención incrementan las propiedades fijadoras del cabello. Es decir, que dichos
55 copolímeros permiten que el cabello húmedo peinado mantenga su conformación incluso cuando se seca, según se mide por el efecto de afirmación, la pegajosidad sensorial y la pegajosidad según Kempf. Ni siquiera unas condiciones climáticas extremadamente cambiantes tienden a desarreglar ni a destruir el peinado obtenido por

medio de los polímeros de la invención. En particular, la retención de los rizos y el efecto de afirmación se mantienen durante tiempos bastante prolongados, es decir varios días, dependiendo de las condiciones climáticas. Otra ventaja de dichos copolímeros o composiciones de peinado de la invención es hacer al cabello húmedo más pegajoso haciendo que el peinado sea más estable y preparándose de un modo más rápido. Sin embargo, la combinación de monómero monoolefínico A, monómero de silano monoolefínico B en la concentración dada y la sílice coloidal da un copolímero que sigue siendo soluble o al menos dispersable en agua y por lo tanto puede retirarse fácilmente simplemente lavando el cabello con una solución acuosa detergente suave. Dicha solubilidad o dispersibilidad se conserva incluso cuando el copolímero de la invención se seca.

La presencia de partículas de sílice coloidal en los copolímeros y en las composiciones de peinado de la invención destaca la firmeza sensorial del tocado y conserva la retención de rizos del cabello tratado. Proporciona pegajosidad al cabello húmedo y durante el proceso de secado del mismo, dicha pegajosidad haciendo más fácil el peinado. El aspecto del cabello una vez seco apenas se diferencia del cabello no tratado ya que las propiedades de pegajosidad del copolímero de la composición de peinado de la invención desaparecen una vez se termina el secado del tocado.

Las propiedades ventajosas de los copolímeros de la invención y de las composiciones de peinado correspondientes se pueden obtener si las partículas de sílice coloidal se añaden antes o durante la polimerización del monómero A en presencia del monómero de silano reactivo vinílico B. Se encontró que preparar las partículas de sílice tratadas superficialmente por medio de hacerlas reaccionar con un representante del monómero B y una vez completamente acabada esta reacción hacer reaccionar dichas partículas silanizadas con un monómero monoolefínico soluble en agua A de la invención no da copolímeros que tengan las propiedades de los copolímeros y las composiciones de peinado de la invención. Esto todavía no se comprende apropiadamente pero se puede deber a una diferente cobertura de la partícula de sílice con monómero B cuando se realiza en una etapa separada en comparación con el tratamiento simultáneo o solapado de partículas de sílice con monómero A y monómero B según se divulga para la invención.

La porción monomérica comprende entre 30 y 99,9% p de monómero A, preferiblemente entre 60 y 99,2% p del mismo y en una realización muy preferida entre 80 y 99,1% p. Tal cantidad alta de monómero A conduce a copolímeros de la invención que se pueden obtener fácilmente mediante polimerización radicalica en solución, que es fácil de efectuar y económica. No se requiere una elaboración complicada y el copolímero de la invención obtenido con estas cantidades de monómero A es soluble en agua o al menos dispersable en agua.

Antes de introducir los diferentes compuestos y mezclas de compuestos así como las características que han de entenderse bajo el monómero A, se realizan diversas definiciones.

El término % p o % en peso o porcentaje en peso, según se usa en la descripción y en las reivindicaciones, indica una cantidad en peso de un compuesto o una mezcla en relación con la cantidad en peso total del mismo u otro compuesto o mezcla.

El término alquilo comprende grupos alquilo de cadena simple y ramificados. Grupos alquilo apropiados que tienen cadenas de carbonos cortas son grupos alquilo lineales o ramificados del tipo alquilo C₁-C₈, preferentemente alquilo C₁-C₆, y en una realización aún más preferida alquilo C₁-C₄. Candidatos comprendidos dentro de dicho grupo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo u octilo.

Grupos alquilo adecuados que tienen cadenas más largas comprenden restos alquilo C₈-C₃₀ y alqueno C₈-C₃₀ de naturaleza lineal o ramificada cuyos ejemplos representativos son n-hexil(en)o, n-heptil(en)o, n-octil(en)o, n-nonil(en)o, n-decil(en)o, n-undecil(en)o, n-dodecil(en)o, n-tridecil(en)o, n-tetradecil(en)o, n-pentadecil(en)o, n-hexadecil(en)o, n-heptadecil(en)o, n-octadecil(en)o y n-nonadecil(en)o, donde la expresión (en) es opcional y significa que uno o más dobles enlaces pueden estar situados en cualquier posición de los susodichos restos alquilo de cadena más larga.

Alquilo también significa un esqueleto hidrocarbonado que comprende de 1 a 5 sustituyentes, seleccionándose dichos sustituyentes del grupo de cicloalquilo, arilo, hetarilo, acilo, COOH, carboxilato, amina no sustituida, N-monoalquil(C₁-C₁₆)-amida, N-di-alquil(C₁-C₁₆)-amida, -SO₃H, sulfonato y alquilaminocarbonilo. Dichos sustituyentes pueden estar conectados no solo al esqueleto hidrocarbonado sino que también pueden formar un grupo alquilo como tal.

El término cicloalquilo comprende estructuras anulares hidrocarbonadas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono como por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Los grupos cicloalquilo como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo están libres de sustituyentes, preferiblemente tienen 1, 2 o 3 sustituyentes y en una realización aún más preferida comprenden solo 1 sustituyente conectado al anillo cicloalquilico.

Los grupos alquilo también comprenden anillos heterocicloalquílicos, es decir anillos heterocíclicos con de 4 a 7 átomos de anillo y preferiblemente de 5 a 6 átomos de anillo, siendo 1 o 2 de dichos átomos de anillo diferentes de C y, por ejemplo, se seleccionan del grupo de O, N y/o S. Ejemplos de tales grupos heterocicloalifáticos son pirrolidinilo, piperidinilo, 2,2,6-tetrametilpiperidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, oxazolidinilo, morfolinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, piperacínilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, N-pirrolidonilo, N-caprolactamilo y dioxanilo. Entre estos radicales, se encontró que el N-pirrolidonilo está muy bien adaptado a propósitos cosméticos.

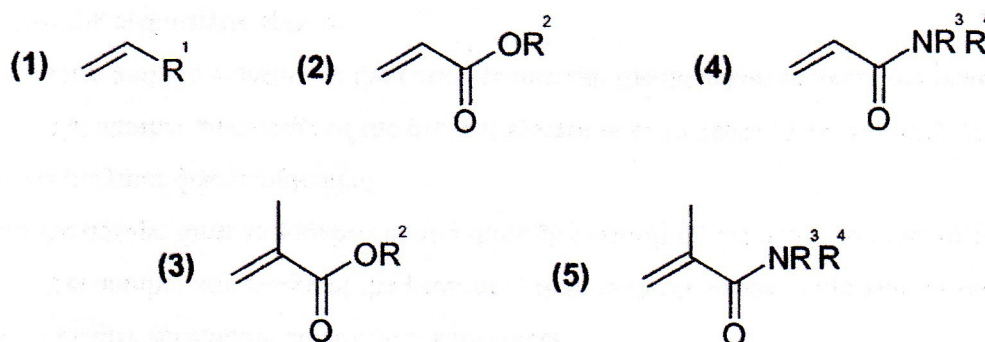
Según se mencionó previamente, el término alquilo también comprende diferentes restos arilo. Dichos restos arilo incluyen restos fenilo, bencilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antracénilo, fenantrenilo o naftacénilo que bien están sustituidos o bien no están sustituidos. Los restos arilo más preferidos son fenilo y naftilo.

Los restos hetarilo que también forman parte del término alquilo comprenden grupos heterocicloaromáticos no sustituidos o sustituidos tales como piridilo, quinolinilo, acridinilo, piridacínilo, pirimidinilo, piracínilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, indolilo, purinilo, indazolilo, benzotriazolilo, 1,2,3-triazolilo y carbazolilo.

Restos hetarilo de la invención muy preferidos son restos imidazolilo ya que por una parte muestran una cierta rigidez y por otra parte no son de un tamaño tan grande que impida la flexibilidad de los copolímeros de la invención.

El monómero monoolefínico soluble en agua A y el monómero de silano monoolefínico B forman juntos la porción monomérica de la invención y sus respectivos valores del porcentaje en peso suman 100. Diferentes tipos de monómeros son adecuados como monómero monoolefínico soluble en agua A, también denominado monómero A según se muestra en la figura 1.

Fig. 1



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{Alquilo}$

Se aprecia que el monómero A ha de seleccionarse del grupo que consiste en un esqueleto vinílico (1), acrílico (2), metacrílico (3), de acrilamida (4) o de metacrilamida (5), siendo $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 hidrógeno o alquilo, donde el alquilo corresponde a los restos previamente mencionados.

Para R^1 , se prefieren mucho lactamas tales como N-pirrolidonilo, N-caprolactamilo, N-piperidonilo, también N-imidazolilo, N-piridinilo y carboxamidilo, ya que los polímeros o copolímeros elaborados a partir de monómeros o mezclas de monómeros que tiene dichos grupos alquilo son fisiológicamente aceptables y no proporcionan sistemas bifásicos al entrar en contacto con agua.

R^2, R^3 y R^4 se seleccionan preferiblemente de H o alquilo que tiene naturaleza alifática a fin de evitar que el copolímero formado sea demasiado rígido y así frágil.

El monómero A de la porción monomérica puede ser una entidad simple. Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados tanto en cuanto a la flexibilidad como a la estabilidad del copolímero de la invención cuando la porción monomérica comprendía entre dos y cinco monómeros A diferentes. Esto da la oportunidad de ajustar la propiedad del copolímero equilibrando entre monómeros A voluminosos y menos voluminosos. De hecho, se obtienen muy buenos resultados cuando la porción monomérica comprende tres monómeros A diferentes, dos de los cuales son voluminosos y uno no es voluminoso.

Se encontró que el monómero o los monómeros A contribuyen a formar un copolímero de la invención estable si dichos monómero o monómeros A consisten en N-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol y un monómero flexible. La N-vinilpirrolidona y el 1-vinilimidazol están presentes en exceso. Tanto la N-vinilpirrolidona como el 1-vinilimidazol tienen una estructura anular voluminosa que sin embargo es polar y de ese modo soluble en agua. Este uso concomitante de 1-vinilimidazol y N-vinil-2-pirrolidona hace que el copolímero de la invención sea tanto suficientemente rígido como soluble o dispersable

en agua. De ese modo, permanecerá en el cabello incluso bajo condiciones climáticas muy desfavorables pero se lavará fácilmente enjuagándolo con agua complementada con detergente.

5 En una realización muy preferida de la invención, el monómero o los monómeros A consisten en N-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol y un monómero flexible, formando juntos la N-vinilpirrolidona y el 1-vinilimidazol entre 75 y 85% en peso y preferiblemente entre 78 y 81% en peso de la porción monomérica. Este alto porcentaje de monómeros voluminosos conduce a una fijación más pronunciada del copolímero de la invención en el cabello pero por otra parte no conduce a un fenómeno de descamación debido a la presencia adicional del monómero más flexible que actúa como una bisagra entre los monómeros más grandes N-vinilpirrolidona y 1-vinilimidazol.

10 De ese modo, la porción monomérica en una realización preferida de la invención también comprende un monómero flexible que se selecciona del grupo que consiste en acrilatos (2), metacrilatos (3), acrilamidas (4) y metacrilamidas (5), con $R^2 = H$, alquilo acíclico lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y $R^3, R^4 = H$, alquilo acíclico lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono. Las estructuras cíclicas o aromáticas no están dentro de los residuos R^1, R^2, R^3, R^4 del monómero flexible.

15 Si el monómero flexible dentro de los monómeros A proporciona una rigidez muy pobre, esto puede deteriorar las propiedades de estabilidad del copolímero de la invención, con tal de que el monómero flexible tenga solo residuos pequeños R^2, R^3 y R^4 como H o metilo. Por lo tanto, es particularmente útil usar entidades pequeñas para el monómero flexible que por otra parte sean estéricamente menos propensas a la rotación del enlace. Un candidato a monómero flexible muy adaptado es la metacrilamida con $R^3, R^4 = H$, o el ácido metacrílico con $R^2 = H$, ya que es una entidad pequeña y la rotación del enlace está restringida debido al grupo metilo en la posición α y la amida o el grupo carboxi. Los mejores resultados se obtienen con metacrilamida con $R^3, R^4 = H$, ya que es una bisagra adecuada para los monómeros voluminosos y por otra parte retiene la rigidez deseada.

