

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 546**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

C14C 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2008 E 08803566 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2190892**

54 Título: **Copolímeros, formulaciones acuosas de los mismos y usos de las mismas**

30 Prioridad:

04.09.2007 EP 07115644

10.12.2007 EP 07122718

15.07.2008 EP 08160380

27.08.2008 EP 08163075

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

31.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRYM, MARKUS;
RENONCOURT, AUDREY;
HÜFFER, STEPHAN;
WOLF, GERHARD;
MAHN, ULRIKE;
BOHRES, EDWARD;
SCHÖCKER, PETRA;
BELL, HUBERTUS PETER y
DANISCH, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 546 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, formulaciones acuosas de los mismos y usos de las mismas

La presente invención se refiere a copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de los siguientes comonómeros

- 5 (a) de al menos un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o de al menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,
- (b) de al menos un metacrilato de un α -ramificado alcohol de C₃-C₁₀,
- (c) de al menos un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β - o γ - ramificado.

10 La presente invención se refiere además a un método para la preparación de los copolímeros de la invención, de formulaciones acuosas de los mismos y otros usos de los mismos.

15 Para la preparación de cuero pueden emplearse polímeros durante el curtimiento previo, el curtimiento principal y el recurtimiento. Los polímeros en este caso pueden cumplir diversas funciones. Así, éstos pueden mostrar, por ejemplo, una acción de curtido, recurtimiento, que vuelve hidrófugo, engrasante o dispersante. La selección de los polímeros puede influir las propiedades del producto de cuero. Para la selección de los polímeros se hacen diferentes propuestas en la literatura.

En EP-A 0 628 085 se describe el uso de copolímeros de anhídrido maleico y opcionalmente un segundo monómero, por ejemplo estireno, isobuteno o acetato de vinilo, en cuyo caso los copolímeros reaccionan antes del uso para recurrir y cargar con alcoholes alcoxilados.

20 En EP 1 087 021 se describe el uso de copolímeros que se preparan a partir de un componente monomérico hidrofílico como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida o anhídrido maleico y un componente monomérico hidrófugo como, por ejemplo, alquilacrilato de C₈-C₂₂ o alquilmetacrilato de C₈-C₂₂ y se neutralizan. Los copolímeros se emplean como componente en productos para tratamiento de cuero los cuales contienen polisiloxano. Sin embargo, se observa que el cuero preparado con los productos para tratamiento de

25 cuero, reportados en la EP 1 087 021, en algunos casos presenta no homogeneidades en la distribución de grasa, inducidas por la difusión y de esta manera presentan un tinte irregular. Además, algunos de los cueros preparados de acuerdo con la EP 1 087 021 presentan alguna tendencia a flor de cuero suelta o a formación de una membrana doble.

30 El objetivo consistió en suministrar adyuvantes adecuados con los cuales puedan producirse cueros. Finalmente, el objeto consistió en suministrar cueros que presentaran una tendencia muy baja para formar manchas de silicona o de grasa.

De conformidad con esto, se encontraron los copolímeros y las formulaciones acuosas que se definieron al inicio.

Para realizar la preparación de cuero usando copolímeros o formulaciones acuosas de la invención se parte usualmente de pieles, pieles en salmuera o productos semiterminados.

35 Para realizar el método para la preparación de cuero se tratan pieles, pieles en salmuera o productos semiterminados con al menos un copolímero que puede obtenerse preferentemente mediante copolimerización por radicales libres de

40 (a) al menos un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado, al menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido, en el contexto de la presente invención también denominado brevemente como ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o Ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a).

(b) al menos un (met)acrilato de un C₃-C₁₀-alcohol α -ramificado, en el contexto de la presente invención denominado también brevemente como comonómero (b),

(c) al menos un (met)acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β - o γ - ramificado, en el contexto de la presente invención denominado también brevemente comonómero (c).

45 El copolímero (A) mencionado previamente, en el contexto de la presente invención también se denomina copolímero de la invención.

El copolímero (A) pueden ser copolímeros de bloques, copolímeros de injerto o preferentemente copolímeros aleatorios.

Ejemplos de ácidos carboxílicos de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (a) son preferentemente ácidos carboxílicos α,β-insaturados como, por ejemplo ácido (E)- o (Z)-crotónico y principalmente ácido (met)acrílico.

- 5 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados (a) son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metacónico, ácido metilénmalónico, preferible ácido itacónico, ácido fumárico y ácido maleico y muy particularmente preferible ácido maleico.

- 10 Ejemplos de anhídridos (a) son anhídrido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido metilénmalónico, preferible anhídrido de ácido itacónico y anhídrido maleico y muy particularmente preferible anhídrido maleico.

En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) puede contener, incorporados por copolimerización, dos o más ácidos carboxílicos de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (a) diferentes o dos o más diferentes ácidos dicarboxílicos de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados (a) o dos o más diferentes anhídridos (a).

- 15 En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) puede contener un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) y un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o un anhídrido (a), incorporados por copolimerización.

Preferentemente, no obstante, el copolímero (A) contiene solo un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o un anhídrido (a), incorporados por copolimerización.

- 20 El copolímero (A) contiene además al menos un comonómero (b) incorporado por copolimerización. El comonómero (b) es un (met)acrilato de un Alcanol de C₃-C₁₀ α-ramificado. Por alcoholes de C₃-C₁₀ α-ramificados, en el contexto de la presente invención se entienden alcoholes secundarios con 3 a 10 átomos de C y preferible alcoholes terciarios con 4 a 10 átomos de C, que pueden ser cíclicos o preferentemente acíclicos. El término alcoholes incluye entonces cicloalcoholes. Ejemplos de alcoholes secundarios con 3 a 10 átomos de C son isopropanol, sec.-butanol, sec.-pentanol (pentan-2-ol), pentan-3-ol, ciclopentanol, ciclohexanol, sec.-hexanol (hexan-2-ol), hexan-3-ol, sec.-heptanol (heptan-2-ol), heptan-3-ol, sec.-decanol y decan-3-ol. Ejemplos preferidos son ter.-butanol y alcohol ter.-amílico.
- 25

En una variante de la presente invención, el copolímero (A) contiene dos o más diferentes comonómeros (b) incorporados por copolimerización.

- 30 Sin embargo se prefiere si el copolímero (A) contiene solo un comonómero (b) incorporado por copolimerización.

Comonómeros (b) particularmente preferidos son (met)acrilato de ter.-amilo, acrilato de ter.-butilo y principalmente metacrilato de ter.-butilo.

- 35 El copolímero (A) contiene además al menos un comonómero (c) incorporado por copolimerización. El comonómero (c) es un (met)acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado, preferiblemente de un alcohol de C₆-C₁₈ primario β- o γ-ramificado. Los alcoholes de C₄-C₂₀ primarios, β- o γ-ramificados, en el contexto de la presente invención son alcoholes primarios ramificados que tienen un grupo OH primario. Ejemplos de alcoholes de C₄-C₂₀ primarios, β- o γ-ramificados son isobutanol, isopentanol, isohexanol, isooctanol, alcohol isostearílico y alcohol isopalmitílico. Ejemplos de alcoholes de C₆-C₁₈ primarios preferidos son alcohol 2-etilhexílico, alcohol 3-n-propilheptílico, 2-n-propilheptanol, alcohol 3-isopropilheptílico, isooctanol, alcohol isostearílico y alcohol isopalmitílico.
- 40

En una modalidad de la presente invención al menos un comonómero (c) es un (met)acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ- (gamma-) ramificado, muy particularmente preferidos son alcohol 2-etilhexílico, 2-n-propilheptanol, alcohol 3-n-propilheptílico y alcohol 3-isopropilheptílico.

- 45 En una variante de la presente invención, el copolímero (A) contiene dos o más comonómeros (c) diferentes incorporados por copolimerización.

Sin embargo se prefiere si el copolímero (A) contiene solo un comonómero (c) incorporado por copolimerización.

En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) es un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a) en total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 25 % en peso de ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) En total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 20 % en peso de (met)acrilato de alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,

5 (c) en total 40 a 90 % en peso, preferible 55 a 80 % en peso de (met)acrilato de alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

En tal caso, los datos en % en peso se refieren a la suma de comonomero (b) y comonomero (c) y ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a), incorporados por copolimerización.

10 En una modalidad preferida de la presente invención al menos un comonomero es (b) un metacrilato de un alcohol de C₄-C₁₀ terciario y al menos un comonomero (c) es un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

15 En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) puede contener uno o varios otros comonomeros (d) incorporados por copolimerización. Ejemplos de comonomeros (d) adecuados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₁-C₁₀, son preferidos formiato de vinilo, propionato de vinilo y principalmente acetato de vinilo. Otros ejemplos de comonomeros (d) adecuados son compuestos aromáticos de vinilo como, por ejemplo, α-metilestireno, para-metilestireno y principalmente estireno. Otros ejemplos de comonomeros (d) adecuados son α-olefinas de C₆-C₃₀, por ejemplo 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-n-C₁₆H₃₂, 1-n-C₁₈H₃₈, 1-eicoseno y 1-n-docosanol.

20 En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) contiene en total hasta 50 % en peso, preferible 1 a 30 % en peso de otro comonomero (d) incorporado por copolimerización, respecto de la suma del comonomero (b) y el comonomero (c) y ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a).

En una modalidad preferida de la presente invención el copolímero (A) no contiene comonomero (d) incorporado por copolimerización.

25 En una modalidad de la presente invención el copolímero (A) tienen a temperatura ambiente una viscosidad dinámica en el rango de 50 a 4000 mPa·s, preferible en el rango de 75 a 2500 mPa·s, determinada según DIN EN ISO 2555 (Brookfield DV-E Viscometer, husillo No. 3 del conjunto de husillos RV, 50 rpm).

En una modalidad de la presente invención en el método de la invención se emplea el copolímero (A) como ácido libre. En otra modalidad, en la cual se selecciona un anhídrido (a) como comonomero, puede emplearse el comonomero de la invención en forma no hidrolizada.

30 Preferentemente, el ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización o el ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización se presenta en forma al menos parcialmente neutralizada.

35 En otra variante preferida de la presente invención el anhídrido de ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización se presenta al menos en forma parcialmente hidrolizada y opcionalmente al menos parcialmente neutralizada. En una variante especial el copolímero (A) puede presentarse en forma completamente neutralizada.

Para neutralizar pueden emplearse preferentemente hidróxido y/o carbonato y/o hidrocarbonato de Metal alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de sodio, hidrocarbonato de potasio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, hidrocarbonato de calcio o hidrocarbonato de magnesio.