20 El monómero A comprende entre 15 y 25% en peso y más preferiblemente entre 19 y 21% en peso del monómero flexible. Esta cantidad es suficiente para hacer al copolímero de la invención suficientemente flexible para evitar la descamación desde el cabello seco sin socavar su capacidad para mantener el peinado.

25 En una realización preferida de la invención, el monómero A tiene una solubilidad en agua de más de 100 g/l. Dicha alta tendencia a solubilizarse en agua hace que los copolímeros de la invención se laven inmediatamente del cabello húmedo o se retiren de la piel humedecida por medio de un detergente suave.

30 Sin embargo, polimerizar los componentes del monómero A de por sí no conduciría a copolímeros suficientemente pegajosos en estado húmedo para conformar y mantener satisfactoriamente un tocado. Dichos copolímeros no son capaces de unirse suficientemente entre sí y formar estructuras entrelazadas responsables del mantenimiento prolongado de un peinado.

35 De ese modo, la invención requiere además monómero B cuya proporción en peso varía de 0,01 a 0,99% del peso total de la porción monomérica, preferiblemente de 0,1 a 0,9% y, en una realización principalmente preferida, de 0,2 a 0,8%. El monómero B sirve como un tipo de cebo para la sílice coloidal, es decir, da una interacción química y física más fuerte entre la sílice coloidal y los monómeros A. Elegir su concentración demasiado pequeña no dará el efecto de cebado deseado, sin embargo, si dicha concentración de monómero B es demasiado alta la cantidad de sílice coloidal y el grado de dilución en la mezcla de reacción durante el proceso de polimerización tienen que ajustarse cuidadosamente y verificarse a fondo. De otro modo, eso significa que si una mezcla de reacción que contiene grandes cantidades de monómero B no se diluye y ajusta apropiadamente, tendrá lugar una reticulación intensiva de los componentes de la invención (monómero A, monómero B, sílice coloidal), dando un copolímero altamente viscoso que no se puede solubilizar o dispersar fácilmente en disolventes acuosos y formular en composiciones de peinado.

40 Otra ventaja del monómero B es hacer al copolímero de la invención aún más elástico, lo que es necesario, ya que la sílice coloidal tiene un efecto de refuerzo (cfr. posteriormente) que se ha de compensar. Ni siquiera un tiempo tormentoso que estira y dobla el cabello y de ese modo los copolímeros de la invención puede destruir el tocado debido a la estructura persistente, es decir no fracturada, de los copolímeros de la invención.

45 Dicho monómero B es un buen cebo cuando es un monómero de silano reactivo vinílico. Reactivo significa que el monómero B se ha de polimerizar mediante polimerización radical. El término vinílico comprende todas las estructuras que tengan un doble enlace. Se aprecia que dicho monómero B tiene dos sitios de reactividad diferentes, uno de los cuales es el resto vinílico polimerizable radicalmente, siendo el otro un grupo sililo alquilado y/o alcoxilado de forma diferente. De ese modo, la polimerización puede tener lugar de un modo que se forme un copolímero que tiene un esqueleto que está muy ramificado, conduciendo a estructuras que se traban entre sí.

50 El monómero B cebador sirve como una bisagra entre el monómero o los monómeros A y la sílice coloidal. Se dispone para que las partículas de sílice estén a una distancia apropiada del monómero o los monómeros A, es decir, está diseñado de modo que el monómero o los monómeros A, el monómero B y la sílice coloidal formen copolímeros en los que las partículas de sílice están alineadas como en un collar de perlas, estando las partículas de sílice enlazadas tanto covalentemente como por medio de interacción física.

Se requiere que el monómero B tenga la fórmula general $R^5-(CH_2)_n-Si(R^6)_2R^7$ con $R^5 =$ acrililoiloxi-, metacrililoiloxi-, viniloiloxi-, vinil-, $n = 0$ a 10 , $R^6 = -O-(CH_2)_m-CH_3$ con $m = 0$ a 4 , isopropil-, isopropiloiloxi-, terc-butilo, terc-butiloiloxi-, sec-butilo, sec-butiloiloxi- y $R^7 = R^6$, -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, a fin de proporcionar al copolímero de la invención la susodicha estructura similar a un collar. Dicha estructura induce a los copolímeros de la invención a retorcerse, lo que les da una fuerza de fijación entre sí superior en comparación con copolímeros no retorcidos, es decir libres de sílice. Por otro lado, dicha fuerza de fijación superior no reduce la flexibilidad del copolímero.

Se obtuvieron buenos resultados con $R^5 =$ acrililoiloxi-, metacrililoiloxi-, viniloiloxi- y vinil-. Dichas entidades se pueden hacer reaccionar fácilmente mediante polimerización radicalica con los susodichos monómeros, ya que tienen un tamaño bastante pequeño lo que contribuye a la formación rápida y económica del copolímero. Están conectados a un enlazador que consiste en de 0 a 10 grupos metileno $((CH_2)_n$ con $n = 0$ a 10). Si n supera 10 , las partículas de sílice interactúan con grupos sililo del monómero B, que están situados bastante lejos del esqueleto del copolímero, lo que hace que las partículas de sílice se muevan libremente. Si es así, pueden evitar encontrarse entre sí y la fricción entre diferentes hebras de los copolímeros así formados se reduce, conduciendo a una fuerza de fijación inferior no deseada de dichos copolímeros.

Los grupos sililo del monómero B están conectados a la posición terminal del enlazador y R^6 y R^7 comprenden diferentes residuos alcoxi seleccionados del grupo de metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, isopropil-, isopropiloiloxi-, terc-butil-, terc-butiloiloxi-, sec-butil-, sec-butiloiloxi-, así como hidrógeno, metilo o etilo. Dichos residuos R^6 y R^7 se hidrolizan parcialmente durante el proceso de copolimerización y contribuyen a realizar un equilibrio de las partes hidrófoba e hidrófila del copolímero de la invención, dándole de ese modo una capacidad apropiada para conectarse al cabello cargado negativamente y al mismo tiempo enjuagarse con agua que contiene detergente.

Un candidato preferible del monómero B comprende R^6 que se ha de seleccionar de los susodichos grupos alcoxi y R^7 es H, metilo o etilo. Esto es para diferenciar la reactividad entre los restos conectados al átomo de Si que tiene un impacto sobre la conexión química y física de las partículas de sílice a él. Especialmente, esto influye en la cantidad de partículas de sílice unidas a la porción monomérica, y en particular unidas al monómero B durante la copolimerización y de ese modo en la fuerza de fijación de los copolímeros formados. Elegir R^6 y R^7 para que sean entidades idénticas no puede dar diferenciación de reactividad con dos excepciones.

Una es proporcionar como monómero B (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) que tiene la estructura $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, esto es un monómero que comprende tres grupos metoxi como su resto sililo. Se encontró que los copolímeros de la invención obtenidos con (MEMO) como monómero B se unen a una cantidad adecuada de sílice coloidal y así retienen una fuerza de fijación interpolimérica apropiada independientemente de que los tres residuos R^6 y R^7 sean metoxi.

El segundo candidato a monómero B que proporciona resultados comparables es el viniltrimetoxisilano (VTMOS) que tiene la estructura $H_2C=CH-Si(OCH_3)_3$, que también comprende tres grupos metoxi en su resto sililo.

En una realización de la invención, el monómero B es una mezcla de (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y viniltrimetoxisilano (VTMOS). La relación en peso de (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y viniltrimetoxisilano (VTMOS) en dicha mezcla varía de 1 a 9 a 9 a 1 .

En otra realización importante de la invención, la porción monomérica copolimerizada comprende además un monómero olefínico C. Dicho monómero olefínico C tiene una solubilidad en agua de 100 g/l o menos. No es obligatorio que todos los copolímeros de la invención comprendan monómero C, pero está muy recomendado para la mayoría de ellos. En particular, se requiere si el monómero A tiene una solubilidad en agua de más de 100 g/l.

En la realización divulgada en el último párrafo, el monómero A, el monómero B y el monómero C forman juntos la porción monomérica, es decir sus valores de porcentaje respectivos suman 100% .

El monómero C se selecciona del grupo de monómeros que tienen una solubilidad en agua de 100 g/l o menos. El monómero C no comprende necesariamente solo un monómero. En una realización particular, contiene diferentes monómeros del tipo C, es decir monómeros que tienen una solubilidad en agua de 100 g/l o menos.

Otro compuesto sustancial para obtener la realización de la invención es la sílice coloidal. Por 100 partes en peso de porción monomérica, el copolímero de la invención comprende entre $0,01$ y 50 partes en peso, preferiblemente entre $0,1$ y 30 partes en peso, y en una realización aún más preferida entre $0,2$ y 20 partes en peso de dicha sílice coloidal.

Los copolímeros de la invención que comprenden sílice coloidal son muy elásticos y no se descomponen o se rompen si el cabello tratado se dobla o retuerce a fondo. Esto no solo se debe al esqueleto de la porción monomérica sino que también resulta de la cantidad de partículas de sílice coloidal presentes. Estas partículas se unen al menos parcialmente al copolímero en estado naciente, esto es durante el proceso de polimerización, y conducen a fibras de copolímero de la invención entremezcladas que tienen la estructura similar a un collar de perlas ya mencionada. Dichas partículas de sílice están en parte enlazadas covalentemente a la porción monomérica polimerizada e interactúan parcialmente por medio de enlace de hidrógeno u otra interacción física atractiva.

Esto conduce a que los copolímeros de la invención se retiren fácilmente de un receptáculo, por ejemplo un vaso de precipitados, un reactor o un matraz, en forma de fibras largas y delgadas por medio de una espátula o una varilla de vidrio, lo que sin embargo no es posible con copolímeros obtenidos solamente a partir de la porción monomérica.

5 De ese modo, la sílice coloidal confiere al copolímero de la invención no solo un aspecto flexible sino también rígido, es decir que dicho copolímero tiene una considerable fuerza de fijación inter- o intramolecular. Dicha fuerza de fijación se determina por medio de la susodicha prueba de la espátula. Las fibras largas tienen una alta fuerza de fijación mientras que se considera que las más cortas tienen una fuerza de fijación pequeña o nula. Los copolímeros con una fuerza de fijación alta mantienen su conformación de fibras largas incluso bajo condiciones climáticas rigurosas. Dicha fuerza de fijación se conserva en las composiciones de peinado que comprenden dicho copolímero y se cuantifica mediante el efecto de afirmación explicado posteriormente. Un gran efecto de afirmación como el obtenido para las composiciones de peinado de la invención es un requisito previo para mantener un tocado una vez formado.

Por 100 partes en peso de porción monomérica se usan hasta 50 partes en peso de sílice coloidal. Cantidades superiores dan como resultado que el copolímero de la invención se desintegre en el cabello una vez formado, observado como descamación de partículas blancas desde el peinado.

15 Altas cantidades en peso de partículas de sílice coloidal de entre 30 y 50 partes en peso solo se pueden usar si el tamaño de partícula es muy pequeño, es decir varía de 5 a 15 nm de tamaño de partícula medio, y está bien distribuido como en soluciones de sílice coloidal. Sin embargo, se debe tener cuidado en cuanto al período de conservación y la estabilidad de soluciones de sílice coloidal que tienen tales partículas pequeñas. Tienen a agregarse, lo que conduce a partículas mayores y así a una caída de partículas desde el cabello secado.

20 Para cantidades en peso de sílice coloidal de hasta 30 partes en peso por 100 partes en peso de la porción monomérica, han de usarse partículas mayores que varían de 5 nm a 75 nm de tamaño de partícula medio sin observar una precipitación de partículas desde el cabello peinado.

En una realización muy preferida de la invención el copolímero comprende por 100 partes en peso de la porción monomérica entre 0,2 y 20 partes en peso de sílice coloidal. Sin embargo, dicha cantidad de sílice proporciona el efecto de estilismo deseado del copolímero sintetizado de ese modo y se puede manejar fácilmente en el procedimiento de copolimerización. Con cantidades mayores, la mezclado y la agitación requieren medios de agitación más potentes lo que hace más costosa la producción de los copolímeros de la invención.

También se consigue un procesamiento más fácil usando por 100 partes en peso de porción monomérica entre 0,2 y 20 partes en peso de sílice coloidal, teniendo dicha sílice un tamaño de partícula medio de 15 a 55 nm, ya que las partículas más pequeñas requieren menos energía para mezclarse durante el procedimiento de polimerización.