40 Para hidrolizar y opcionalmente, al menos parcialmente, neutralizar el anhídrido (a), puede emplearse preferentemente hidróxido y/o carbonato y/o hidrocarbonato de metal alcalino o metal alcalinotérreo. En tal caso, por "neutralizar el anhídrido (a)" debe entenderse la neutralización de los grupos de ácido carboxílico que se generan durante de la hidrólisis del anhídrido (a) incorporado por copolimerización.

45 El proceso para la preparación de cuero usando copolímeros de la invención o formulaciones acuosas puede llevarse a cabo como método de precurtimiento o curtimiento. El proceso de curtimiento parte de pellejos pretratados según métodos convencionales, las llamadas pieles, de animales tales como, por ejemplo, bovinos, porcinos, caprinos o ciervos. En tal caso, para el método de la invención no es esencial si los animales han sido sacrificados en matadero, si han sido cazados o si han muerto por causas naturales. A los métodos convencionales de pretratamiento pertenecen, por ejemplo, pelambrar, descalcificar, decapar y encurtir, así como etapas de operación mecánica, por ejemplo quitar la carne de la piel.

50

ES 2 405 546 T3

El proceso puede llevarse a cabo en un baño acuoso. Las longitudes adecuadas de baño son 50 a 250%.

Para realizar el proceso de la invención pueden adicionarse, por ejemplo, 0,1 a 10 % en peso de copolímero (A), respecto del peso separado de las pieles, pieles en salmuera concernidas o del producto semiterminado concernido.

5 El proceso de curtimiento se lleva a cabo en general de tal modo que se adiciona uno o varios copolímeros (A) en una porción o en varias porciones inmediatamente antes o sino durante la etapa de curtimiento. El proceso de curtimiento según la invención se realiza preferentemente a un valor de pH de 2,5 a 4, en cuyo caso con frecuencia se observa que el valor de pH durante la realización del proceso de curtimiento según la invención se incrementa aproximadamente en 0,3 a tres unidades. El valor de pH también puede elevarse adicionando productos neutralizantes en aproximadamente 0,3 a tres unidades.

10 El proceso de curtimiento se realiza en general a temperaturas de 10 a 45°C, preferible a 20 a 30°C. Una duración de 10 minutos a 12 horas ha mostrado buenos resultados, se prefiere de una a tres horas. El método de curtimiento de la invención puede realizarse en recipientes cualesquiera usuales para el curtimiento, por ejemplo abatanando en barriles o tambores rotados.

15 En una variante del proceso de curtimiento se emplea copolímero (A) junto con uno o varios curtientes convencionales, por ejemplo con curtientes de cromo, curtientes sintéticos, curtientes poliméricos o curtientes vegetales, tal como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A15, página 259 a 282 y principalmente página 268 y siguientes, 5. Edición, (1990), editorial Chemie Weinheim. La proporción de peso copolímero (A) : curtiente convencional o suma de curtientes convencionales es convenientemente de 0,01 : 1 a 100 : 1. En una variante ventajosa del proceso, solo pocos ppm de los curtientes convencionales se adicionan a los copolímeros arriba descritos. Sin embargo, es particularmente ventajoso prescindir completamente de mezclar los curtientes convencionales.

20 En una variante del proceso de curtimiento se adiciona copolímero (A) en una porción o en varias porciones antes o durante el pre-curtimiento, en una variante particular en salmuera.

25 El proceso para la preparación de cuero puede realizarse usando copolímeros o formulaciones acuosas de la invención preferentemente como proceso para recurtimimiento de cuero usando copolímero (A). el proceso de recurtimimiento parte de productos semiterminados curtidos de modo convencional, es decir, por ejemplo, productos semiterminados curtidos con curtientes de cromo, curtientes minerales, curtientes poliméricos, aldehídos, curtientes sintéticos o curtientes de resina. Para realizar el proceso de recurtimimiento de la invención se deja actuar el copolímero (A) sobre los productos semiterminados.

30 En una variante, puede partirse de productos semiterminados que han sido producidos según el proceso de curtimiento.

35 El proceso de recurtimimiento puede realizarse en condiciones por lo demás usuales. De manera conveniente se selecciona una o varias etapas de tratamiento, es decir, por ejemplo, 2 a 6 etapas de tratamiento y entre las etapas de tratamiento puede enjuagarse con agua. La temperatura en las etapas individuales de tratamiento se encuentra respectivamente en el rango de 5 a 60°C, preferible 20 a 45°C. Convenientemente se emplean otros productos usados usualmente durante el recurtimimiento, por ejemplo licores de grasa, re-curtientes a base de curtientes de resina o vegetales, materiales de carga, tintes para cuero o emulsionantes.

40 Los cueros que usan copolímeros o formulaciones acuosas de la invención se distinguen por una calidad completamente ventajosa, por ejemplo son particularmente suaves y de plena flor. Estos cueros contienen copolímero (A) y el tinte de cuero empleado opcionalmente se distribuye de modo particularmente uniforme por el corte transversal. Además, estos cueros no tienden a la formación de manchas de grasa

45 Otro aspecto de la presente invención son formulaciones acuosas, por ejemplo soluciones, dispersiones o principalmente emulsiones acuosas que contienen al menos un copolímero (A). Formulaciones acuosas de este tipo también se denominan brevemente en el contexto de la presente invención como formulaciones acuosas de la invención. Las formulaciones acuosas de la invención son particularmente muy adecuadas para realizar el proceso de la invención.

En una modalidad de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención tienen un contenido de sólidos en el rango de 10 a 85 %, preferible 20 a 65 %, particularmente preferible al menos 25 % en peso.

50 En una modalidad de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención tienen un valor de pH en el rango de 3 a 10, preferible en el rango de 4 a 8.

Otro aspecto de la presente invención son los copolímeros (A), también mencionados en el contexto de la presente invención como copolímeros de la invención. El copolímero de la invención puede obtenerse mediante copolimerización de los siguientes comonómeros:

- 5 (a) al menos un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o al menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,
- (b) al menos un metacrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,
- (c) al menos un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

En una modalidad de la presente invención, al menos un comonómero (b) es un metacrilato de un alcohol de C₄-C₁₀ terciario.

- 10 En una modalidad de la presente invención al menos un comonómero (c) es un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

En una modalidad de la presente invención al menos un comonómero (b) es un metacrilato de un alcohol de C₄-C₁₀ terciario y al menos un comonómero (c) es un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

- 15 En una modalidad de la presente invención, el copolímero de la invención puede obtenerse mediante copolimerización de

(a) en total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 25 % en peso de ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) en total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 20 % en peso de metacrilato de alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,

- 20 (c) en total 40 a 90 % en peso, preferible 55 a 80 % en peso de acrilato de alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

En tal caso, los datos están en % en peso referidos a la suma de comonómero (b) y comonómero (c) y ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a) incorporados por copolimerización.

- 25 En una modalidad de la presente invención, el copolímero de la invención puede contener uno o varios otros comonómeros (d) incorporados por copolimerización. Ejemplos de comonómeros (d) adecuados con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₁-C₁₀, se prefieren formiato de vinilo, propionato de vinilo y principalmente acetato de vinilo. Otros ejemplos de comonómeros (d) adecuados son compuestos aromáticos de vinilo como, por ejemplo, α-metilestireno, para-metilestireno y principalmente estireno. Otros ejemplos de comonómeros (d) adecuados son α-olefinas de C₆-C₃₀, por ejemplo 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-n-C₁₆H₃₂, 1-n-C₁₈H₃₆, 1-eicoseno y 1-n-docosanol.
- 30

En una modalidad de la presente invención el copolímero de la invención contiene en total hasta 50 % en peso, preferible 1 a 30 % en peso de otro comonómero (d) incorporado por copolimerización, respecto de la suma de comonómero (b) y comonómero (c) y ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a).

- 35 En una modalidad preferida de la presente invención el copolímero de la invención no contiene comonómero (d) incorporado por copolimerización.

En una modalidad de la presente invención, el copolímero de la invención tiene a temperatura ambiente una viscosidad dinámica en el rango de 50 a 4000 mPa·s, preferiblemente en el rango de 75 a 2500 mPa·s, determinada según DIN EN ISO 2555.

- 40 El copolímero de la invención puede ser un copolímero de bloques, un copolímero de injerto o preferentemente un copolímero aleatorio.

En una modalidad de la presente invención el ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización se presenta al menos parcialmente en forma neutralizada.

En una modalidad de la presente invención el anhídrido de ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) incorporado por copolimerización se presenta en forma al menos parcialmente hidrolizada y opcionalmente al menos parcialmente neutralizada.

Otras propiedades de copolímero (A) o copolímero de la invención se describen previamente.

5 Los copolímeros de la invención son particularmente bien adecuados para realizar el proceso de la invención.

Otro aspecto de la presente invención es un método para la preparación de copolímeros de la invención, también denominado en el contexto de la presente invención como proceso de preparación según la invención. Para realizar el método de preparación según la invención puede procederse de tal modo que se polimerizan entre sí por radicales libres:

10 (a) al menos un ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o al menos un ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) al menos un metacrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,

(c) al menos un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

15 En una modalidad de la presente invención se procede de tal modo que se copolimerizan entre sí por radicales libres:

(a) en total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 25 % en peso de ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) en total 5 a 30 % en peso, preferible 10 a 20 % en peso de metacrilato de alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,

20 (c) en total 40 a 90 % en peso, preferible 55 a 80 % en peso de acrilato de alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.

En tal caso, los datos están en % en peso respecto de la suma de comonomero (b) y comonomero (c) y ácido carboxílico de C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o ácido dicarboxílico de C₄-C₁₀ etilénicamente insaturado (a) o anhídrido (a) incorporados por copolimerización.

Al comonomero (d) que opcionalmente se incorpora por copolimerización se aplica lo dicho previamente.

25 El proceso de preparación según la invención puede realizarse como polimerización en solución o como polimerización en masa. Sin embargo, particularmente se prefiere realizar el proceso de preparación según la invención como polimerización en emulsión, en una variante especial también como copolimerización en miniemulsión.

30 En tal caso, en lo sucesivo también se habla de polimerización en emulsión si se emplean varios comonomeros. El término polimerización en emulsión también comprende en lo sucesivo copolimerizaciones en emulsión.

Pueden seleccionarse diferentes procedimientos de polimerización en emulsión para la preparación del copolímero de la invención, por ejemplo un proceso por lotes (discontinuo) o un proceso semi- o completamente continuo, como el proceso de alimentación.

35 En tal caso también se consideran los procedimientos llamado de siembra tal como se describen, por ejemplo, en EP 0 810 831. Mediante los procedimientos de siembra pueden generarse los copolímeros de la invención con una distribución de diámetros de partículas particularmente bien reproducible.