35 La cantidad más baja de sílice coloidal usada influirá en la fuerza de fijación del copolímero formado y de ese modo se correlaciona directamente con el comportamiento de estilismo del copolímero o la composición de peinado. Si se desean copolímeros o composiciones de peinado con un comportamiento de estilismo intensivo, lo que es el caso para geles de estilismo o aerosoles para el cabello, preferentemente por 100 partes en peso de porción monomérica se usan al menos 0,2 partes en peso de sílice coloidal para el copolímero que va a sintetizarse. Sin embargo, para acondicionadores para el cabello o champús, se requiere un comportamiento de estilismo inferior que ya va a conseguirse con cantidades inferiores de sílice coloidal que constituyen al menos 0,01 o 0,1 partes en peso de sílice coloidal por 100 partes en peso de porción monomérica.

40 Se detectó además que las partículas de sílice coloidal que tenían una superficie específica que variaba de 50 a 500 m²/g, más preferiblemente de 100 a 350 m²/g, aún más preferiblemente de 200 m²/g a 300 m²/g y lo más preferiblemente que era de 200 m²/g, proporcionaban tantos sitios de conexión con la porción monomérica, esto es con el monómero B, que una cierta cantidad de ellas se enlazaba covalentemente a la porción monomérica. Esto se prefiere ya que hace más estable al copolímero de la invención. Las partículas de sílice coloidal que tienen una superficie específica de 500 m²/g deben ser las más apropiadas a este respecto, pero no muestran estabilidad a lo largo de un intervalo de pH tan amplio como las partículas de sílice coloidal que tienen una superficie específica de 350 m²/g, 300 m²/g o de 200 m²/g. De ese modo, el uso de las últimas se prefiere más ya que deja más opciones de procesamiento de la reacción. Son particularmente adecuadas las partículas de sílice coloidal que tienen una superficie específica que varía de 300 m²/g a 200 m²/g ya que reúnen tanto estabilidad al pH de un gran intervalo de pH como muchos sitios de conexión para el monómero B, dando de ese modo un copolímero de la invención que proporciona una buena fuerza de fijación aunque se produzca a diferentes valores de pH.

También se encontró que la sílice coloidal que tenía las superficies específicas susodichas de 200 m²/g y 300 m²/g y en una menor extensión de 350 m²/g mostraba baja tendencia a agregarse, teniendo de ese modo un período de conservación superior ventajoso.

55 La sílice coloidal usada para preparar copolímeros de la invención es un gel o un sol obtenido bien a partir de diferentes formas de sílice sólida o bien a partir de una sílice en solución. Tiene una concentración de materia sólida de 15 a 50% p, preferiblemente de 25 a 40% p y en la realización más preferida de 30 a 40% p basado en la cantidad en peso del gel de sílice o el sol de sílice usado.

Se analizaron diferentes tipos de sílice coloidal en el procedimiento de formación de copolímero tales como sílice coloidal pirolizada, sílice coloidal obtenida mediante técnicas de deposición de vapor química o física y sílice coloidal que está presente en soles de sílice. La última es una sílice coloidal en solución. Se encontró que la sílice coloidal que tenía una estructura morfológica como la encontrada en un sol de sílice, a saber una sílice coloidal producida a partir de ácido silícico molecularmente disuelto, proporcionaba copolímeros de la invención que mostraban una fuerza de fijación incrementada. Esto ha de atribuirse al tamaño pequeño de las partículas en un sol de sílice, a su reparto de partículas muy fino y homogéneo que conduce a que una gran cantidad de partículas se conecte a la porción monomérica y principalmente al hecho de que las partículas de sol una vez generadas a partir de ácido silícico nunca se secan completamente antes de la polimerización, lo que las pasivaría haciéndolas de ese modo menos accesibles a la porción monomérica. Los soles de sílice se manejan fácilmente ya que están en una forma líquida y pueden alimentarse fácilmente como la porción polimérica al recipiente de reacción sin formación de polvo. No se producía la precipitación de dicho tipo de sílice ni siquiera a las temperaturas elevadas del procedimiento de polimerización.

Se puede decir que cuantas más partículas de sílice coloidal sean de tamaño pequeño y estén dispuestas homogéneamente, mayor será la cantidad de sílice coloidal que puede estar en los copolímeros de la invención sin observar un fenómeno de descamación o precipitación en cabello tratado con dicho copolímero o una composición de peinado del mismo. Cantidades superiores de sílice coloidal también mejorarán la fuerza de fijación, esto es, las propiedades de fuerza de los copolímeros de la invención. Todo esto hace que los soles de sílice sean una fuente de sílice de elección para los copolímeros de la invención. Dichos copolímeros y las composiciones de peinado de los mismos potencian particularmente las propiedades de pegajosidad del cabello húmedo pero no son pegajosos en cabello seco. Proporcionan la capacidad de mantener el peinado una vez formado e incrementan las propiedades fijadoras del cabello, especialmente la retención de los rizos.

Las partículas de sílice que tienen un tamaño pequeño tienen la capacidad de conectarse físicamente y/o químicamente a una mayor cantidad de monómeros de la porción monomérica, en particular al monómero B. Es decir, que puede obtenerse una fuerza de fijación igual del copolímero de la invención con una cantidad menor de sílice coloidal que tiene un tamaño de partícula medio pequeño y una superficie específica alta en comparación con sílice coloidal de mayor tamaño de partícula. Esto reduce los costes de producción.

Una sílice coloidal de la invención muy preferida es un sol de sílice que tiene una concentración en peso que varía de 30 a 40% en peso de sílice coloidal, (es decir 100 g de sol contienen de 30 a 40 g de sílice coloidal), un contenido de óxido disódico (Na_2O) que varía de 0,17 a 0,2 g por 100 g de sol y una densidad de 1,205 a 1,295 g/cm^3 . Preferiblemente, también muestra una viscosidad máxima de 5 a 20 mPa s, una superficie específica de 200 m^2/g y un tamaño de partícula medio de 15 nm. Su valor de pH varía de 9 a 9,5 y su estabilidad al almacenamiento es de 18 meses. Se encontró que dicha sílice es muy compatible con los monómeros A, B de la invención y da copolímeros que son tanto muy flexibles como tenaces, esto es tienen una gran fuerza de fijación.

Otro tema importante de la invención se enfoca en la relación en peso entre la sílice coloidal y el monómero B en el copolímero de la invención, esto es en la relación entre el resto que da la fuerza de fijación y la entidad que tienen propiedades similares a un enlazador. Dicha relación en peso entre la sílice coloidal y el monómero B es menor o igual a 4:1, preferiblemente menor o igual a 2:1 y en una realización muy preferida menor, igual o ligeramente superior a 1:1. Las propiedades fijadoras del copolímero de la invención solo se pueden incrementar cuando la sílice coloidal y el monómero B se proporcionan en combinación. Los mejores resultados se obtienen con una relación en peso entre sílice coloidal y monómero B que varía de 0,7:1 a 1,3 a 1. Esto es, con dicha relación la cantidad de sílice coloidal conectada covalentemente a la porción monomérica es la más alta, conduciendo de ese modo a un copolímero muy tenaz y estable.

Los copolímeros de la invención deben su gran comportamiento de estilismo a lo largo de un período de tiempo prolongado a su estabilidad considerable, esto es su unión o conexión tenaz de la porción monomérica y la sílice coloidal. Al menos 10% en peso de dicha sílice coloidal, preferiblemente 50% en peso y más preferiblemente 80% en peso de la misma, está unido covalentemente a al menos un monómero B de la porción monomérica copolimerizada. Esto hace que las fibras de copolímero formadas se peguen o se traben entre sí como ya se explicó y conduce a una estructura fibrosa que no se obtendría sin partículas de sílice. Se puede considerar que dicha estructura fibrosa tiene barbas en forma de partículas de sílice coloidal que se enganchan mecánicamente en los cabellos dando así parte del efecto de estilismo. Sin embargo, como es solo una parte de la sílice coloidal empleada lo que forma un enlace químico con la porción monomérica, las fibras no quedan demasiado entretejidas, de ese modo demasiado largas, y por lo tanto se pueden retirar fácilmente del cabello por medio de una solución detergente suave.

En estudios comparativos las partículas de sílice se trataron con (3-metacrililoixi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y dichas partículas recubiertas con MEMO se sometieron posteriormente a una polimerización radicalica con monómeros A diferentes. Según este procedimiento, se encontró que solo 6% en peso de las partículas recubiertas estaba conectado covalentemente al monómero o los monómeros A polimerizados. No podría mostrarse que dicho copolímero formara fácilmente fibras de la misma longitud y calidad mecánica al desgarrarlo con una varilla de vidrio o una espátula. No todas las muestras presentaban una tendencia a dar fibras, fibras que sin embargo eran más cortas y más lábiles en comparación con los copolímeros de la invención.

Por lo tanto, una característica ventajosa para los copolímeros de la invención es que se sintetizan en una sola reacción según se detalla adicionalmente más adelante. Los copolímeros de la invención muestran una fuerza de fijación considerable cuando se obtienen a partir de un procedimiento en un solo recipiente y al menos 10% en peso de la sílice coloidal usada está enlazado covalentemente a al menos un monómero B de la porción monomérica copolimerizada.

Las partículas de sílice unidas incrementan la fricción entre cadenas de copolímero. Cuanto mayor sea la concentración de sílice en la mezcla de reacción o el disolvente, mayor será el efecto de fricción entre hebras de copolímero individuales formadas y más se adapta el copolímero obtenido a tener un efecto de estilismo, esto es un efecto de afirmación. Dicho copolímero alcanza su estabilidad y comportamiento de estilismo máximos cuando su disolvente se retira totalmente. Dichos copolímeros de la invención muestran una estabilidad suficiente, lo que significa que no se rompen con un doblamiento considerable del cabello.

Diferentes tipos de sílice coloidal se hicieron reaccionar con diferentes compuestos de monómero B según se indicó anteriormente. Copolímeros muy preferidos, esto es un espécimen que incrementa considerablemente las propiedades fijadoras del cabello, se obtienen cuando la sílice coloidal es un sol de sílice y el monómero B es (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y/o viniltrimetoxisilano (VTMOS). Tales copolímeros permiten que el cabello húmedo peinado mantenga su conformación incluso cuando se seca. Tampoco las condiciones climáticas extremadamente cambiantes tienden a desarreglar o incluso destruir el peinado obtenido por medio de los copolímeros de la invención. En particular, el efecto de afirmación, la pegajosidad según Kempf, la pegajosidad sensorial y la retención de los rizos se mantienen durante tiempos bastante prolongados, es decir varios días, dependiendo de las condiciones climáticas. Otra ventaja de dichos copolímeros o composiciones de peinado de la invención es hacer al cabello húmedo más pegajoso, haciendo que el peinado sea más estable y preparándose de un modo más rápido.

Otro tema de la invención para el que se requiere una protección independiente es una composición de peinado que comprende un copolímero que tiene una pegajosidad según Kempf a 20°C y 80% de humedad relativa que varía de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4 y en una realización principalmente preferida de 3 a 4. Dicha composición de peinado es preferentemente un gel para el cabello que comprende entre 75 y 95% en peso de agua desionizada o un aerosol para el cabello. La pegajosidad según Kempf de las composiciones de peinado se determinó usando un gel para el cabello según se divulgó anteriormente. Dicha pegajosidad refleja la capacidad de la composición de peinado liberada de disolvente en exceso para unirse todavía a materia puesta en contacto con ella, por ejemplo a partículas. Esto significa que dicha pegajosidad no es una sensorial percibida al tocar el cabello con los dedos sino que se refiere meramente a la capacidad de la composición para unirse a materia sólida inanimada. Cuanto mayores sean los valores de pegajosidad, más eficazmente la composición de peinado se une, por ejemplo, al cabello, y de ese modo es mejor el efecto de estilismo de dicha composición.

Las composiciones de peinado que comprenden un copolímero de la invención tienen una viscosidad que varía de 24.000 a 45.300 mPa, preferiblemente de 26.900 a 39.100 mPa y en la realización más preferida de 27.300 mPa a 29.050 mPa. Se encontró que las composiciones de peinado que superaban un valor de 45.300 mPa ya no se podrían aplicar y distribuir fácilmente en cabello húmedo. Sin embargo, las composiciones con una viscosidad de menos de 24.000 mPa proporcionaban un fluido muy ligero que tiene tendencia a escurrirse del cabello húmedo.