40 Usualmente se copolimeriza usando al menos un iniciador. Al menos un iniciador puede ser un peróxido. Ejemplos de peróxidos adecuados son peroxodisulfatos de metal alcalino como, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos como peróxido de diacetilo, peróxido de di-ter.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo. Peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, perisobutirato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, permeodecanoato de ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, hexanoato de ter.-butilperoxi-2-etilo y peroxidicarbamato de diisopropilo. También son adecuados los
45 azocompuestos como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo, azobis(2-amidopropan)dihidrocloruro y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).

Iniciadores redox también son adecuados, por ejemplo de peróxidos y compuesto de azufre oxidable. Muy particularmente se prefieren sistemas de acetonbisulfito y peróxido inorgánico como ter.-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (disulfito de sodio) y peróxido orgánico como ter.-C₄H₉-OOH o HO-CH₂SO₂Na y peróxido orgánico como ter.-C₄H₉-OOH. También son particularmente preferidos sistemas como, por ejemplo, ácido ascórbico / H₂O₂.

- 5 Muy particularmente bien adecuados son sales peroxídicas como, por ejemplo, sales de metal alcalino de peroxidisulfato, principalmente K₂S₂O₈ y Na₂S₂O₈.

Como temperatura de polimerización o la temperatura a la cual se realiza el proceso de preparación de la invención pueden seleccionarse temperaturas en el rango de 20 a 105°C, preferible 55 a 100°C. La temperatura seleccionada depende de la característica de descomposición del iniciador usado o de los iniciadores usados.

- 10 Como temperatura a la cual se realiza la subsiguiente neutralización pueden seleccionarse temperaturas en el rango de 10 a 105°C, preferible 20 a 50°C.

Las condiciones de presión en general no son críticas; por ejemplo, son adecuadas presiones en el rango de la presión normal hasta 10 bar.

Es posible seleccionar al menos un emulsionante que puede ser aniónico, catiónico o no iónico.

- 15 Emulsionantes no iónicos corrientes son, por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄-C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 80; residuo de alquilo: C₈-C₃₆). Ejemplos son las marcas Lutensol® de BASF Aktiengesellschaft y las marcas Triton® de Union Carbide.

- 20 Emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, sales de metal alcalino y amonio de sulfatos de alquilo (residuo de alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: 4 a 30, residuo de alquilo: C₁₂-C₁₈) y alkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄-C₁₂), de ácidos alkilosulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alkilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C₉-C₁₆).

- 25 Emulsionantes catiónicos adecuados son, por lo regular sales de amonio, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que tienen un residuo alquilo, aralquilo o heterocíclico de C₆-C₁₈, así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A manera de ejemplo pueden mencionarse acetato de dodecilamonio o el clorhidrato correspondiente, los cloruros o acetatos de diferentes ésteres de ácido etilparafínico de 2-(N,N,N-trimetilamonio), N-cetilpiridinio clorato, sulfato de N-laurilpiridinio así como N-cetil-N,N,N-trimetilamonio bromuro, N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio bromuro, N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio cloruro así como el tensioactivo gemini N,N'-(laurildimetil)etilendiamindibromuro. Otros numerosos ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch (Manual de tensioactivos), editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents (Emulsionantes y detergentes), MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.
- 30

- 35 A la mezcla de reacción pueden agregarse naturalmente otros aditivos que son usuales en la polimerización en emulsión, por ejemplo glicoles, polietilenglicoles, coloides de protección y amortiguadores / reguladores de pH.

Como tiempo de duración para la polimerización en emulsión puede seleccionarse, por ejemplo, un tiempo de duración en el rango de 30 minutos a 12 horas, se prefieren 2 a 5 horas.

A continuación de la propia copolimerización es posible desodorizar, por ejemplo adicionando iniciador que es igual o diferente del iniciador empleado en la propia copolimerización.

- 40 En una modalidad de la presente invención la copolimerización transcurre esencialmente de manera completa. La composición de los copolímeros de la invención no se diferencia de manera mensurable de la composición de los comonómeros.

- 45 En una modalidad de la presente invención el proceso de la invención se realiza del modo de un proceso de una etapa. En tal caso, por proceso de una etapa, en el sentido de la presente invención deben entenderse, por ejemplo, proceso (de lote) discontinuo, y proceso de alimentación, en los cuales una parte de los comonómeros puede cargarse previamente y durante la copolimerización pueden agregarse partes de los comonómeros (alimentación), en cuyo caso la composición de la alimentación respecto de los comonómeros permanece esencialmente constantes durante la copolimerización.

- 50 En otra modalidad de la presente invención el proceso de la invención se lleva a cabo según el modo de un procedimiento de etapas. Por esto, en el sentido de la presente invención se entienden métodos de alimentación,

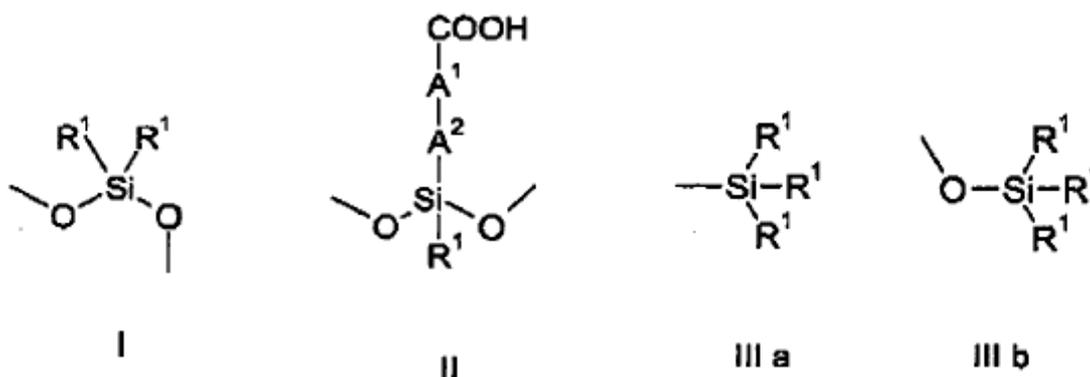
continuamente o discontinuamente, en los que la composición de la alimentación se modifica durante la polimerización en emulsión.

5 Los copolímeros de la invención preparados mediante el proceso de la invención se producen usualmente en forma de dispersiones acuosas, las cuales también son objeto de la presente invención, como ya se mencionó y a partir de las cuales pueden aislarse los copolímeros de la invención mediante métodos conocidos per se, como por ejemplo, retirar el agua evaporando o filtrando, por ejemplo.

Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas que contienen, además del copolímero de la invención, al menos un compuesto de silicona (B).

10 En una modalidad de la presente invención el compuesto de silicona (B) es un polisiloxano que tiene uno o más grupos de ácido carboxílico por molécula.

En una modalidad, los polisiloxanos que tienen uno o varios grupos de ácido carboxílico son aquellos que tienen elementos estructurales de las fórmulas I y II y opcionalmente elementos estructurales III a y/o III b.



15 Los arriba designados elementos estructurales se disponen respectivamente de tal manera que se forman cadenas Si-O-Si-O. La formación de grupos Si-Si es teóricamente posible, pero desempeña un papel inferior en la mayoría de los casos.

En las fórmulas I, II, III a y III b las variables se definen tal como sigue:

R¹ es igual o diferente e independientemente entre sí significa hidrógeno, hidroxilo,

20 Alquil de C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo; principalmente metilo;

Arilo de C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantril y 9-fenantrilo, preferible fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo;

Alcoxi de C₁-C₄, como metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec.-butoxi, ter.-butoxi;

Amino,

25 mono-alquil(de C₁-C₄)amino, por ejemplo -NHCH₃, -NHC₂H₅, -NH(CH₂)₂CH₃, -NH(CH₂)₃CH₃, -NH-CH(CH₃)₂, NHC(CH₃)₃;

di-alquil(de C₁-C₄)amino, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₃)(C₂H₅), -N[(CH₂)₂CH₃]₂, -N(CH₃)CH(CH₃)₂, o A²-A¹-COOH.

En una modalidad preferida de la presente invención, todos los R¹ son iguales y respectivamente metilo.

30 En otra modalidad preferida los elementos estructurales I son respectivamente iguales, en cuyo caso en I respectivamente un R¹ es igual a metilo y el otro R¹ es igual a fenilo.

En una modalidad de la presente invención, los elementos estructurales de la fórmula III a se seleccionan de los siguientes grupos: Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂C₆H₅, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)C₆H₅OH.

En una modalidad de la presente invención, en los elementos estructurales de la fórmula IIIa o III b, respectivamente dos R¹ son iguales y se seleccionan de CH₃ y C₆H₅, y el tercer R¹ es A²-A¹-COOH.

5 A¹ es igual o diferente y significa un alqueno de C₂-C₅ lineal o ramificado, sin sustituir o sustituido con uno o varios alquilo de C₁-C₄ o fenilo, por ejemplo -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -CH(CH₃)CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, preferentemente -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, en cuyo caso alqueno de C₅-C₂₅ puede estar interrumpido por 1 a 8 átomos de O no enlazados entre sí de modo directo.

A2 significa

Un enlace directo.

10 Oxígeno

Grupo amino de la fórmula -NR²-

Grupo carbonilo,

Grupo amido de la fórmula -NR²-CO- o -CO-NR²- o

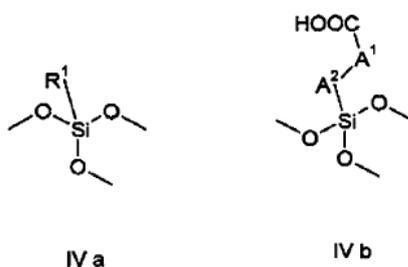
Grupo éster de la fórmula CO-O o O-CO;

15 R² es igual o diferente e independientemente entre sí se selecciona de

Hidrógeno,

Alquilo de C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo.

20 Polisiloxanos, que contienen elementos estructurales de las fórmulas generales I, II así como opcionalmente III a y/o III b, pueden estar estructurados linealmente o tener una estructura cíclica o ramificada. Polisiloxanos ramificados que contienen los elementos estructurales I, II así como opcionalmente III a y/o III b, en general contienen adicionalmente elementos estructurales de las fórmulas IV a o IV b, por ejemplo



25 en las cuales las variables se definen tal como están arriba. Polisiloxanos no ramificados cíclicos que contienen los elementos estructurales de la fórmula general I, II, no contienen usualmente elementos estructurales de las fórmulas III a y III b.

Los elementos estructurales I, II, opcionalmente IV a y IV b, pueden estar distribuidas de modo alterno, como bloques y, preferiblemente, aleatoriamente en moléculas de polisiloxano que contienen grupos de carboxilo.

30 En una modalidad de la presente invención, los polisiloxanos que tienen uno o más grupos de ácido carboxílico por molécula, contienen en el rango de 1 a 50, preferible 2 a 25, particularmente preferible en promedio 2,5 a 15 grupos carboxilo por molécula.