Se observó que se incorporaba un margen más amplio de sílice coloidal y monómero B en la composición de peinado si se preparaba de modo que su viscosidad variara de 26.900 a 39.100 mPa. Sin embargo, los valores más altos para el efecto de afirmación se obtienen con la composición de peinado que tiene una viscosidad que varía de 27.300 mPa a 29.050 mPa.

Otro aspecto de la invención es una fibra que comprende un copolímero o una mezcla de copolímeros de la invención. Dicha fibra es adecuada para la producción de receptáculos para envasar productos alimenticios o piensos u otros artículos que requieren almacenamiento bajo condiciones secas. Cualquier humedad que alcanzara el envase lo desintegraría antes de atacar al artículo envasado. Los recipientes hechos de dichas fibras de copolímero son biológicamente muy compatibles y no deterioran los productos nutricionales.

La invención también comprende un procedimiento para elaborar el copolímero de la invención. Dicho procedimiento para el que se busca una protección independiente comprende poner agua o una mezcla acuosa en un recipiente, cargar la porción monomérica todavía no polimerizada o una parte alícuota II de la misma y añadir al menos un iniciador para activar la copolimerización. Dicha porción monomérica de la invención o una parte alícuota II de la misma comprende al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A, al menos un monómero de silano monoolefínico B, siendo la porción en peso de dicho monómero B menor de 1% del peso total de la porción monomérica, y poner en contacto dicha porción monomérica con sílice coloidal antes y/o durante la copolimerización.

La porción monomérica comprende tanto monómero A como monómero B. Al entrar en contacto con sílice coloidal ambos compuestos interactúan con dicha sílice coloidal modificando de ese modo sus partículas de un modo que da los copolímeros de la invención. Es decir, la sílice coloidal, el monómero A y el monómero B tienen que estar en contacto durante el procedimiento de polimerización a fin de llegar a copolímeros que tienen la fuerza de fijación

deseada y de ese modo a composiciones de peinado preparadas a partir de los mismos que tienen el efecto de afirmación deseado. En otras palabras, los copolímeros ventajosos de la invención y las composiciones de peinado de los mismos solo se alcanzan si las partículas de sílice coloidal se añaden antes o durante la polimerización en presencia de al menos un monómero de silano reactivo vinílico.

5 La adición de sílice coloidal que se indica en el último párrafo da copolímeros de la invención que cuando son parte de una composición de peinado también conservan considerablemente la retención de los rizos de un peinado. Dicha adición de sílice antes de o durante el procedimiento de polimerización conduce además a copolímeros que, cuando se aplican como una composición de peinado al cabello húmedo, lo hacen más pegajoso incluso durante el proceso de secado del cabello. Esto simplifica mucho el peinado. Por otra parte, cuando se seca completamente el
10 cabello y de ese modo la composición de peinado, la pegajosidad del copolímero desaparece dando de ese modo al cabello un toque sensorial satisfactorio. Usando dicho procedimiento para la producción de copolímero, no se puede observar una descamación de las partículas de sílice o los componentes del copolímero completos desde el copolímero o la composición de peinado.

15 Sin embargo, se obtienen copolímeros que tienen una fuerza de fijación considerablemente reducida según se obtiene por medio de la prueba de la espátula y de ese modo las composiciones de peinado resultantes de los mismos muestran un efecto de afirmación muy reducido, si se añade sílice coloidal a la porción monomérica ya totalmente copolimerizada, como se mostrará posteriormente. Por lo tanto, el procedimiento de copolimerización no debe acabarse de ningún modo antes de poner en contacto la sílice coloidal con la porción monomérica.

20 También se encontró que poner en contacto la sílice coloidal en una primera etapa con la cantidad total de monómero de silano monoolefínico B y una vez acabada esta reacción con la cantidad total de monómero A daba diferentes resultados en comparación con el procedimiento de la invención (cfr. anteriormente). El modo de efectuar tal procedimiento y las cantidades de sílice coloidal así como los monómeros de la porción polimérica usados probablemente tienen que ajustarse de forma diferente para obtener resultados comparables a los del procedimiento de la invención.

25 La parte alícuota I y la parte alícuota II dentro del alcance de la invención significan cada una una cierta parte de la porción monomérica mientras que la porción monomérica comprende monómero A y monómero B según se definen anteriormente. Bajo condiciones particulares que se indican anteriormente, la porción monomérica también comprende el monómero C. La parte alícuota I se pone en el recipiente de reacción, a continuación se trata de un cierto modo, por ejemplo mediante calentamiento, y posteriormente se complementa con la restante porción
30 monomérica denominada parte alícuota II. Es decir, esa parte alícuota I y parte alícuota II juntas dan la porción monomérica. Sin embargo, el reparto del monómero A y el monómero B (y el monómero C si se requiere) en la parte alícuota I no es necesariamente el mismo que en la parte alícuota II. La parte alícuota II se puede enriquecer con el monómero B mientras que la parte alícuota I contiene una cantidad reducida de dicho monómero B o viceversa, a fin de dar una concentración para cada monómero según se requiera para la porción monomérica en total.

35 El procedimiento para elaborar un copolímero de la invención se realiza de modo que la parte alícuota II comprenda entre 5% en peso y 95% en peso de la cantidad en peso total de monómero A presente en la porción monomérica y entre 5% en peso y 95% en peso de la cantidad en peso total de monómero B presente en la porción monomérica. De ese modo, es posible obtener copolímeros de la invención que tienen la fuerza de fijación deseada independientemente de la concentración de monómero respectiva en cada parte alícuota con tal de que ambas
40 partes alícuotas no estén totalmente agotadas de monómero A o de monómero B.

45 En una realización ampliada de la invención, copolímeros que tienen una fuerza de fijación incrementada convertida en un efecto de afirmación incrementado en una composición de peinado se podrían obtener en un procedimiento de la invención en el que la parte alícuota II comprende hasta 95% en peso de monómero B usado en la porción monomérica y hasta 5% en peso de monómero A usado en la porción monomérica. Es decir, incluso una cantidad reducida de monómero A en la parte alícuota II y una gran cantidad de monómero B en dicha parte alícuota II, ambas ya en contacto con sílice coloidal antes de añadir dicha parte alícuota II y dicha sílice a la mezcla acuosa y realizar el procedimiento de copolimerización de la invención, también dan copolímeros de la invención que tienen una fuerza de fijación considerable.

50 El iniciador usado dentro del procedimiento de la invención se selecciona del grupo de peróxidos y/o el grupo de iniciadores azoicos.

Los peróxidos que comprenden peróxidos tanto orgánicos como inorgánicos son peróxido de dibenzoilo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, perpivalato de terc-butilo, 2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, bis-(terc-butilperoxi)ciclohexano, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, peracetato de terc-butilo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de p-
55 mentano, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de hidrógeno, persulfato sódico y mezclas de dichos iniciadores. Dichos iniciadores también se pueden usar en combinación con componentes redox tales como ácido ascórbico. Iniciadores de peróxido particularmente adecuados son perneodecanoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo o 2-etilhexanoato de terc-butilo.

Preferiblemente, los iniciadores de radicales libres son iniciadores azoicos. Iniciadores azoicos adecuados son dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dihidrato de disulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), hidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida], dihidrocloruro de 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxi)etil]-2-imidazolin-2-il}propano}, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano), 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi)etil]-2-hidroxi)etil}propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi)etil}propionamida].

En una realización preferida de la invención, el iniciador añadido es un par de iniciadores que comprenden un iniciador de peróxido y un iniciador azoico. Esto da la oportunidad de efectuar el procedimiento de la invención a diversas temperaturas ya que los peróxidos actúan solo a altas temperaturas como iniciadores mientras que los iniciadores azoicos lo hacen sin embargo a las inferiores.

En una realización muy preferida el iniciador añadido comprende un iniciador de peróxido, un iniciador azoico y disulfito sódico ya que dicho sulfito hace que el peróxido actúe ya como iniciador a temperaturas incluso inferiores a las requeridas para el compuesto azoico. Dicha actividad a temperaturas inferiores se debe a la capacidad de dicho disulfito para reducir los peróxidos y de ese modo generar radicales como productos intermedios. Dicho disulfito sódico también se usa al final del procedimiento de la invención para reducir cualesquiera radicales todavía existentes.

El agua, dentro del procedimiento de la invención, comprende agua corriente así como agua destilada o desionizada. En una realización preferida de la invención el agua usada es agua desionizada obtenida haciendo pasar agua corriente sobre una unidad de resina de intercambio iónico. Esto es conveniente ya que el agua agotada de iones no tendrá ninguna influencia sobre el procedimiento de la invención.

Una mezcla acuosa que se requiere para el procedimiento de la invención es una mezcla de diferentes disolventes que contiene entre otras cosas agua. En una realización preferida, la mezcla acuosa es una mezcla seleccionada del grupo que consiste en agua y disolventes solubles o dispersables en agua que comprenden metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicoles, propilenglicoles, etanodiol y glicerol.

En una realización especial de la invención la mezcla acuosa contiene trazas de agua. Están presentes, por ejemplo, en metanol o etanol. Esto es necesario cuando una gran parte alícuota I de la porción monomérica se pone en la mezcla acuosa a fin de evitar que tenga lugar la hidrólisis incrementada de monómero B antes del procedimiento de copolimerización. Lo mismo se aplica para una parte alícuota I que contiene una gran cantidad de monómeros pertenecientes al grupo del monómero B.

Para ciertos copolímeros de la invención el procedimiento de copolimerización no se puede realizar con toda la porción monomérica en presencia de sílice coloidal (procedimiento discontinuo) ya que bien dicha porción y la sílice coloidal no se disuelven fácilmente o bien el procedimiento de polimerización no empieza o será heterogéneo a pesar de la agitación a fondo o finalmente será demasiado rápido para controlarse. Para resolver esto, el agua o la mezcla acuosa contiene al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A. Esto significa que el monómero A o uno de los monómeros comprendidos dentro del monómero A se ponen en el recipiente de reacción antes de añadir la parte alícuota II de la porción monomérica. Este es un procedimiento semicontinuo de alimentación en el que la parte alícuota II es adecuada para dosificarse continuamente (alimentación) o en diferentes etapas (semicontinuo).

En una realización más especificada, el al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A en el agua o en la mezcla acuosa comprende N-vinilpirrolidona cuya cantidad varía de 12 a 18% en peso y preferiblemente de 14 a 16% en peso de la cantidad total de N-vinilpirrolidona usada. Como la N-vinilpirrolidona constituye la mayor parte de los monómeros dentro del monómero A, es crucial tenerla bien distribuida en el copolímero de la invención a fin de obtener un copolímero de la invención homogéneo de un modo económico. Por esa razón la cantidad indicada se separa de la porción monomérica y se pone en la mezcla acuosa.

En otra realización de la invención, no solo el monómero A o alguno de los miembros del monómero seleccionados del monómero A se ponen en el recipiente. En lugar de agua o la mezcla acuosa que contiene una parte alícuota I de la porción monomérica, se usan para esto dicha parte alícuota I que constituye de 4 a 25% en peso de la cantidad en peso total de la porción monomérica, preferiblemente de 6 a 18% en peso, más preferiblemente de 8 a 14% en peso y en una realización particularmente preferida de 10 a 12% en peso. Este tipo de medida es necesario si se trabaja en soluciones concentradas a fin de resolver las desventajas de la solubilización, del inicio lento de la polimerización o de la polimerización heterogénea o demasiado rápida que incrementarían los costes de procesamiento. Se encontró que poner entre 8 y 14% en peso de la porción monomérica en la mezcla acuosa tanto incrementa la velocidad de copolimerización como reduce la energía requerida por los medios de agitación. Poner la parte alícuota I en la mezcla acuosa también sirve para iniciar el procedimiento de polimerización con una pequeña cantidad, procedimiento que a continuación avanza continuamente. Esto da copolímeros de la invención muy homogéneos de un modo económico.

Una versión ampliada más de la realización de la invención mencionada en el último párrafo proporciona el agua o la mezcla acuosa para que contenga una parte alícuota S, constituyendo dicha parte alícuota S entre 2 y 8% en peso,

preferiblemente 5% en peso de la cantidad en peso total de sol de sílice coloidal usado. Esta medida es importante para llegar a copolímeros de la invención muy homogéneamente formados y entremezclados.