En una modalidad de la presente invención, el peso molecular M_w de polisiloxanos que tienen uno o más grupos de ácido carboxílico por molécula está en el rango de 5000 g a 150.000 g/mol, preferible 10000 a 100.000 g/mol.

La determinación del peso molecular puede realizarse mediante métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante métodos de dispersión de luz o determinaciones de viscosidad.

En una modalidad de la presente invención, todos los grupos de ácido carboxílico o al menos una cierta fracción, por ejemplo un tercio o la mitad de los grupos de ácido carboxílico en los polisiloxanos que tienen uno o más grupos de ácido carboxílico por molécula, están neutralizados. Para neutralizar son adecuados, por ejemplo, sales básicas tales como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos como, por ejemplo, Na o K. Para neutralizar son adecuados, además, amoníaco, alquilaminas tales como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

Otro tipo de compuestos de silicona (B) adecuados son polisiloxanos que no tienen grupos de ácido carboxílico. Polisiloxanos de este tipo que en el contexto de la presente invención también se denominan polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico, contienen en general elementos estructurales de las fórmulas I, opcionalmente III a, III b y IV a, arriba designadas, en cuyo caso las variables se definen tal como están arriba. Se prefieren polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico, empleados de acuerdo con la invención, estructurados a partir de elementos estructurales de las arriba designadas fórmulas I, opcionalmente III a, III b y IV a.

Polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico particularmente preferidos son poli(dimetil)siloxanos y poli(fenilmetil)siloxanos.

Polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico que contienen elementos estructurales de las fórmulas generales I, así como opcionalmente III a, III b y IV a, pueden estar estructurados linealmente o tener una estructura cíclica o ramificada. Polisiloxanos ramificados, desprovistos de ácido carboxílico, que contienen los elementos estructurales I, así como opcionalmente III a y/o III b, contienen en general, adicionalmente, elementos estructurales por ejemplo de la fórmula IV a. Polisiloxanos cíclicos, no ramificados, desprovistos de grupos de ácido carboxílico, que contienen los elementos estructurales de la fórmula general I, usualmente no contienen elementos estructurales de las fórmulas III a y III b.

En una modalidad preferida de la presente invención, todos los R¹ en los polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico son iguales y respectivamente metilo.

En otra modalidad preferida, los elementos estructurales I en los polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico son respectivamente iguales, en cuyo caso en I respectivamente un R¹ es igual a metilo y el otro R¹ es fenilo.

En una modalidad de la presente invención, los elementos estructurales de la fórmula III a en los polisiloxanos desprovistos de grupos de ácido carboxílico se seleccionan de los siguientes grupos: Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂C₆H₅, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)C₆H₅OH.

Usualmente, el peso molecular M_w de los polisiloxanos, desprovistos de grupos carboxilo, empleados según la invención, con los elementos estructurales I, II, opcionalmente III a, III b y IV a, se encuentra en el rango de 500 g a 150.000 g/mol, preferiblemente hasta 10.000 g/mol.

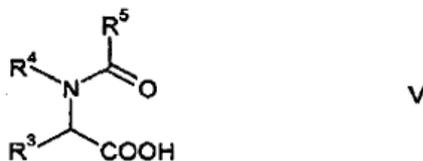
En una modalidad de la presente invención, las formulaciones según la invención contienen 0,1 a 30 % en peso, preferible 0,5 a 15 % en peso de compuesto de silicona (B), principalmente al menos 1 % en peso.

En una modalidad especial de la presente invención, las formulaciones según la invención contienen 1 a 20 % en peso, preferible 2 a 10 % en peso de polisiloxano que tiene uno o varios grupos de ácido carboxílico por molécula.

Las formulaciones acuosas de la invención pueden contener uno o varios emulsionantes (C), por ejemplo 0,5 a 25 % en peso, preferible 1 a 10 % en peso de uno o varios emulsionantes (C), respecto de la formulación acuosa de la invención.

Como emulsionantes pueden emplearse fundamentalmente todos los compuestos con actividad superficial en sistemas acuosos y pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o incluso zwitteriónica.

Emulsionantes particularmente bien adecuados son derivados de aminoácido N-acilados, por ejemplo de la fórmula V



En los cuales las variables se definen como sigue:

R³ significa hidrógeno,

Alquilo de C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butil y ter.-butilo, principalmente metilo;

- 5 Arilo de C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferible fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo;

R⁴ significa alquilo de C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, principalmente metilo;

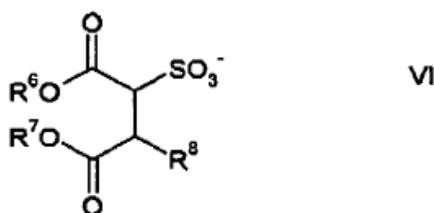
- 10 El grupo CO-R⁵ se deriva usualmente de ácidos grasos saturados o insaturados. Por ácidos grasos saturados se entienden ácidos carboxílicos con grupos alquilo de C₉-C₂₀ que pueden ser lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos. R⁵ puede ser, por ejemplo: n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo.

- 15 CO-R⁵ puede derivarse de un ácido graso insaturados con 9 a 20 átomos de C y uno a 5 dobles enlaces C-C, en cuyo caso los dobles enlaces C-C pueden estar aislados o pueden ser alílicos, por ejemplo, el residuo acilo del ácido linoleico, del ácido linolénico, y muy particularmente preferible del ácido oleico.

- 20 En una modalidad de la presente invención, todos los grupos carboxilo o al menos una cierta fracción, por ejemplo un tercio o la mitad, en los derivados de aminoácido N-acilados empleados como emulsionantes, están neutralizados. Para la neutralización son adecuados, por ejemplo sales básicas tales como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos como, por ejemplo, Na o K. Para la neutralización son adecuados, además, amoniaco, alquilaminas tales como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y muy particularmente alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

- 25 Como representantes ejemplares de compuestos de la fórmula V pueden mencionarse N-oleilsarcosina, N-estearilsarcosina, N-lauroilsarcosina y N-isononanoilsarcosina, así como las respectivas sales de sodio, sales de etanolamonio. Sales de dietanolamonio así como sales de N-metildietanolamonio.

Otros emulsionantes (C) particularmente bien adecuados son sulfitos orgánicos, principalmente aquellos de la fórmula general VI



En los cuales las variables se definen tal como sigue:

- 30 R⁶, R⁷ son iguales o preferentemente diferentes y se seleccionan de hidrógeno,

Alquilo de C₁-C₃₀, ramificado o no ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, preferiblemente residuos ramificados en posición β de la fórmula VI a



- 35

(CH₂CH₂O)_x-O-R¹¹ o [CH(CH₃)CH₂O]_x-O-R¹¹, donde x es un número entero en el rango de 1 a 20 ,

Arilo de C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftil y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo;

R⁸ se selecciona de alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo y principalmente hidrógeno;

- 5 R⁹, R¹⁰ son iguales o preferentemente diferentes y se seleccionan de alquilo de C₁-C₂₇, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo; en cuyo caso la suma de los átomos de C de R⁹ y R¹⁰ es de máximo 30. R⁹ tienen preferentemente dos átomos de C más que R¹⁰; particularmente se prefieren, por ejemplo, combinaciones

R⁹ = n-undecilo y R¹⁰ = n-nonilo,

R⁹ = n-dodecilo y R¹⁰ = n-decilo,

R⁹ = n-tridecilo y R¹⁰ = n-undecilo,

R⁹ = n-tetradecilo y R¹⁰ = n-dodecilo.

- 15 R⁹ = n-pentadecilo y R¹⁰ = n-tridecilo.

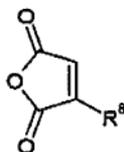
R¹¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, fenilo, orto-tolilo, meta-tolilo, para-tolilo y principalmente hidrógeno.

En una modalidad preferida de la presente invención uno de los residuos R⁶ y R⁷ se selecciona exactamente de hidrógeno y el otro residuo de alquilo de C₁-C₃₀.

- 20 En una modalidad particularmente preferida de la presente invención como emulsionante (C) se selecciona una mezcla de varios compuestos de la fórmula VI que pueden diferenciarse porque en el primer compuesto de la fórmula VI R⁶ es igual a hidrógeno y R⁷ se selecciona de alquilo de C₁-C₃₀ y el segundo R⁷ es igual a hidrógeno y R⁶ se selecciona de alquilo de C₁-C₃₀.

- 25 En una modalidad de la presente invención todos los grupos sulfonilo o al menos una cierta fracción, por ejemplo un tercio o la mitad, en los compuestos, empleados como emulsionantes (C), de la fórmula general VI, están neutralizados. Para la neutralización son adecuados, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos como, por ejemplo, Na o K. Para neutralizar son adecuados, además, amoniaco, alquilaminas como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y muy particularmente alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

La preparación de compuestos de la fórmula VI es conocida per se y está descrita en WO 01/68584. Se logra, por ejemplo, mediante esterificación sencilla o doble de anhídridos de ácido dicarboxílico de la fórmula general VII

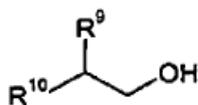


VII

con alcoholes correspondientes que tienen que presentarse puros, seguida de una reacción con disulfuro.

- 35 En lugar de un compuesto puro de la fórmula VI, como emulsionante pueden usarse mezclas de diferentes compuestos que contienen azufre. Por ejemplo, para esterificar es posible emplear la mezcla conocida como oxoaceite 135 u oxoaceite denso 135 (WO 01 /68584).

- 40 En una modalidad de la presente invención, las formulaciones empleadas en el método de la invención pueden contener hasta 40 % en peso, preferible hasta 20 % en peso, respecto de la formulación, de al menos un alcohol de la fórmula VIII



VIII

En cuyo caso, en la fórmula VIII, las variables R^9 y R^{10} se definen como están arriba.

En una modalidad de la presente invención, las formulaciones empleadas en el método de la invención contienen hasta 50 % en peso, preferible hasta 30 % en peso, respecto de la formulación, de al menos un compuesto de la fórmula VIII.

En una modalidad preferida de la presente invención, las formulaciones empleadas en el método de la invención pueden contener hasta 40 % en peso, particularmente preferible hasta 20 % en peso, de mezclas que contienen al menos un alcohol de la fórmula general VIII; a manera de ejemplo de mezclas de este tipo pueden mencionarse Oxoaceite 135 y Oxoaceite 13.

Otros emulsionantes (C) particularmente bien adecuados son fosfatos de alcoholes alcoxilados y principalmente etoxilados (residuo de alquilo de C_{12} - C_{30} , preferible de C_{16} - C_{20} , grado de alcoxilación, preferiblemente grado de etoxilación 2 a 10, preferiblemente 3 a 5) y fosfatos de alquenos alcoxilados y principalmente etoxilados (residuo de alqueno de C_{12} - C_{30} , preferible de C_{14} - C_{20} , con uno a tres dobles enlaces C-C, grado de alcoxilación, preferible grado de etoxilación 2 a 10, preferible 3 a 5). Los fosfatos de alcoholes o alquenos alcoxilados y principalmente etoxilados pueden estar parcialmente o totalmente neutralizados, por ejemplo con un compuesto básico de metal alcalino, principalmente con hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

Ejemplos preferidos de alquilo de C_{12} - C_{30} son n-alquilo de C_{12} - C_{30} , principalmente laurilo (n- $C_{12}H_{25}$), miristilo (n- $C_{14}H_{29}$), palmitilo (n- $C_{16}H_{33}$) y estearilo (n- $C_{18}H_{37}$). Ejemplos preferidos de alqueno de C_{12} - C_{30} son cis-octadec-9-enilo, cis,cis-octadeca-9,12-dienilo y all-cis-octadeca-9,12,15-trienilo.

En una modalidad de la presente invención la formulación acuosa de la invención contiene al menos otro compuesto hidrófugo (D). El compuesto hidrófugo (D) es un compuesto a base de carbono, por ejemplo cera natural o preferentemente sintética, aceite nativo o preferentemente sintético o grasa nativa o preferentemente sintética.

Como ejemplos de ceras naturales pueden mencionarse cera de abejas, cera de corcho, cera montana o cera carnauba.

Como ejemplos de ceras sintéticas pueden mencionarse ceras de polietileno o ceras de copolímero de etileno, tal como pueden producirse, por ejemplo, mediante polimerización de etileno por radicales libres o copolimerización de etileno por radicales libres, por ejemplo, con ácido (met)acrílico o mediante catálisis de Ziegler-Natta. Además pueden mencionarse ceras de poliisobutileno. También pueden mencionarse mezclas de parafina; por éstas se entienden mezclas de hidrocarburos que tienen 12 o más átomos de carbono y usualmente un punto de fusión en el rango de 25 a 45 °C. Mezclas de parafina de este tipo pueden producirse, por ejemplo, en refinerías o instalaciones de craqueo y para el experto en la materia son conocidas como cera parafínica residual y ceras del sasol. Un ejemplo más de ceras sintéticas son ceras de éster montana.

Como ejemplos de aceites naturales pueden mencionarse triglicéridos líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo aceite de pescado, aceite de pata de res, aceite de oliva, aceite de algodón, aceite de ricino, aceite de girasol y aceite de cacahuete.

Como ejemplos de aceites sintéticos pueden mencionarse aceite blanco, aceite de parafina, parafinas funcionalizadas como, por ejemplo, parafinas cloradas o sulfocloradas o también polialquilenglicoles como, por ejemplo, polietilenglicol.

Como ejemplos de grasas naturales pueden mencionarse triglicéridos nativos sólidos a temperatura ambiente tales como, por ejemplo, lanolina, cera de goma laca, así como sus mezclas.

De acuerdo con la invención es posible adicionar aproximadamente 10 a 70, preferible 20 a 40 % en peso de uno o varios otros compuestos hidrófugos (D), respecto de la formulación.

En una modalidad de la presente invención, la formulación acuosa de la invención contiene copolímero (A) en el rango de 1 a 80 % en peso, preferible 5 a 60 % en peso; compuesto de silicona (B) en el rango de 0,1 a 30 % en peso, preferible 0,5 a 15 % en peso, principalmente al menos 1 % en peso; emulsionante (C) en el rango de 0,5 a 25 % en peso, preferible 1 a 10 % en peso; otro(s) compuesto(s) hidrófugo(s) en el rango en total de 10 a 70, preferible

20 a 40 % en peso; en cuyo caso los datos en % en peso están referidos respectivamente a toda la formulación acuosa de la invención.

5 Formulaciones acuosas de acuerdo con la invención son particularmente bien adecuadas para la preparación de cuero. Con ayuda de las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención, el cuero producido se distingue por propiedades de aplicación industrial totalmente ventajosas, principalmente por una tendencia particularmente baja a la formación de no homogeneidades en la distribución de grasa, inducidas por difusión. La tintura de cuero de acuerdo con la invención es particularmente uniforme. Además, no muestra ninguna tendencia mensurable a flor de cuero suelta o a formación de una membrana doble.

10 Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de las formulaciones acuosas de la invención, en lo sucesivo también llamado método de preparación de la invención. El método de preparación de la invención puede realizarse en general de tal modo que se mezclen entre sí los componentes copolímero (A), compuesto de silicona (B), opcionalmente emulsionante(s) (C) así como opcionalmente otro(s) compuesto(s) hidrófugo(s) (D) así como opcionalmente alcohol de la fórmula VIII. El orden de la adición de los componentes individuales por lo regular no es crítico. El mezclado puede suceder, por ejemplo, revolviendo simplemente los componentes, por ejemplo con un mezclador o con un mezclador Ultra-Turrax. En algunos casos se efectúa una homogeneización más, por ejemplo con un homogeneizador de columna. Formulaciones según la invención particularmente estables durante el almacenamiento son obtenidas si se realiza al menos una homogeneización más.

20 Otro objeto de la presente invención es el uso de los copolímeros de la invención para la preparación de formulaciones acuosas de compuestos de siliconas, seleccionadas de emulsiones o dispersiones. (B). Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de formulaciones acuosas de compuestos de silicona (B), seleccionadas de emulsiones o dispersiones, usando copolímeros de la invención.

Las formulaciones según la invención pueden contener emulsionante. Ejemplos de emulsionantes adecuados se han listado previamente.

25 En una variante de la presente invención, para realizar el método de la invención previamente mencionado se emplea hasta un máximo de 2 % en peso de otro emulsionante, respecto de toda la emulsión o dispersión acuosa. En otra variante, no se emplea emulsionante.

30 Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas, seleccionadas de emulsiones y dispersiones, las cuales contienen al menos un copolímero de la invención y (B) al menos un compuesto de silicona. El copolímero de la invención puede emplearse como emulsionante (compatibilizante) para diversas sustancias lipofílicas, principalmente para compuestos de silicona (B).

El compuesto de silicona (B) puede portar grupos carboxilo. En otra variante, el compuesto de silicona (B) no porta grupos carboxilo

35 En una modalidad de la presente invención, el compuesto de silicona (B) es una silicona que es líquida a temperatura ambiente.

40 Las formulaciones acuosas de la invención, principalmente dispersiones o emulsiones, pueden usarse ventajosamente para la preparación de sustratos fibrosos, como antiaglomerantes, productos de limpieza, lubricantes, para el maquinado o procesado de materiales de construcción o en preparaciones cosméticas. Otro objeto de la presente invención es el uso de formulaciones acuosas de la invención, seleccionadas de emulsiones y dispersiones, para la preparación de sustratos fibrosos, como antiaglomerantes, como productos de limpieza, como lubricantes, para el maquinado o procesado de materiales de construcción o en preparaciones cosméticas.

En una modalidad de la presente invención, los sustratos fibrosos se seleccionan de cuero, papel, madera, textil y cartón.

45 Si se desean usar las formulaciones acuosas de la invención, seleccionadas de emulsiones y dispersiones como productos de limpieza o para la limpieza de superficies, es posible partir de superficies cualesquiera, por ejemplo cuero, plástico o caucho. Puede procederse de tal manera que se apliquen las formulaciones acuosas de la invención, seleccionadas de emulsiones y dispersiones, por ejemplo con un producto de limpieza como, por ejemplo, algodón, una esponja, una toalla de papel, trapo o toalla o por medio de un dispositivo para asperger, por ejemplo una dosis de aspersión que se deja actuar después, por ejemplo en el rango de 10 segundos a un día, y luego se retira la emulsión o dispersión de la invención sobrenadante, por ejemplo con un producto para limpieza como, por ejemplo, algodón, una esponja, toalla de papel, trapo o paño. Se obtienen superficies limpias, brillantes.

- 5 Si se desea usar las formulaciones acuosas de la invención, seleccionadas de emulsiones y dispersiones, para el maquinado o procesado de materiales de construcción, entonces se prefiere volver hidrófugos al yeso, piedra, ladrillo holandés y hormigón. Para esto se introduce la dispersión o la emulsión de la invención a la composición cruda de hormigón o se aplica después al material de construcción concernido, por ejemplo untando, remojando o impregnando y después dejando secar.
- 10 Si se desea usar la formulación acuosa de la invención, seleccionada de emulsiones y dispersiones, como preparaciones cosméticas o en preparaciones cosméticas, entonces se prefieren ungüentos, cremas, jabones, lociones, champús y producto para el cuidado del cabello, preparados para el lavado, la ducha y el baño. Otro objeto de la presente invención son preparaciones cosméticas preparadas usando al menos una formulación acuosa de la invención, seleccionada de emulsiones y dispersiones. Las preparaciones acuosas de la invención contienen una emulsión o dispersión de acuerdo con la invención.
- 15 Las preparaciones cosméticas de la invención pueden contener, aparte de agua y una dispersión o emulsión de la invención, una fase de aceite o de grasa (E). La fase de aceite o de grasa (E) puede formarse, por ejemplo, mediante uno o varios aceites, grasas o ceras naturales o sintéticas.
- 15 En una modalidad de la presente invención, la fase de aceite o de grasa (E) se componen de uno, o preferentemente varios, componentes que se describen a continuación.
- 20 Componentes de la fase de aceite y/o de grasa (E) pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de las lecitinas y de los triglicéridos de ácido graso, por ejemplo de los ésteres de triglicerina de ácidos alcano-carboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, de una longitud de cadena de 8 a 24, principalmente 12 a 18 átomos de C. Los triglicéridos de ácido graso pueden seleccionarse ventajosamente, por ejemplo, del grupo de los aceites sintéticos, semisintéticos y naturales como, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendras, aceite de palma, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de germen de trigo, aceite de semilla de uva, aceite de cártamo, aceite de onagra y aceite de nuez de macadamia.
- 25 Otros componentes de la fase de aceite o de grasa (E) pueden seleccionarse del grupo de los ésteres de ácidos alcano-carboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C, así como del grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, de una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C. Ejemplos preferidos son miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isooctilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildodecilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, carbonato de dicaprililo (Cetiol CC) y glicéridos de coco (por ejemplo, miritol 331), dicaprilato/dicaprato de butilenglicol y adipato de di-n-butilo, así como mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de tales ésteres como, por ejemplo, aceite de joboba.
- 30 Otros componentes de la fase de aceite o de grasa (E) pueden seleccionarse del grupo de los hidrocarburos y ceras ramificados y no ramificados, de los éteres dialquílicos de C₅-C₂₀, del grupo de los alcoholes de C₁₂-C₃₀, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, los cuales también pueden asumir la función de formadores de espuma.
- 35 En las composiciones cosméticas de la invención, también pueden emplearse mezclas cualesquiera de los componentes mencionados previamente como fase de aceite o de grasa (E).
- 40 También puede ser ventajoso emplear ceras, por ejemplo palmitato de cetilo, como componente lipídico de la fase de aceite o de grasa (E).
- Componentes preferidos de la fase de aceite o de grasa (E) son seleccionados del grupo de isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, isoicosano, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de alquilo de C₁₂-C₁₅, triglicérido de ácido caprílico-caproico, éter dicaprílico.
- 45 Ejemplos de mezclas preferidas de componentes de la fase de aceite o grasa (E) son seleccionadas de mezclas de benzoato de C₁₂-C₁₅-alquilo y isostearato de 2-etilhexilo, mezclas de benzoato de alquilo de C₁₂-C₁₅ e isononanoato de isotridecilo, así como mezclas de benzoato de alquilo de C₁₂-C₁₅, isostearato de 2-etilhexilo y/o isononanoato de isotridecilo.
- 50 De acuerdo con la invención, particularmente se prefieren como aceites con una polaridad de 5 a 50 mN/m triglicéridos de ácido graso, principalmente aceite de soja y/o aceite de almendras.
- Del grupo de los hidrocarburos pueden usarse, por ejemplo, aceite de parafina, escualano, escualeno y principalmente poliisobutenos opcionalmente hidrogenados como fase de aceite o de grasa (E).