5 Una realización todavía más desarrollada de la invención comprende además de las características mencionadas en los dos últimos párrafos que el agua o la mezcla acuosa contenga una parte alícuota P de un donante de protones, variando dicha parte alícuota P de 2 a 8% en peso, siendo preferiblemente 5% en peso de la cantidad en peso total del donante de protones usado. Dicho donante de protones es preferentemente ácido fosfórico. Al hacer esto, la condensación de la parte alícuota S de la sílice coloidal y de la parte alícuota I del monómero B de la porción monomérica tiene lugar antes de o al comienzo del procedimiento de copolimerización de la parte alícuota I de la porción monomérica conduciendo a copolímeros de la invención crudos reticulados a sílice coloidal. Dichos copolímeros proporcionan un comportamiento de consolidación intensivo en composiciones de peinado aplicadas a cabello húmedo.

15 Una realización aún más elaborada de la invención comprende además de las características de los tres últimos párrafos que el agua o la mezcla acuosa contenga una parte alícuota A, siendo dicha parte alícuota A una parte alícuota de un iniciador azoico y constituyendo dicha parte alícuota A entre 2 y 10% en peso y más preferiblemente entre 5 y 6% en peso de la cantidad en peso total del iniciador azoico usado. Por dichos medios, tanto la condensación del monómero B con la sílice coloidal como la copolimerización de la porción monomérica tienen lugar simultáneamente ya en el agua o en la mezcla acuosa situada en el recipiente y ayudan a iniciar suavemente el procedimiento para elaborar un copolímero de la invención.

20 Otra característica para llegar rápidamente a copolímeros de la invención homogéneos y de ese modo hacer el procedimiento de la invención más directo y más económico es usar al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A en forma diluida. Dicho monómero A es metacrilamida. Dicha metacrilamida se usa como una solución acuosa que tiene una concentración que varía de 10 a 20% en peso y preferiblemente que es de 15% en peso.

25 Sin embargo, no se requiere que el monómero A y el monómero B (y también el monómero C si está presente) se aporten en las mismas cantidades a la parte alícuota I como en la porción monomérica. Por ejemplo, el monómero B o moléculas representativas del mismo son aptos para estar presentes en la parte alícuota I en concentraciones superiores que en la porción monomérica en total.

30 En otra realización de la invención la porción monomérica todavía no polimerizada o una parte alícuota II de la misma comprende un donante de protones. En una realización preferida dicho donante de protones es ácido fosfórico. La presencia de dicho ácido que libera hasta tres protones conduce a que el monómero B se hidrolice más fácilmente hasta un análogo de ácido silícico y dicho ácido silícico en parte se conecta químicamente a sílice coloidal, conduciéndose dicho procedimiento de condensación mediante la formación de agua. Esto conduce a copolímeros de la invención que proporcionan una alta fuerza de fijación según se explica anteriormente. Los donantes de protones que liberan menos protones se prefieren menos.

35 Ha de entenderse que dicho donante de protones y dicho ácido fosfórico son adecuados para ser usados dentro de cada realización del procedimiento de la invención aunque no se divulgue expresamente dentro de cada una de tales realizaciones. Cada realización del procedimiento de la invención ha de interpretarse bien con donante de protones, preferiblemente con ácido fosfórico, o bien sin donante de protones.

40 En un procedimiento estándar de la invención el donante de protones y al menos un iniciador se hacen reaccionar simultáneamente con sílice coloidal, la porción monomérica todavía no polimerizada o una parte alícuota II de la misma y el agua o la mezcla acuosa. Al hacer esto, tienen lugar simultáneamente la copolimerización de monómero A o de monómero A y C con monómero B y la hidrólisis del resto sililorgánico del monómero B seguido por condensación parcial a sílice coloidal.

45 Sin embargo, en una realización modificada del procedimiento de la invención, el agua o la mezcla acuosa, la porción monomérica todavía no polimerizada o una parte alícuota II de la misma y la sílice coloidal se hacen reaccionar con el donante de protones y se incuban durante un período de tiempo antes de añadir al menos un iniciador. Dicho período de tiempo varía de 5 min. a 120 min. Esta medida se toma a fin de dejar que el proceso de hidrólisis del monómero B avance más antes de iniciar la copolimerización haciendo que la cantidad de sílice coloidal que se enlaza covalentemente al monómero B sea superior. De ese modo, ajustar el período de tiempo para poner en contacto la sílice coloidal, la porción monomérica, la mezcla acuosa y el ácido fosfórico con al menos un iniciador influirá en la estructura y de ese modo en la fuerza de fijación de los copolímeros de la invención. Debe tenerse cuidado de añadir el al menos un iniciador antes del término del proceso de hidrólisis del monómero B según se mencionó anteriormente.

55 En una realización muy preferida del procedimiento de la invención la cantidad en peso de sílice coloidal usada varía de cuatro veces a una vez la cantidad en peso de monómero de silano monoolefínico B, preferiblemente de dos veces a una vez la cantidad en peso de monómero de silano monoolefínico B y en una realización principalmente preferida es igual a la cantidad en peso de monómero de silano monoolefínico B empleada. Estas relaciones de sílice y monómero B daban copolímeros de la invención que tenían una gran fuerza de fijación.

5 La copolimerización rápida de la porción monomérica en presencia de sílice se observaba cuando el agua o la mezcla acuosa se calentaba hasta de 60 a 80°C, preferiblemente hasta 70°C, bajo una atmósfera inerte. Trabajar bajo dicha atmósfera inerte reduce y evita casi completamente la formación de productos secundarios de oxidación antes de o durante el proceso de copolimerización. Una atmósfera inerte comprende gases seleccionados del grupo que comprende nitrógeno, argón, xenón, helio o mezclas de los mismos. La atmósfera inerte también comprende mezclas de aire/nitrógeno que tienen una cantidad de nitrógeno de al menos 50% en peso. Sin embargo, tales mezclas que contienen aire se usan preferentemente con porciones monoméricas diluidas y están menos adaptadas a las concentradas.

10 La mayoría de los copolímeros homogéneos de la invención se obtenían cuando la porción monomérica o la parte alícuota II de la misma se cargaba al agua o a la mezcla acuosa en un período de tiempo que variaba de 3 h a 5 h, preferiblemente 4 h. Este procedimiento de alimentación está muy recomendado con las cantidades de sílice y porción monomérica usadas (cfr. los ejemplos posteriores) ya que asegura una reacción suave y regular de los monómeros del monómero A (del monómero C si se proporciona), de los monómeros del monómero B y de la sílice coloidal.

15 Un aspecto particular del procedimiento de la invención es usar un iniciador en una cantidad de 0,01 a 10% en peso y preferiblemente de 0,3 a 5% en peso de la cantidad de la porción monomérica. Esto hace la reacción de copolimerización suficientemente rápida y por otra parte no dará muchos copolímeros que tengan una cadena corta, reduciendo de ese modo la fuerza de fijación del copolímero, lo que tendrá lugar al incrementar la cantidad de iniciador o iniciadores.

20 El iniciador se añade a una temperatura del recipiente que varía de 70°C a 80°C. Trabajar a dichas temperaturas activa inmediatamente al iniciador azoico para formar radicales y mueve lentamente a los peróxidos a actuar así dando de ese modo un reparto casi homogéneo de iniciadores de radicales a lo largo del procedimiento de copolimerización. Esto da copolímeros de la invención muy homogéneos que tienen dicha fuerza de fijación extraordinaria.

25 También es crucial para el procedimiento de la invención añadir el al menos un iniciador al recipiente durante un período de tiempo que sea entre 1 y 1,3 veces el período para cargar la porción monomérica todavía no polimerizada. Si, por ejemplo, lleva 4 h añadir dicha porción monomérica al recipiente, el al menos un iniciador se añade durante 4 h 30 min. Con esta medida, puede conseguirse una copolimerización casi total, haciendo el procesamiento adicional del copolímero obtenido más fácil y más económico.

30 La realización del procedimiento de la invención se simplifica y economiza notablemente si la sílice coloidal usada es un sol de sílice. Esto es porque un sol de sílice puede añadirse fácilmente como un disolvente en el recipiente sin formación de polvo peligroso como puede ocurrir para otras formas de sílice.

35 Una característica especial del procedimiento de la invención es suministrar la porción monomérica y la sílice coloidal desde una primera entrada y añadir el iniciador de radicales libres al recipiente de reacción desde al menos una entrada diferente a dicha primera entrada. Esto da la oportunidad de separar también físicamente la reacción de copolimerización del monómero A (o del monómero A y C) y el monómero B y la reacción de hidrólisis y condensación del monómero B y la sílice coloidal si se necesita. Tener tal opción pone al técnico en posición de obtener siempre la misma cantidad de copolímeros de la invención independientemente de la cantidad de copolímero requerida o la naturaleza de la porción monomérica.

40 Con propósitos estándar, el procedimiento de la invención requiere que la porción monomérica, la sílice coloidal y al menos un iniciador se mezclan entre sí alimentando preferiblemente bajo condiciones ácidas. Dicha alimentación significa que el comienzo de la adición de sílice coloidal, porción monomérica y al menos un iniciador en el recipiente se realiza simultáneamente. De este modo, tanto el procedimiento de copolimerización como el procedimiento de condensación de sílice coloidal a monómero B tienen lugar simultáneamente aunque la porción monomérica, la sílice coloidal y al menos un iniciador se suministren desde entradas diferentes. Tal protocolo da ahorros de tiempo y conduce de ese modo a un procedimiento de la invención simple y por lo tanto económico.

45 Se añade el iniciador de radicales libres para conducir la polimerización desde al menos una entrada diferente de la primera entrada ventajosamente dentro de un tiempo que es de 1 a 1,25, preferiblemente de 1 a 1,125 veces el tiempo requerido para suministrar la porción monomérica y la sílice coloidal desde la primera entrada. Es decir, el iniciador de radicales libres se alimenta continuamente al recipiente junto con la porción monomérica y la sílice coloidal incluso después de que se termine el suministro de porción monomérica y sílice coloidal. Con dicha medida, esto es la adición de iniciador en exceso, se asegura la copolimerización completa de la porción monomérica en presencia de sílice coloidal. No quedarán trazas de monómero A, monómero B y monómero C, si está presente, sin reaccionar e impedirá que los copolímeros de la invención se usen en el campo del cuidado corporal, especialmente con propósitos de peinado. Así, no se requiere una retirada laboriosa y costosa adicional de los monómeros, p. ej. mediante destilación, separación por arrastre, etc. del copolímero bruto obtenido.

50 Sin embargo, si han de hacerse reaccionar grandes cantidades de monómero/monómeros A y monómero/monómeros B y de sílice coloidal, o se requiere que los copolímeros de la invención tengan un intervalo

extremadamente pequeño de pesos moleculares, o si se requiere que un intervalo de concentración estrecho de sílice coloidal se enlace covalentemente a la porción monomérica, se requiere un protocolo de alimentación diferente para una copolimerización económica. La invención proporciona entonces un procedimiento en el que la porción monomérica y la sílice coloidal se suministran desde una primera entrada y el iniciador de radicales libres se añade al recipiente de reacción desde al menos una entrada diferente a la primera entrada en un momento en el que de 10% en peso a 100% en peso de la porción monomérica y de la sílice coloidal ya se han cargado al recipiente. Otra realización ventajosa más del procedimiento de la invención describe que la porción monomérica y la sílice coloidal se suministran desde una primera entrada y el iniciador de radicales libres se añade al recipiente de reacción desde al menos una entrada diferente a la primera entrada de 5 a 10 minutos después de que la porción monomérica y la sílice coloidal se carguen totalmente al recipiente. Se elige este último modo de adición retardada del iniciador de radicales libres a la mezcla de reacción que contiene la porción monomérica y la sílice coloidal a fin de conseguir que una gran parte del monómero B y la sílice coloidal reaccionen antes de iniciar el procedimiento de copolimerización de monómero A y monómero B y monómero C si está presente. Este método también se usa en el caso de tipos poco reactivos de monómero B que no interactúan fácilmente con sílice coloidal. Difícilmente es posible obtener copolímeros de la invención a partir de monómeros de silano monoolefínicos B poco reactivos de un modo económico probable sin la adición aplazada del iniciador de radicales.

Realizar el procedimiento de la invención a temperatura ambiente consumiría bastante tiempo y de ese modo sería costoso. De ese modo, la copolimerización se lleva a cabo a temperaturas que varían de 50°C a 220°C, preferiblemente de 50°C a 100°C. Trabajar solamente hasta 100°C da la oportunidad de usar recipientes no especialmente adaptados y de ese modo económicos.