En una modalidad de la presente invención la fase de aceite o grasa (E) puede seleccionarse de alcoholes de Guerbet. Los alcoholes de Guerbet son conocidos como tales y pueden obtenerse, por ejemplo, calentando dos equivalentes de alcohol de la fórmula general $R^{12}-CH_2CH_2-OH$ en presencia, por ejemplo, de Na y/o Cu para obtener alcoholes de la fórmula $R^{12}-CH_2-CH_2-CHR^{12}-CH_2-OH$. En tal caso, R^{12} representa alquilo de C_2-C_{20} , ramificado o preferentemente no ramificado, principalmente representa alquilo de C_3-C_{14} no ramificado, por ejemplo, respectivamente propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo o tetradecilo, no ramificados. Alcoholes de Guerbet adecuados de modo particularmente preferible como fase de aceite o de grasa (E) son 2-n-butiloctanol ($R^{12} = n-C_4H_9$) y 2-n-hexildecanol ($R^{12} = n-C_6H_{13}$) y mezclas de los alcoholes de Guerbet previamente mencionados.

10 Las preparaciones cosméticas de la invención también pueden contener, además, una o varias sustancias fragantes o de aroma (F).

Sustancias fragantes o de aroma (F) adecuadas pueden ser sustancias puras o mezclas de compuestos volátiles naturales o sintéticos, que producen un olor. Sustancias fragantes naturales son extractos de flores (lirio, lavanda, rosa, jazmín, nerolí, ylang-ylang), tallos y hojas (geranio, pachulí, petitgrain), frutas (anís, cilantro, comino, enebro), cáscaras de frutas (bergamota, limón, naranja), raíces (macia, angélica, apio, cardamomo, costus, iris o lirio, cálamo aromático), maderas (de pino, de sándalo, de guaiac, de cedro, palo de rosa), hierbas y pastos (estragón, limonaria, salvia, tomillo), agujas y ramas (abeto rojo, abeto, pino, pino carrasco), resinas y bálsamos (gálbano, elemi, benzoino, mirra, olíbano, opopanax). Además se consideran materias primas de origen animal tales como, por ejemplo, civeto y castóreo. Sustancias fragantes sintéticas típicas son productos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sustancias fragantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de 4-ter.-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre las sustancias fragantes del tipo de los éteres se cuentan, por ejemplo, éter bencilétilico; a las sustancias fragantes del tipo de los aldehídos pertenecen, por ejemplo, alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, oxiacetaldehído de citronelilo, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, a las sustancias fragantes del tipo de las cetonas pertenecen, por ejemplo, iononas, co-isometilonas y metilcedrilcetona, a las sustancias fragantes del tipo de los alcoholes pertenecen anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, alcohol bencilico, alcohol feniletílico y terioneol, a las sustancias fragantes del tipo de los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos y bálsamos. Preferiblemente se prefieren, sin embargo, mezclas de diferentes sustancias fragantes que producen conjuntamente una nota de olor agradable. Incluso los aceites etéricos de baja volatilidad que se usan casi siempre como componentes de sustancias aromáticas, son adecuados como sustancias fragantes, por ejemplo aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de toronjil, aceite de menta, aceite de hojas de canela, aceite de flores de tilo, aceite de enebrina, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálbano, aceite de labolanum y aceite de espliego. Preferentemente se emplean aceite de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, citronelol, alcohol feniletílico, α -hexilcinamaldehído, α -amilcinamaldehído, geraniol, bencilacetona, ciclamenaldehído, linalool, Boisambrene®Forte, ambroxano, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de allamilo, ciclovertal, aceite de espliego, moscatel, aceite de salvia, β -damascona, aceite de geranio borbón, salicilato de ciclohexilo, evernyl, lraldein gamma, ácido fenilacético, acetato de geranilo, acetato de bencilo, óxido de rosa, romilat, irotyl y floramat, solos o en mezclas.

Las preparaciones cosméticas de la invención pueden contener, además, uno o varios aditivos (G). Los aditivos (G) pueden seleccionarse de productos acondicionadores, antioxidantes, ésteres etoxilados de ácidos mono o digrasos de glicerina, espesantes, formadores de espuma, hidratantes y humectantes, biocidas, solventes orgánicos como, por ejemplo, etanol o isopropanol, agentes para brillo y/u otras sustancias para efectos (por ejemplo para rayos de color) y abrasivos. Los agentes para brillo y otras sustancias para efectos (por ejemplo para rayos de color) son esencialmente de importancia estética.

Ejemplos de agentes acondicionadores se listan en International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (Volumen 4, editor: R. C. Pepe, J.A. Wenninger, G. N. McEwen, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 9. Edición, 2002) en la sección 4, subtítulos Hair Conditioning Agents, Humectants, Skin-Conditioning Agents, Skin-Conditioning Agents-Emollient, Skin-Conditioning Agents-Humectant. Skin-Conditioning Agents-Miscellaneous, Skin-Conditioning Agents-Occlusive y Skin Protectans. Otros ejemplos de agentes acondicionadores son los compuestos listados en la EP-A 0 934 956 (páginas 11 a 13) como "water soluble conditioning agent" y "oil soluble conditioning agent". Otros agentes acondicionadores ventajosos representan, por ejemplo, los compuestos denominados como polyquaternium según INCI (principalmente polyquaternium-1 a polyquaternium-56). Un acondicionador muy particularmente preferido es N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propenamino cloruro (Polyquaternium-7).

Otros ejemplos de acondicionadores ventajosos son derivados de celulosa y derivados de goma guar cuaternizada, principalmente guar hidroxipropilamonio cloruro (por ejemplo Jaguar Excel®, Jaguar C 162® (Rhodia), CAS 65497-29-2, CAS 39421-75-5). Copolímeros no iónicos de poli-N-vinilpirrolidona/poliacetato de vinilo (por ejemplo Luviscol®VA 64 (BASF)), copolímeros aniónicos de acrilato (por ejemplo, Luvifliex®Soft (BASF)), y/o copolímeros anfóteros de amida / acrilato / metacrilato (por ejemplo, Amphomer® (National Starch)) pueden emplearse

ventajosamente según la invención como acondicionadores. Otros ejemplos de acondicionadores ventajosos son siliconas cuaternizadas.

Ejemplos de ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina son PEG-10 glicéridos de aceite de oliva, PEG-11 glicéridos de aceite de aguacate, PEG-11 glicéridos de manteca de cacao, PEG-13 glicéridos de aceite de girasol, PEG-15 isostearato de glicerilo, PEG-9 glicéridos de aceite graso de coco, PEG-54 aceite de ricino hidrogenado, PEG-7 aceite de ricino hidrogenado, PEG-60 aceite de ricino hidrogenado, aceite de jojoba etoxilado (PEG-26 ácidos grasos de jojoba, PEG-26 alcohol de jojoba), Glicereth-5 cocoato, PEG-9 glicéridos de ácido graso de coco, PEG-7 cocoato de glicerilo, PEG-45 glicéridos de aceite de palmiste, PEG-35 aceite de ricino, aceite de oliva-PEG-7 ésteres, PEG-6 glicéridos de ácido caprílico / ácido cáprico, PEG-10 glicéridos de aceite de oliva, PEG-13 glicéridos de aceite de girasol, PEG-7 aceite de ricino hidrogenado, glicéridos de aceite de palmiste -PEG-6 ésteres, PEG-20 glicéridos de aceite de maíz, PEG-18 oleato-cocoato de glicerilo. PEG-40 aceite de ricino hidrogenado, PEG-40 aceite de ricino, PEG-60 aceite de ricino hidrogenado, PEG-60 glicéridos de aceite de maíz, PEG-54 aceite de ricino hidrogenado, PEG-45 glicéridos de aceite de palmiste, PEG-80 cocoato de glicerilo, PEG-60 glicéridos de aceite de almendras, PEG-60 glicéridos de "Evening Primrose" (onagra), PEG-200 palmato de glicerilo hidrogenado, PEG-90 isostearato de glicerilo. En este caso, en el contexto de la presente invención, PEG significa polietilenglicol y el número que va a continuación de PEG significa el promedio numérico de las unidades de etilenglicol del polietilenglicol concernido.

Ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina preferidos son PEG-7 cocoato de glicerilo, PEG-9 glicéridos de coco, PEG-40 aceite de ricino hidrogenado, PEG-200 palmato de glicerilo hidrogenado.

Ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina pueden emplearse en las preparaciones cosméticas de la invención para diferentes propósitos. Ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina con 3 a 12 unidades de óxido de etileno por molécula sirven como agentes de reposición de grasa para mejorar la sensación en la piel después de secar, Ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina con 30 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula sirven como solubilizantes para sustancias apolares como las sustancias fragantes. Ésteres etoxilados de ácido mono- o digraso – glicerina con más de 50 unidades de óxido de etileno por molécula se emplean como espesantes.

Ejemplos de antioxidantes adecuados son todos los antioxidantes adecuados o corrientes para aplicaciones cosméticas y/o dermatológicas.