Otra realización del procedimiento de la invención requiere que la copolimerización se realice bajo presión a temperaturas de 95°C hasta 220°C. Dicha característica de aplicación de presión se requiere en el caso de trabajar con porciones monoméricas solubilizadas en pequeñas cantidades de disolvente o no solubilizadas en absoluto. Con tales cantidades pequeñas de disolvente a temperaturas superiores que se reivindican, la mezcla acuosa, la fase líquida de la sílice coloidal y el disolvente de la porción monomérica tenderán a evaporarse, lo que solamente puede evitarse por medio de aplicación de presión.

Otra característica esencial del procedimiento de la invención es sintetizar el copolímero mediante polimerización radical en solución. Se obtuvieron copolímeros que tenían tal fuerza de fijación notable a partir de sistemas en solución. Se podrían obtener iguales resultados por medio de copolimerización en dispersiones. Esto se debe probablemente a un menor grado de mezcladura de la porción monomérica y la sílice coloidal y el al menos un iniciador, dando de ese modo un contacto menos intensivo entre dichos componentes.

La invención comprende además el uso de un copolímero, que comprende sílice coloidal y una porción monomérica copolimerizada de al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A, y al menos un monómero de silano monoolefínico B con propósitos cosméticos, particularmente con propósitos de peinado. No era probable hasta ahora que tales copolímeros se usaran como medios de peinado.

Características, detalles y ventajas adicionales de la invención surgen de los términos de las reivindicaciones y de la siguiente descripción que divulga realizaciones y ejemplos de la invención. Dicha descripción también divulga un modo general de obtener los copolímeros de la invención seguido por ejemplos de procedimiento detallados. Un tema adicional trata del comportamiento de dichos copolímeros en composiciones de peinado y la preparación de las mismas.

El monómero A o los monómeros comprendidos bajo el monómero A, el monómero B o los monómeros comprendidos bajo el monómero B, eventualmente también el monómero C o los monómeros comprendidos con el mismo y la sílice coloidal se introducen junto con el iniciador en un reactor o recipiente agitado a la temperatura de polimerización. El iniciador antes de la introducción en el recipiente o el reactor se solubiliza en un disolvente apropiado. La introducción del monómero A y el monómero B, esto es la porción monomérica, de la sílice coloidal, de un disolvente apropiado que contiene un donante de protones y del iniciador solubilizado se realiza por medio de un procedimiento de alimentación. Es decir, los diferentes componentes se administran durante un período de tiempo que es diferente para el agua o la mezcla acuosa, para la porción monomérica todavía no polimerizada y para el al menos un iniciador.

La parte alícuota I de la porción monomérica, el agua, una parte alícuota S de la sílice coloidal, una parte alícuota P de un donante de protones y una parte alícuota A de un iniciador azoico se ponen en el recipiente que es un reactor adaptado para soportar presiones internas de hasta varios bares. Dicha preparación de partes alícuotas se define posteriormente como mezcla en crudo. Dicha mezcla en crudo también puede entenderse como una mezcla acuosa complementada con la parte alícuota S, la parte alícuota P y la parte alícuota A.

La parte alícuota I de la porción monomérica comprende metacrilamida, 1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona y (metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO). Constituye de 10 a 12% en peso de la porción monomérica. Sin embargo, la distribución de pesos de dicho monómero o monómeros A y dicho monómero B no es idéntica a la distribución de pesos global de dichos monómeros en la porción monomérica en total. La cantidad en porcentaje de parte alícuota I de la porción monomérica se calcula como sigue a partir de los datos dados en los ejemplos

posteriores: Se determina la cantidad en peso total de todos los componentes presentes en el procedimiento de la invención con la excepción del agua, los iniciadores de radicales y el disulfito sódico. A continuación, se determina la cantidad en peso total de la porción monomérica y se deduce de la cantidad en peso total. El resto constituye un cierto porcentaje de la cantidad en peso total. A continuación, se calcula el valor que constituye 5% en peso de la cantidad en peso total de alimentación 1 agotada en agua (definición de la alimentación 1 cfr. posteriormente). Dicho valor se multiplica por el porcentaje cierto mencionado anteriormente y da la porción dentro de dicho valor que no pertenece a la porción monomérica. Deducir dicha porción del valor que constituye 5% en peso de la cantidad en peso total de la alimentación 1 da la cantidad de parte alícuota I de la porción monomérica en la alimentación 1. Además de dicha parte alícuota I en la alimentación 1, uno o más monómeros adicionales están en la mezcla en crudo. La suma de estos monómeros y de la parte alícuota I en la alimentación 1 da la parte alícuota I de la porción monomérica presente en la mezcla en crudo. Poner la cantidad de parte alícuota I en relación con la cantidad en peso de la porción monomérica da que la cantidad en porcentaje de la parte alícuota I varíe entre 10 y 12% en peso de la porción monomérica. El modo de cálculo se ejemplificará posteriormente con una de las realizaciones de la invención.

La parte alícuota S es una parte alícuota de la cantidad en peso del sol de sílice coloidal usado. Dicha parte alícuota constituye entre 2 y 8% en peso, preferiblemente 5% en peso de la cantidad en peso total de sol de sílice coloidal usado y su cálculo se mostrará posteriormente. La sílice coloidal usada es un sol de sílice que tiene un tamaño de partícula de 15 nm y una superficie específica de 200 m²/g. Tiene una densidad de 1,295 g/cm³ y una viscosidad máxima 20 mPa s. Su concentración en agua es 40% p y su contenido de Na₂O es 0,2% en peso.

La parte alícuota P indica la cantidad de donante de protones que ha de ponerse en el recipiente de reacción. Dicha parte alícuota P varía entre 2 y 8% en peso, preferiblemente 5% en peso de la cantidad en peso total de donante de protones usada y su cantidad se calculará posteriormente a modo de ejemplo. Un donante de protones preferido usado es ácido fosfórico en una concentración de 85% en peso.

La parte alícuota A es una parte alícuota de un iniciador azoico que en varios casos es dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) también conocido como Wako V 50. Dicha parte alícuota constituye entre 5 y 6% en peso del peso total del iniciador azoico como se ejemplificará posteriormente.

La mezcla en crudo que se divulga anteriormente se calienta hasta 70°C bajo una atmósfera inerte que es preferiblemente nitrógeno. Esto conduce a que los componentes de la mezcla en crudo se copolimericen parcialmente y dispone que la gran cantidad de un componente de monómero A usada, esto es N-vinilpirrolidona, se distribuya homogéneamente dentro del copolímero de la invención en formación. La cantidad de N-vinilpirrolidona en la mezcla en crudo varía de 14 a 16% en peso de la cantidad total de N-vinilpirrolidona usada en la porción monomérica. El cálculo de dichos valores se ejemplificará posteriormente.

A continuación, dicha mezcla en crudo calentada se complementa simultáneamente con la porción restante de la alimentación 1 (todavía no es parte de la parte alícuota I, la parte alícuota S y la parte alícuota P) y con la porción restante de la alimentación 2 (todavía no es parte de la parte alícuota A).

La alimentación 1 comprende sílice coloidal, el donante de protones, agua desionizada y la parte alícuota II de la porción monomérica, consistiendo la porción monomérica en metacrilamida, 1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona y (metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO). Para todas las realizaciones de la invención la porción en peso del monómero N-vinilpirrolidona del monómero o los monómeros A en la parte alícuota II es menor que en la porción monomérica en total. La alimentación 1 se administra al recipiente durante 4 h para todas las realizaciones de la invención.

La alimentación 2 comprende el iniciador azoico dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en agua desionizada. La concentración de iniciador azoico en agua desionizada tanto en la alimentación 2 como en la parte alícuota A es idéntica y varía de 2 a 4% en peso. La alimentación 2 se administra al recipiente durante un tiempo de 4 h 30 min. para todas las realizaciones de la invención. Es decir, la administración del iniciador azoico de la alimentación 2 se continúa durante otros 30 minutos después de la terminación de la alimentación 1. Mediante dicho modo de actuar, la cantidad de monómeros que queda en el recipiente se puede reducir considerablemente, haciendo de ese modo mucho más fácil el tratamiento adicional de los copolímeros de la invención, siendo necesario dicho tratamiento para cumplir los requisitos para los productos de cuidado corporal, especialmente cosméticos capilares.

La mezcla de reacción obtenida se agita durante otras 2 h a 70°C para la terminación de la reacción y a continuación se calienta a 80°C. A dicha temperatura la mezcla de reacción se complementa con la alimentación 3 en una porción y se agita otros 10 min. La alimentación 3 es una solución acuosa del iniciador de radicales hidroperóxido de terc-butilo, cuya concentración varía de 2 a 3% en peso. Este iniciador convierte cualesquiera monómeros todavía no polimerizados.

La eliminación de iniciadores de radicales y radicales de copolímero todavía persistentes se realiza a continuación por medio de la alimentación 4. Dicha alimentación 4 bien se introduce continuamente en el recipiente durante 30 min. o bien en 4 porciones una cada 5 min. La alimentación 4 es una solución acuosa de disulfito sódico. La

concentración de disulfito sódico en la alimentación 4 varía de 10% en peso a 12% en peso. Después de otras 2 h de agitación la mezcla de reacción se calienta hasta 120°C, se somete a una destilación con vapor de agua durante aproximadamente 1 h y se enfría hasta 40°C.

5 Los copolímeros de la invención obtenidos de ese modo tienen el aspecto de una solución ligeramente turbia muy viscosa.

Se controlan para que tengan una fuerza de fijación suficiente mediante la prueba de la espátula ya explicada. Sin embargo, además de esto, se preparan composiciones de peinado y dichas composiciones de peinado se someten a diversas pruebas físicas y sensoriales a fin de demostrar la capacidad de los copolímeros de la invención en las mismas para mejorar la pegajosidad, la pegajosidad sensorial, el efecto de afirmación, la retención del doblamiento y la retención de los rizos de cabello tratado con dicha composición de peinado. También se determinan parámetros fisicoquímicos como la viscosidad de la composición de peinado y el valor de K del copolímero de la invención.

Determinación del valor de K de copolímeros de la invención:

Los valores de K se determinaron según se divulga en Fikentscher, Cellulosechemie, Vol. 13, p. 58 a 64 (1932) a 25°C en una solución de N-metilpirrolidona (solución de NMP). Dichos valores de K proporcionan un medio para determinar el peso molecular del copolímero de la invención. Una cantidad exacta de 1.000 g de sólido seco del copolímero de la invención se pone en un matraz volumétrico de 100 ml y se disuelve añadiendo la solución de NMP y removiendo. La solución obtenida se complementa con solución de NMP adicional hasta la marca de calibración del matraz volumétrico. Dicha solución se pone en un viscosímetro capilar según Ubbelohde y el último se incuba durante 30 min. a 25°C después de montarlo en un termostato. A continuación, el tiempo de flujo de la solución entre las dos marcas de calibración del viscosímetro se determina varias veces y se promedia. A continuación, el valor obtenido se corrige mediante el coeficiente de Hagenbach-Couette proporcionado con el viscosímetro. La misma medida se repite con la solución de NMP pura y la relación η_{rel} se determina dividiendo el valor del tiempo de flujo de la solución de NMP complementada con copolímero por el valor del tiempo de flujo de la solución de NMP pura. A partir de dicha relación η_{rel} se determina el valor de K por medio de una tabla de conversión como la divulgada, por ejemplo, en el manual de Wilborn, Physikalische und Technische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe, Edición de 1953.

Preparación de un gel, esto es una composición de peinado de los copolímeros de la invención:

Una solución acuosa que contenía 1% de Carbopol® 940 (polímero de ácido acrílico n° CAS 9003-01-4) se preparó como sigue: 9.880 g de agua desionizada y 20 g de Euxyl® K 100 (preparación antibacteriana que comprende alcohol bencílico, metilcloroisotiazolinona y metilisotiazolinona y que tiene un índice de refracción n_d^{20} de aproximadamente 1,428 y una densidad a 20°C de 1,07 g/cm³) se pusieron en un homogeneizador Beco. El homogeneizador se puso en marcha y se ajustó de modo que se formara un embudo en la preparación. 100 g de Carbopol® 940 se añadieron rápidamente a la preparación que se homogeneizó adicionalmente durante como mucho 10 min. El homogeneizador se cerró herméticamente y el agitador se puso en marcha. La agitación había de efectuarse hasta que todos los grumos hubieran desaparecido.

Se preparó una solución acuosa (si se requiere neutralizada) que contenía 6% en peso de copolímero de la invención secado, denominada ahora solución de copolímero.