Preferentemente se seleccionan antioxidantes del grupo de los aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptofano), imidazoles (por ejemplo, ácido urocánico), péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo, anserina), carotenoides, carotenos (por ejemplo α -caroteno, β -caroteno, γ -licopina), ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tioredoxina, glutatona, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo, laurilo, palmitoilo, oleilo, γ -linoleilo, colesterilo y glicerilo) así como sus sales, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo, butioninsulfoximinas, homocisteinsulfoximina, butioninsulfonas, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosis muy bajas (por ejemplo pmol a μ mol/kg de la mezcla según la invención), además formadores de (metal)-quelatos (por ejemplo, ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA, ácidos grasos insaturados (por ejemplo, ácido γ -linolénico, ácido linólico, ácido oleico), ácido fólico, furfuralidensorbitol, ubiquinona y ubiquinol, vitamina C y derivados (por ejemplo palmitato de ascorbilo, fosfato de ascorbilo-Mg, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo, vitamina-E-acetato), vitamina A y derivados (vitamina-A-palmitato) así como benzoato de coniferilo de la resina de benzoína, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfuralidenglucitol, camosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido de resina hordihidroguaiac, ácido nordihidroguaiarético, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo, metionina de selenio), estilbenos y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbeno, principalmente óxido de trans-etilbeno) y derivados adecuados (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos).

Espesantes adecuados para las preparaciones cosméticas de la invención son poli(ácidos acrílicos) reticulados y sus derivados, carragenano, xantano, polisacáridos como goma xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos o tiloseno, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa, hidroxicarboximetilcelulosa, hidroxietilpropilcelulosa, hidroxibutimetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa; además, mono- y diésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, de alto peso molecular, alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona. Otros espesantes son filosilicatos.

Espesantes adecuados son, además, por ejemplo, geles de sílice pirogénicos, hidrofílicos, poli(acrilamidas, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona, ésteres de ácidos grasos con polioles como, por ejemplo, pentaeritritol o

trimetilolpropano, alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos o alquiloligoglucósidos de C₁-C₂₀ así como electrolitos como cloruro de sodio y cloruro de amonio.

5 Biocidas adecuados para Preparaciones cosméticas de la invención son productos con efecto especial contra bacterias gram-positivas, por ejemplo triclosán (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), chlorhexidina (1,1'-hexametenbis(5-(4-clorofenil)-biguanida) así como TTC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Biocidas bien adecuados son, además, isotioxalonas como, por ejemplo, 5-cloro-2-metil-3(2H)isotiazolona y 2-metil-3(2H)isotiazolona. Compuestos de amonio cuaternario también son fundamentalmente adecuados y se usan preferiblemente para jabones desinfectantes y lociones de lavado. Numerosas sustancias fragantes también tienen propiedades biocidas. Un gran número de aceites etéricos o sus ingredientes característicos como, por ejemplo, aceite de clavos (eugenol), aceite de menta (mentol) o aceite de tomillo (timol), también muestran una efectividad antimicrobiana pronunciada. Otros biocidas adecuados son compuestos de flúor que son adecuados, por ejemplo, para profilaxis contra caries, como por ejemplo NaF, aminofluoruros.

Ejemplos de formadores de espuma pueden ser, por ejemplo, tensioactivos que contienen grupos sulfona, principalmente laurilsulfato de sodio.

15 Ejemplos de humectantes son sorbitol, glicerina, polietilenglicol, por ejemplo con un peso molecular M_n en el rango de 200 a 1000 g/mol.

Preparaciones cosméticas de la invención pueden contener, además, colorantes, por ejemplo tintes o pigmentos, sustancias para brillo y/u otras sustancias para efectos (por ejemplo, rayos de color).

20 Las preparaciones cosméticas de la invención pueden contener, por ejemplo, uno o varios abrasivos, por ejemplo polietilenglicol, gel de sílice, carbonato de calcio.

Pueden producirse preparaciones cosméticas de la invención, por ejemplo, mezclando la dispersión o emulsión de la invención con uno o varios de las sustancias arriba listadas de la fase de aceite o grasa (E), sustancias fragantes y con aroma (F) y aditivos (G), con agua.

25 Si se desea emplear las dispersiones o emulsiones de la invención como antiaglomerantes o en el proceso de separación de objetos, esto puede efectuarse, por ejemplo, para la preparación de películas o adhesivos desprendibles, o en máquinas de moldeado por inyección para desmoldar sencillamente las piezas moldeadas por inyección. Es posible, por ejemplo, poner en contacto un material con forma de película, por ejemplo una lámina de polímero de poliéster, polietileno, polipropileno o poliuretano, con una dispersión o emulsión de la invención, por un lado o por los dos lados y secar después, por ejemplo al aire. Preferiblemente se mezcla la dispersión o emulsión de la invención con otro material, por ejemplo ácido silícico coloidal, y después se pone en contacto con el material en forma de película.

35 Otro objeto de la presente invención son mezclas, llamadas también brevemente mezclas de la invención que contienen al menos una sustancia hidrofílica y al menos un copolímero de la invención. Las mezclas de la invención pueden contener agua. En una modalidad especial de la presente invención las mezclas de la invención no contienen agua. Ejemplos de sustancias hidrofílicas son alcoholes, principalmente alcanoles de C₁-C₄, polioles, glicerina, alcohol polivinílico y poliacrilatos. Ejemplos de sustancias hidrófugas son compuestos hidrófugos (D).

En una modalidad de la presente invención, las mezclas de la invención contienen la sustancia hidrofílica en el rango de 0,5 a 95 % en peso, la sustancia hidrófuga en el rango de 0,5 a 95 %, copolímero de la invención en el rango de 0,4 a 40 % en eso.

40 Otro objeto de la presente invención es el uso de copolímero (A) y principalmente del copolímero de la invención como componente de pinturas a base de agua y productos de recubrimiento, así como pegamentos, en el mecanizado y procesamiento de metal, por ejemplo en el corte, como compuesto de flotación en extracción de minerales y menas.

La invención se ilustra mediante ejemplos de trabajo.

45 I. Preparación de los copolímeros de la invención (A)

I.1 Preparación de copolímero de la invención (A.1)

Se prepararon las siguientes soluciones y emulsiones.

Solución I.1.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) en 102,6 g de agua destilada

Emulsión I.1.2:

42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,8 g de metacrilato de ter.-butilo (b.1), 258,6 g de hexilacrilato de 2-etilo (c.1) y 12,3 g de n-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 15,2 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio al 15 % en peso y 30,5 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de etoxilados de C₁₆ (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 225,1 ml de agua destilada

Solución I.1.3: 8,2 g de Na₂S₂O₈ se disolvieron en 109,4 ml de agua destilada.

En un recipiente con dispositivo para revolver, de 2 litros, con varias alimentaciones, condensador de reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 195,6 ml de agua destilada y 6,5 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio al 15 % en peso. Luego se deja burbujear nitrógeno a través del material cargado durante 15 minutos y se calienta revolviendo a 80°C.

Después se inició la adición de la solución I.9.3 y se adicionó gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de la solución I.1.3 se inició la adición de la solución I.1.1, la cual se dosificó durante 60 minutos. Después se inició la adición de la emulsión I.1.2. Se adicionó la emulsión I.1.2 durante 3 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por 90 minutos más a 80°C y luego se dejó enfriar a 50°C y después durante 30 minutos se adicionaron 47,9 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención con un contenido de sólidos de 40%. El copolímero de la invención (A.1) tuvo un peso molecular promedio M_w de 10.400 g/mol.

I.2 Preparación de copolímero de la invención (A.2)

Se prepararon las siguientes soluciones y emulsiones:

Solución I.2.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) en 72,1 g de agua destilada

Emulsión I.2.2:

29,7 g de ácido acrílico (a.1), 103,4 g de metacrilato de ciclohexilo (b.2), 327,9 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1) y 14,8 g de n-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 20,1 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio al 15 % en peso y 40,4 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de etoxilados de C₁₆ (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 237 ml de agua destilada.

Solución I.2.3: 9,8 g de Na₂S₂O₈ se disolvieron en 130,7 ml de agua destilada.

En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver, con varios canales de alimentación, Condensador con reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 134 ml de agua destilado y 8,6 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego durante 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 80°C.

Después se inició la adición de la solución I.2.3 y ésta se adicionó gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de la solución I.2.3 se inició la adición de la solución I.2.1, que se dosificó durante 60 minutos. Después se inició la adición de la emulsión I.2.2. Se adicionó la emulsión I.2.2 durante 3 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por otros 90 minutos a 80°C y luego se dejó enfriar a 50°C y después durante 30 minutos se adicionaron 84,1 g de una solución acuosa a 20 % en peso de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención con un contenido de sólidos de 43,4% y un pH de 5,1. El copolímero de la invención (A.2) tenía un peso molecular promedio M_w de 9.200 g/mol.

1.3 Preparación de copolímero de la invención (A.3)

Se prepararon las siguientes soluciones y emulsiones:

Solución I.3.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) en 102,6 g de agua destilada

Emulsión I.3.2:

42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,2 g de acrilato de sec.-butilo (acrilato de 2-metilpropilo) (b.3), 258,6 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1) y 12,1 g de n-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 14,9 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y 29,9 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de etoxilados de C₁₆ (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 225,4 ml de agua destilada.

ES 2 405 546 T3

Solución 1.3.3: 8,1 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 107,6 ml de agua destilada.

5 En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver con varios canales de alimentación, condensador con reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 195,6 ml de agua destilada y 6,4 g una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego por 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 80°C.

10 Después se inició la adición de la solución 1.3.3 y ésta se adicionó gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de la solución 1.3.3 se inició la adición de la solución 1.3.1, que se dosificó durante 60 minutos. Después se inició la adición de la emulsión 1.3.2. Se adicionó la emulsión 1.3.2 durante 3 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por otros 90 minutos a 80°C y luego se dejó enfriar a 50°C y después durante 30 minutos se adicionaron 47,9 g de una solución acuosa al 50 % en peso de solución de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención con un contenido de sólidos de 40,7 % y un pH de 4,9. El copolímero de la invención (A.3) tenía un peso molecular promedio M_w de 9.100 g/mol.

I.4 Preparación de copolímero (A.4)

Se prepararon las siguientes soluciones y emulsiones:

15 Solución I.4.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) en 134 g de agua destilada

Emulsión I.4.2:

20 29,7 g de ácido acrílico (a.1), 78,8 g de acrilato de ter.-butilo (b.4), 327,9 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1) y 14 g de n-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 19 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y 38,1 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de etoxilados- C_{16} (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 227,4 ml de agua destilada.

Solución I.4.3: 9,3 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 124,2 ml de agua destilada.

25 En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver, con varios canales de alimentación, condensador con reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 134,4 ml de agua destilada y 8,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego por 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 80°C.

30 Después se inició la adición de la solución 1.4.3 y ésta se adicionó gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de la solución 1.4.3 se inició la adición de solución 1.4.1, la cual se dosificó durante 60 minutos. Después se inició la adición de la emulsión 1.4.2. Se adicionó la emulsión 1.4.2 durante 3 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por otros 90 minutos a 80°C y luego se dejó enfriar a 30°C y después durante 30 minutos se adicionaron 84,1 g de una solución acuosa al 20 % en peso de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención con un contenido de sólidos de 42,8 % y un pH de 5,1. El copolímero (A.4) tenía un peso molecular promedio M_w de 9.100 g/mol.