98,66 g de la solución de Carbopol® 940 previamente preparada se neutralizaron con trietanolamina y se agitaron durante aproximadamente 30 min. a de 80 a 100 RPM con un mezclador de álabes para formar un gel. A continuación, la solución de copolímero se añadió a dicha solución de Carbopol® 940 por medio de un embudo de goteo durante un período de 30 min. con agitación constante y se agitó adicionalmente durante al menos otros 30 min. El gel formado de ese modo se centrifugó y se evaluó después de 24 h.

Determinación de la viscosidad de composiciones de peinado de la invención:

La viscosidad de la composición de peinado de la invención se midió a temperatura ambiente en mPa s por medio de un viscosímetro de Brookfield RVT en el que se inyectaba el gel que se indicó anteriormente.

Determinación del efecto de afirmación de una composición de peinado tratada - esto es un mechón de cabello tratado con gel:

La preparación de un gel con propósitos de peinado que comprende el copolímero de la invención se realizó como se indica bajo "Preparación de un Gel...".

50 1 g de dicho gel se aplicó sobre un mechón de cabello que tenía una longitud de aproximadamente 23 cm por medio de una espátula y se extendió en la dirección del mechón de cabello con los dedos. Dicho mechón se secó durante la noche a temperatura ambiente y fue analizada por al menos dos personas al día siguiente. Los resultados obtenidos se evaluaron como sigue:

+++	efecto de afirmación muy bueno
++	efecto de afirmación bueno
+	efecto de afirmación todavía bueno
O	efecto de afirmación escaso

Pegajosidad según Kempf de una composición de peinado de la invención:

5 El gel que va a analizarse, esto es el gel que comprende un copolímero de la invención y preparado como se indica anteriormente, se aplicó como una capa delgada sobre una placa de vidrio. Una vez que la capa se secaba para formar una película, la placa de vidrio complementada con película se almacenó durante la noche a 20°C y 80% de humedad relativa en una cabina climática. A continuación, dicha placa se puso en un aparato de Kempf. 5 mm por encima de la película obtenida a partir del gel se montó una cinta en el aparato, siendo dicha cinta una cinta de plástico-carbono de tipo Pelikan 2060 que tiene una anchura de 50 mm. Por medio de un sello de caucho redondo (diámetro 400 mm, dureza según Shore A de 60 ± 5) dicha cinta se prensó sobre la película durante 10 s con una fuerza de 250 ± 5 N. Cuanto más pegajosa es la superficie de la película, más partículas de la cinta de plástico-carbono permanecerán sobre la película.

La evaluación varía de 0 a 5, de modo que los valores respectivos han de entenderse como sigue:

5	extremadamente pegajosa
4	muy pegajosa
3	pegajosa
2	menos pegajosa
1	poco pegajosa
0	nada pegajosa

Medida de la pegajosidad sensorial de un mechón de cabello tratado con una composición de peinado de la invención:

15 Dicha pegajosidad se determinó con las manos humedecidas. 1 g del gel de la invención según se muestra anteriormente en "Preparación de un gel..." se aplicó sobre cada lado de un mechón de cabello y se peinó en dicho mechón que tiene una anchura de 6 cm y una longitud de 23 cm (de ese modo, se aplicaron 2 g de gel en total). El mechón se secó durante al menos 3 h, después de lo cual la pegajosidad del mismo fue determinada por al menos dos personas. Humedecieron sus manos por medio de un paño para cristales húmedo durante 10 s, después de lo cual comprimían el mechón de cabello en la mano durante 10 s. Al liberar dicho mechón de las manos se evaluó la pegajosidad sensorial. Como medio de comparación se usó al menos un gel estandarizado.

La evaluación se realiza en un intervalo de 0 a 3 como sigue:

0	nada pegajoso
1	poco pegajoso
2	pegajoso
3	extremadamente pegajoso

Determinación de la resistencia a la flexión Bt de un mechón de cabello tratado con una composición de peinado de la invención:

25 Un gel del copolímero de la invención según se indicaba anteriormente se preparó como una composición de peinado. 50 g de dicho gel se disolvieron en agua desionizada para dar una solución de 220 ml. Se pesó un mechón de cabello secado que tenía una longitud de 24 cm. 3 g del mismo se sumergieron en la solución previamente preparada, se retiraron de la misma y la solución en exceso se separó por arrastre. La inmersión, la retirada y la separación por arrastre se realizaron tres veces a fin de conseguir una reparación homogénea de la solución en el mechón de cabello.

30 La última separación por arrastre de la solución en exceso se realizó con el pulgar y el índice. Se realizó una retirada adicional de la solución presionando el mechón de cabello entre papel de filtro de modo que el peso del mechón de cabello se incrementa en de 1 a 1,4 g (con respecto al peso inicial del mechón de cabello). El mechón obtenido de ese modo se dispuso para que tuviera una sección transversal redonda y se almacenó a 20°C y 65% de humedad relativa durante la noche en una cámara climática.

5 El análisis del mechón preparado se realizó en la cámara climática que tenía las condiciones climáticas mencionadas anteriormente por medio de un analizador de arrastre y compresión (Easytest 86 8002, Fa. Frank). El mechón de cabello se colocó de un modo simétrico sobre dos rodillos cilíndricos del soporte para muestras, teniendo dichos rodillos un diámetro de 4 mm y estando separados entre sí por una distancia de 9 cm). Por medio de un sello redondo aproximado desde el lado superior del mechón y en la mitad exacta del mismo el mechón se curvó 40 mm lo que conduce a fracturar la película de gel obtenida sobre el mechón. Por lo tanto, la fuerza requerida se determina en N por medio de una célula de carga.

Determinación de la retención de los rizos R.R. de un mechón tratado con una composición de peinado de la invención:

10 Se preparó un gel como el indicado anteriormente que contenía un copolímero de la invención y una cantidad suficiente de dicha composición de peinado se aplicó sobre una placa de vidrio. Por medio de una espátula el gel se extendió además sobre un mechón de cabello de un modo que saturaba uniformemente dicho mechón previamente lavado y secado con el gel. El gel en exceso se escurrió y se eliminó por peinado. A continuación, el mechón que tenía una longitud L de 15,5 cm se arrolló sobre un rodillo de Teflon® que tenía un diámetro de 12 mm y se fijó al mismo por medio de papel de filtro y gomas elásticas.

15 El mechón fijado se secó a continuación durante la noche a una temperatura que variaba de 60°C a 70°C.

20 El rodillo provisto del mechón se enfrió durante 30 min. y a temperatura ambiente el rizo obtenido se retiró cuidadosamente del mismo a fin de evitar que la película de gel formada sobre el mismo se rompiera. El rizo se suspendió y se midió la longitud del rizo L0. Posteriormente, el rizo se puso en una cámara climática que tenía una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 90%. La longitud del rizo Lt se determinó después de 15, 30, 60 y 90 min. así como después de 2, 3, 4, 5 y 24 h de incubación en dicha cámara climática. Se realizaron medidas de la longitud para 5 mechones respectivamente y los valores medios Lt obtenidos después de 5 h se usaron para determinar la retención de los rizos usando la siguiente ecuación:

$$\text{Retención de Rizos R. R. en \%} = (L-L_t) / (L-L_0) \times 100$$

25 A fin de mostrar las diferentes propiedades de los copolímeros de la invención y el comportamiento de sus respectivos geles, se prepararon varios copolímeros según se muestra en la tabla 1 y se introdujeron en una composición de peinado.

Tabla 1

Ejemplo	N-Vinil-2-pirrolidona [g]	Metacrilamida [g]	1-Vinilimidazol [g]	MEMO (1) [g]	Sílice coloidal (2) [g]	Valor de K	Viscosidad [mPA]	Efecto de afirmación	Pegajosidad Kempf 20°C, 80% r F	Pegajosidad Sensorial	Bt [cN]	CR [%]
1	183 [73,2]	50 [20]	15 [6]	2 [0,8]	2 [0,8]	75,7	27,300	+++	3-4	2	206	85
2	184 [73,6]	50 [20]	15 [6]	1 [0,4]	2 [0,8]	70,6	29,050	++	1-2	4	160	75
3	184,5 [73,8]	50 [20]	15 [6]	0,5 [0,2]	2 [0,8]	65,3	26,900	+	2-3	2	199	86
4	183 [73,2]	50 [20]	15 [6]	2 [0,8]	---	71,5	30,450	+	2	2	283	95
4a.	183 [73,2]	50 [20]	15 [6]	2 [0,8]	2(5) [0,8]		38,100	+	2	2	233	94
5	183 [73,8]	50 [20,2]	15 [6]	---	---	68,7	32,700	+	2	2	306	81
5a.	183 [73,8]	50 [20,2]	15 [6]	---	2 (5) [0,8]		36,050	+	2	2	162	85
6	183 [73,2]	50 [20]	15 [6]	---	2 [0,8]			+				
6a	185 [74]	50 [20]	15 [6]	---	2 [0,8]	68,4	39,100	+	2-3	2	232	91
6b	185 [74]	50 [20]	15 [6]	---	---	77,0	45,300	+	3	2-3	219	95
7	160 + 25 (3) [74]	50 [20]	15 [6]	---	---	82,0	48,900	+	2	1-2	280	96

[] = los números entre corchetes son valores de porcentaje en peso respectivos de la porción monomérica, y la porción monomérica se da para cada ejemplo mediante la suma de los valores en peso indicados en las columnas 2 a 5

(1) = 3-metacrililo(oxi)propiltrimetoxisilano
 (2) = Levasil 200 A
 (3) = 160 g de N-vinil-2-pirrolidona y 25 g de N-vinil-ε-caprolactama
 (4) = Cantidad de sílice coloidal añadida por 100 g de porción monomérica
 (5) = se añadió sílice coloidal a la solución de polímero después de la polimerización

5 Se aprecia a partir de la tabla 1 que un efecto global dado por el efecto de afirmación, la pegajosidad sensorial y la pegajosidad según Kempf (esto es, en estado húmedo) es muy alto para las composiciones de peinado de los ejemplos 1 a 3, que comprenden copolímeros obtenidos a partir de la porción monomérica que se polimeriza en presencia de sílice coloidal. Es decir, el monómero A y el monómero B (y el monómero C si está presente) tienen que ponerse en contacto con la sílice coloidal antes de o durante la polimerización. Dicho efecto global incrementa mucho las propiedades fijadoras del cabello de la composición de peinado, esto es proporciona un copolímero que muestra un gran comportamiento de consolidación.

10 El efecto global se reduce considerablemente sin usar sílice coloidal o añadiéndola una vez que se acaba la polimerización (cfr. los ejemplos 4, 4a). Este efecto es aún peor si la porción monomérica también carece del monómero B (cfr. los ejemplos 5, 5a).

También se obtiene un efecto global reducido de la composición de peinado con copolímeros que solo carecen del monómero B (cfr. los ejemplos 6a y 6b) y dicha desventaja no se puede evitar por medio de un mero cambio de la composición monomérica de monómero A según se muestra en el ejemplo 7.

15 Se ha de apreciar además que la relación de monómero B, esto es MEMO, y sílice coloidal influye en la fuerza de fijación del copolímero formado y de ese modo en el efecto de afirmación de una composición de peinado de dicho copolímero. Dicha relación en peso entre sílice coloidal y monómero B es menor que o igual a 4:1, preferiblemente menor que o igual a 2:1 y en una realización muy preferida menor que, igual a o ligeramente mayor que 1:1.

La Tabla 1 también muestra que el monómero B es menor de 1% p del peso total de la porción monomérica.

20 Por 100 partes en peso de porción monomérica el copolímero de la invención comprende una parte en peso o menos y preferiblemente al menos 0,8 partes en peso de sílice coloidal.

Los Ejemplos 1, 2 y 3 muestran copolímeros de la invención que comprenden N-vinil-2-pirrolidona, también denominada N-vinilpirrolidona, metacrilamida, 1-vinilimidazol, (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y sílice coloidal.

En el ejemplo 1 una mezcla en crudo que comprende

agua desionizada:	362,00 g
N-vinilpirrolidona:	17,5 g
5% en peso de alimentación 1:	25,95 g
5% en peso de alimentación 2:	2,73 g

25 se pone en el recipiente que es un reactor.

La alimentación 1 comprende:

Metacrilamida (MAM)	333,33 g	solución acuosa que contiene 15% en peso de MAM
Ácido fosfórico	1,25 g	solución acuosa que contiene 85% en peso de ácido fosfórico
1-vinilimidazol	15 g	
N-vinilpirrolidona	165,5 g	
(3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO)	2 g	
sílice coloidal	2 g	solución acuosa que contiene 40% en peso de partículas de sílice coloidal,

siendo la sílice coloidal un sol de sílice que tiene una concentración en peso que varía de 30 a 40% en peso de sílice sólida y una superficie específica de 200 m²/g.

La alimentación 2 comprende:

Agua desionizada	52,5 g
Wako V 50	2 g

30 Dicha mezcla en crudo comprende una parte alícuota I de la porción monomérica, agua, una parte alícuota S de la sílice coloidal, una parte alícuota P de un donante de protones y una parte alícuota A de un iniciador azoico.

ES 2 396 176 T3

También se puede considerar una mezcla acuosa complementada con la parte alícuota P, la parte alícuota S y la parte alícuota A.

La cantidad de parte alícuota I de la porción monomérica se calcula como se explica anteriormente y se cuantifica posteriormente:

- 5 (1) Cantidad total en peso de todos los componentes según se define anteriormente:

$$17,5 \text{ g} + (333,33 * 0,15) \text{ g} + 1,25 \text{ g} + 15 \text{ g} + 165,5 \text{ g} + 2 \text{ g} + 2 \text{ g} = 253,25 \text{ g}$$

- (2) Cantidad total en peso de la porción monomérica:

$$17,5 \text{ g} + (333,33 * 0,15) \text{ g} + 15 \text{ g} + 165,5 \text{ g} + 2 \text{ g} = 250 \text{ g}$$

- (3) Resto que no es la porción monomérica:

10 $253,25 \text{ g} - 250 \text{ g} = 3,25 \text{ g}$

- (4) Resto expresado como porcentaje de la cantidad en peso total:

$$3,25 \text{ g} = 1,28\% \text{ en peso}$$

- (5) Cantidad total en peso de la alimentación 1 sin incluir el agua desionizada:

$$(333,33 * 0,15) \text{ g} + 1,25 \text{ g} + 15 \text{ g} + 165,5 \text{ g} + 2 \text{ g} + 2 \text{ g} = 235,75 \text{ g}$$

- 15 (6) 5% p de la cantidad total en peso de alimentación 1 con agua agotada

$$11,7875 \text{ g} = 5\% \text{ en peso de (5)}$$

- (7) Resto que no es la porción monomérica en (6):

$$11,7875 \text{ g} * 1,28\% \text{ en peso} = 0,1509 \text{ g}$$

- (8) Cantidad de la parte alícuota I de la porción monomérica en la alimentación 1 con agua agotada:

20 $11,7875 \text{ g} - 0,1509 \text{ g} = 11,6366 \text{ g}$

- (9) Cantidad de la parte alícuota I:

$$11,6366 \text{ g} + 17,5 \text{ g} = 29,14 \text{ g}$$

- (10) La parte alícuota I corresponde a una cantidad porcentual de la porción monomérica:

$$29,14 \text{ g} * (100/250 \text{ g}) = 11,66\% \text{ en peso de la porción monomérica}$$

- 25 La cantidad de la parte alícuota S en la mezcla en crudo se calcula como sigue:

La mezcla en crudo contiene 5% p de la cantidad de la alimentación I, que incluye 5% p de la cantidad total de sol sílice coloidal usado, que es 0,1 g.

La cantidad de la parte alícuota P se calcula como se muestra posteriormente:

- 30 La mezcla en crudo contiene 5% p de la cantidad de la alimentación I, que incluye 5% en peso del ácido fosfórico usado, que es 0,0625 g.

La cantidad de la parte alícuota A se calcula como sigue:

La mezcla en crudo contiene 5% p de la cantidad de la alimentación 2, que incluye 5% en peso de la cantidad en peso total de Wako V 50 usado, que es 0,1 g.

La cantidad de N-vinilpirrolidona en la mezcla en crudo se calcula como sigue:

- 35 $17,5 \text{ g} + (165,5 \text{ g} * 0,05) = 25,775 \text{ g} = 14,09\% \text{ en peso de la cantidad total de N-vinilpirrolidona en la porción monomérica.}$

- 40 Dicha mezcla en crudo se calienta bajo nitrógeno hasta 70°C y se complementa con la porción restante de la alimentación 1 durante 4 h y con la porción restante de la alimentación 2 durante 4 h 30 min. A continuación, la mezcla de reacción se agita durante otras dos horas a 70°C y posteriormente se calienta a 80°C y se complementa con la alimentación 3.

(continuación)

1-Vinil-imidazol	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
N-Vinil-2-pirrolidona	166,50	167,00	165,50	165,50	165,50	142,50 + 25 (10)
MEMO (1)	1,00	0,50	2,00	-	-	-
Sílice coloidal (2)	2,00	2,00	-	-	2,00	-
Alimentación 2						
Agua desionizada	52,50	52,50	52,50	52,50	52,50	52,50
Wako V 50 (8)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,25
Alimentación 3						
Hidroperóxido de t-butilo (9)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Agua desionizada	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	7,50
Alimentación 4						
Disulfito sódico	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agua desionizada	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	45,00
(1) = (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano						
(2) = Levasil 200 A						
(6) = solución al 15% en p						
(7) = solución al 85% en p						
(8) = Nombre comercial para el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)						
(9) = solución al 70% p						
(10) = N-Vinil-2-pirrolidona + N-Vinil-ε-caprolactama						

5 Los Ejemplos 2 a 7 se efectuaron como el ejemplo 1 usando los diferentes reactivos en las cantidades indicadas.

A modo de ejemplo, se muestran posteriormente diferentes composiciones de peinado, especialmente geles de peinado que comprenden los copolímeros de la invención.

Gel de peinado 1:

Fase A

0,50 g Polímero cruzado de carbómero o acrilatos/acrilato de alquilo C10-30

91,20 g Agua desionizada

10 Fase B

0,90 g Tetrahidroxipropiletildiamina

Fase C

7,00 g Copolímero de la invención

0,20 g Aceite perfumante/aceites volátiles

ES 2 396 176 T3

	c.s.	Conservante
	0,10 g	Propilenglicol
Gel de peinado 2:		[%]
Fase A		
0,50 g		Polímero cruzado de carbómero o acrilatos/acrilato de alquilo C10-30
86,40 g		Agua desionizada
Fase B		
0,70 g		Trietanolamina
Fase C		
11,00 g de poli		Polímero de estilismo o combinación de, p. ej.: polivinilpirrolidona, vinilpirrolidona, copolímero de acetato de vinilo, policuaturnio-4 (PQ-4), PQ-11, PQ-16, PQ-46, PQ-44, PQ-68, copolímero de vinilpirrolidona/metacrilamida/vinilimidazol, etc.
0,20 g		Ácido polietilenglicol-25-para-aminobenzoico
2,00 g		Poliuretano PU.1
0,10 g		Aceite perfumante/aceite volátil
c.s.		Polietilenglicol-14-dimeticona
c.s.		Conservante
0,10 g		Acetato de tocoferilo

- 5 Se llevó a cabo la invención para divulgar un copolímero de estilismo que comprende sílice coloidal, una composición de estilismo de dicho copolímero, un procedimiento para elaborarla y su uso con propósitos de peinado. Dicho copolímero comprende sílice coloidal y una porción monomérica copolimerizada de al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A y al menos un monómero de silano monoolefínico B, siendo la porción en peso de monómero B menor de 1% del peso total de la porción monomérica. La porción monomérica copolimerizada en ciertas realizaciones también comprende un monómero C.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero con propósitos de peinado que comprende sílice coloidal y una porción monomérica copolimerizada de
- al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A, y
- 5 - al menos un monómero de silano monoolefínico B
- donde la porción en peso de monómero B es menor de 1% del peso total de la porción monomérica.
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que la porción monomérica comprende de 30 a 99,9% p de monómero A, preferiblemente de 60 a 99,2% p y en la realización más preferida entre 80 y 99,1% p.
3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, en el que la porción en peso monómero B varía de 0,01 a 0,99% del peso total de la porción monomérica, preferiblemente de 0,1 a 0,9% y en la realización más preferida de 0,2 a 0,8%.
- 10 4. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero B es un monómero de silano reactivo vinílico.
5. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el monómero B tiene la fórmula general
- $$R^5-(CH_2)_n-Si(R^6)_2R^7$$
- 15 con
- R^5 = acrililoiloxi-, metacrililoiloxi-, viniloiloxi-, vinil-;
 - n = 0 a 10;
 - R^6 = -O-(CH₂)_m-CH₃ con m = 0 a 4, isopropil-, isopropiloiloxi, terc-butil-, terc-butiloiloxi-, sec-butil-, sec-butiloiloxi;
 - R^7 = R^6 , -H, -CH₃, -CH₂CH₃.
- 20 6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero B es (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y/o viniltrimetoxisilano (VTMOS).
7. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que por 100 partes en peso de porción monomérica comprende entre 0,01 y 50 partes en peso, preferiblemente entre 0,1 y 30 partes en peso, y en una realización aún más preferida entre 0,2 y 20 partes en peso de sílice coloidal.
- 25 8. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la sílice coloidal tiene un tamaño de partícula medio de 5 a 200 nm, preferiblemente de 5 a 75 nm y en la realización más preferida de 15 a 55 nm.
9. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sílice coloidal tiene una superficie específica que varía de 50 a 500 m²/g, más preferiblemente de 100 a 350 m²/g, aún más preferiblemente de 200 m²/g a 300 m²/g y que es lo más preferiblemente 200 m²/g.
- 30 10. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sílice coloidal tiene una estructura morfológica como la encontrada en un sol de sílice.
11. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos 10% p de la sílice coloidal, preferiblemente 50% p y más preferiblemente 80% p de la misma está enlazado covalentemente a al menos un monómero B de la porción monomérica copolimerizada.
- 35 12. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la sílice coloidal es un sol de sílice y el monómero B es (3-metacrililoiloxi)-propiltrimetoxisilano (MEMO) y/o viniltrimetoxisilano (VTMOS).
13. Composición de peinado que comprende un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene una pegajosidad según Kempf como la divulgada en la presente descripción a 20°C y 80% de humedad relativa que varía de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4 y en la realización más preferida de 3 a 4.
- 40 14. Procedimiento para elaborar un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende
- poner agua o una mezcla acuosa en un recipiente;
 - cargar la porción monomérica todavía no polimerizada o una parte alícuota II de la misma en el recipiente;
 - añadir al menos un iniciador para activar la copolimerización;
- donde la porción monomérica o la parte alícuota II de la misma comprende

- al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A,
 - al menos un monómero de silano monoolefínico B,
 - siendo la porción en peso de monómero B menor de 1% del peso total de la porción monomérica,
 - y poner en contacto dicha porción monomérica con sílice coloidal antes de y/o durante la copolimerización.
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el agua o la mezcla acuosa contiene al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A.
- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que el agua o la mezcla acuosa contiene una parte alícuota I de la porción monomérica, constituyendo dicha parte alícuota I de 4 a 25% p de la cantidad en peso total de la porción monomérica, preferiblemente de 6 a 18% en peso, más preferiblemente de 8 a 14% en peso y en una realización particularmente preferida de 10 a 12% en peso de la misma.
- 15 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el agua o la mezcla acuosa se calienta hasta de 60 a 80°C, preferiblemente hasta 70°C bajo una atmósfera inerte.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la porción monomérica o la parte alícuota II de la misma se carga al agua o a la mezcla acuosa en un período de tiempo que varía de 3 h a 5 h, preferiblemente 4 h.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que el iniciador se usa en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,3 a 5% en peso de la cantidad de la porción monomérica.
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que el iniciador se añade a una temperatura del recipiente que varía de 70°C a 80°C.
- 20 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que la sílice coloidal usada es un sol de sílice.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, en el que la porción monomérica y la sílice coloidal se suministran desde una primera entrada y el iniciador de radicales libres se añade al recipiente de reacción desde al menos una entrada diferente de la primera entrada.
- 25 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, en el que la copolimerización se lleva a cabo a temperaturas que varían de 50°C a 220°C, preferiblemente de 50°C a 100°C.
24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, en el que la copolimerización se realiza bajo presión a temperaturas de 95°C hasta 220°C.
- 30 25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, en el que el copolímero se sintetiza mediante polimerización radicalica en solución.
26. Uso de un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, que comprende sílice coloidal y una porción monomérica copolimerizada de
- al menos un monómero monoolefínico soluble en agua A, y
 - al menos un monómero de silano monoolefínico B
- 35 con propósitos cosméticos, particularmente con propósitos de peinado.