1.5 Preparación de copolímero de la invención (A.5)

Se prepararon las siguientes soluciones y emulsiones:

35 Solución I.5.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) en 134 g de agua destilada

Emulsión I.5.2:

40 48,5 g de ácido acrílico (a.1), 76,8 g de metacrilato de ter.-butilo (b.1), 297,3 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1) y 1,4 g de ter.-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 17,5 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y 35,1 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de etoxilados de C_{18} (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 258,7 ml de agua destilada.

Solución I.5.3: 9,5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 125,7 ml de agua destilada.

45 En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver, con varios canales de alimentación, condensador con reflujo y tubo de introducción de gas, se cargaron 140,6 ml de agua destilada y 7,5 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego por 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 90°C.

Después se inició la adición de la solución 1.5.3 y se adicionó gota a gota durante 2,75 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de solución 1.5.3 se inició la adición de la solución 1.4.1 que se dosificaron durante 30 minutos. Después se inició la adición de la emulsión 1.4.2. Se adicionó la emulsión 1.5.2 durante 2 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por otros 60 minutos a 90°C y después durante 15 minutos se adicionaron 110,1 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención con un contenido de sólidos de 42,9 % y un pH de 4,9. El copolímero de la invención (A.5) tenía un peso molecular promedio M_w de 86.000 g/mol.

5

1.6 Preparación de copolímero de comparación (V-CP.6)

Solución 1.6.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) En 102,6 g de agua destilada

10 Emulsión 1.6.2:

42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,8 g de metacrilato de n-butilo, 258,6 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1) y 12,3 g de n-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 15,2 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y 30,5 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiestér de ácido sulfúrico de etoxilados de C_{18} (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 225,1 ml de agua destilada.

15 Solución 1.6.3: 8,2 g de $Na_2S_2O_8$ se disolvieron en 109,4 ml de agua destilada.

En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver, con varios canales de alimentación, condensador con reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 195,6 ml de agua destilada y 6,5 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego por 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 80°C.

20 Después se inició la adición de la solución 1.6.3, la cual se adicionó gota a gota durante 4,5 horas. 3 minutos después del inicio de la adición de la solución 1.6.3 se inició la adición de la solución 1.6.1, la cual se dosificó durante 60 minutos. Después se inició la adición de la emulsión 1.6.2. Se adicionó la emulsión 1.6.2 durante 3 horas revolviendo. Se revolvió por otros 90 minutos a 80°C, luego se enfrió 50°C y después durante 30 minutos se adicionaron 47,9 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 40,2%. El copolímero (VCP.6) tenía un peso molecular promedio M_w de 10.100 g/mol.

25

1.7 Preparación de copolímero de la invención (A.7)

Solución 1.7.1: 38 g de ácido acrílico (a.1) en 25,3 g de agua destilada

Emulsión 1.7.2:

30 36,4 g de ácido acrílico (a.1), 57,6 g de metacrilato de ter.-butilo (b.1), 223,0 g de acrilato de 2-etilhexilo (c.1), 53,2 g de α - $C_{16}H_{32}$ (d.1) y 1,2 g de ter-dodecilmercaptano se emulsionaron con ayuda de 15,6 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y 31,3 g de una solución acuosa al 32 % en peso de la sal de sodio de un semiestér de ácido sulfúrico de alcanol-etoxilado de C_{16} (en promedio 30 mol de óxido de etileno/mol) en 194,0 ml de agua destilada.

35 Solución 1.7.3: 8,2 g de $Na_2S_2O_8$ se disolvieron en 108,4 ml de agua destilada.

En un recipiente de 2 litros, con dispositivo para revolver, con varios canales de alimentación, condensador con reflujo y tubo de introducción de gas se cargaron 105,5 ml de agua destilada y 6,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio. Luego por 15 minutos se dejó burbujear nitrógeno a través del material cargado y revolviendo se calentó a 90°C.

40 Después se inició la adición de la solución 1.7.3 y ésta se adicionó gota a gota durante 2,75 horas. Aproximadamente 3 minutos después del inicio de la adición de la solución 1.7.3 se inició la adición de la solución 1.7.1, la cual se dosificó durante 30 minutos. Después se inició la adición de la emulsión 1.7.2. Se adicionó la emulsión 1.7.2 durante 2 horas, y siguió revolviéndose. Se revolvió por otros 60 minutos a 90°C y después durante 30 minutos se adicionaron 82,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio. Después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una dispersión acuosa según la invención del copolímero (A.7) con un contenido de sólidos de 38,4% y un pH de 4,9. La viscosidad fue de 3185 mPa·s, determinada según DIN EN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield DV-E, husillo No. 3 del conjunto de husillos RV, 50 rpm).

45

Tabla 1: Caracterización de los copolímeros de la invención y de un copolímero de comparación

Copolímero	(a.1) [% en peso]	(b), [% en peso]	(c.1) [% en peso]	(d.1)	Mw [g/mol]	Contenido de sólidos [%]	pH
(A.1)	21,0	(b.1), 16,2	62,8	-	10.400	40	5,0
(A.2)	12,3	(b.2), 21,0	66,7	-	9.200	43,4	5,1
(A.3)	21,3	(b.3) 14,9	63,8	-	9.100	40,7	4,9
(A.4)	12,2	(b.4), 21,7	66,1	-	9.100	42,8	5,1
(A.5)	21,0	(b.1), 16,2	62,8	-	86.000	42,9	4,9
V-CP.6	21,0	x	62,8	-	10.100	40,2	5,0
(A.7)	18,2	(b.1), 14,1	54,6	13,0	n.d.	38,4	4,9

Para preparar V-CP.6, en lugar de un comonomero (b) se usaron 16,2 % en peso de metacrilato de n-butilo.

n.d.: no determinad

II. Ejemplos de aplicación

II.1 Preparación de cuero para muebles libre de cromo

- 5 Los datos en % son siempre % en peso y se refieren a las pieles en salmuera si no se indica otra cosa de manera expresa. Los valores en % en las formulaciones de sustancias activas se refieren siempre al contenido de sólido o contenido de sustancia activa.

10 La piel de una res del sur de Alemania se convirtió con 2,5 % de glutardialdehído y 3 % de curtiente de sulfona de la EP-B 0 459 168, ejemplo K1, en un producto semiterminado correspondiente (*wetwhite*). Después de este curtimiento previo el pH del líquido de baño se encontraba en 3,9. Después de secar parcialmente, los productos semiterminados se rasuraron a un espesor de 1,0 mm y se cortó en cinco tiras de aproximadamente 400 g cada una.

En tambores separados se trataron las tiras respectivamente con 100 % de agua, 6 % de curtiente de sulfona de la EP-B 0 459 168, ejemplo K1, 4 % de tara (curtiente vegetal), 2,5 % de Relugan® EH-S (curtiente de resina) así como 1,5 % de colorante según el ejemplo 4.18 de

15 EP-B1 0 970 148 por 60 minutos a 25°C hasta 30°C en el tambor a 10 revoluciones por minuto. A continuación se ajustó un pH de 3,6 con ácido fórmico y después de otros 20 minutos se cambió el líquido del baño. Al líquido del baño recién hecho (100%) se dosificaron de a 5 % de las dispersiones de copolímeros (A.1) a (A.5) según la invención descritas en los ejemplos I.1 a I.5 o 5 % de una solución acuosa al 40 % en peso de V-CP.6, seguido de 4 % de licor graso según WO 03/023069, ejemplo A, 1 % de Lipamin® OK y 1,5 % más de colorante según el ejemplo

20 4.18 de EP-B1 0 970 148. Después de girar los tambores (abatantar) por 60 minutos más se efectuó una acidificación con ácido fórmico a un pH de 3,2 y antes de descargar el líquido de baño se sacaron muestras correspondientes. Los cueros se lavan dos veces cada una con 100 % de agua, se almacenan húmedos por una noche y después de abatanarse en un marco tensado se secan a 50 °C. Después de chiflar, se evaluaron los cueros de la invención L.1 a L.5 y V-L.6 tal como está abajo.

25 La evaluación se efectuó según un sistema de notas de 1 (muy bien) a 5 (deficiente). La evaluación del agotamiento del líquido del baño se efectuó visualmente según los criterios de colorante residual (extinción) y turbiedad.

Tabla 2: Propiedades de cueros y cueros de comparación

Cuero	Copolímero	Corpulencia	Suavidad	Firmeza de flor	Agotamiento de líquido de baño	Penetración de tinte (sección)	Nivelación de tinturado
L.1	(A.1)	1,5	1	2	2	2	1,5
L.2	(A.2)	2	2	2,5	2,5	2	2
L.3	(A.3)	2	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5
L.4	(A.4)	2	1,5	2	2	1,5	2
L.5	(A.5)	1,5	1	2	2	2	1,5
V-L.6	V-CP.6	3	3,5	2,5	2,5	2,5	3

5 Los resultados de prueba indicaron que los copolímeros de la invención y principalmente aquellos con grupos ter-butilo son licores de polímero sobresalientes. En tal caso, también gustó la sensación al tacto muy natural sin la elasticidad de caucho del cuero, típica en los polímeros, tal como se observa con frecuencia en poliacrilatos y polimetacrilatos sencillos (en el sentido negativo). La penetración del tinte en el cuero y la uniformidad, que fueron evaluadas en su totalidad bien o muy bien, habla de un efecto dispersante adicional de los copolímeros de la invención.

II.2 Preparación de cueros de cuero superior de calzado repelente al agua

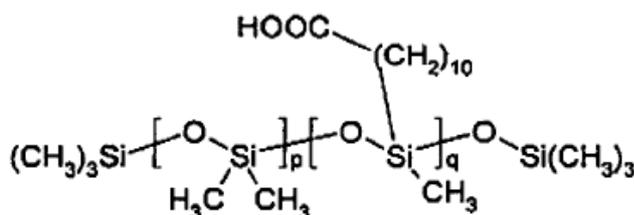
10 Dos cueros de res Wetblue, usuales en el comercio (empresa Packer, USA) se rasuraron a un espesor de 1,7-1,9 mm. La región de núcleo se cortó en cinco tiras cada una de a 800 g. A continuación las tiras se mezclan en un tambor (50l) y una longitud de líquido de baño de 200 % (respecto del peso de rasurada) a un intervalo de 10 minutos con 1,5 % de formiato de sodio y 0,5 % de bicarbonato de sodio así como 1 % del producto de condensación de ácido naftalinasulfónico-formaldehído, preparado según US 5,186,846, ejemplo "Dispersantes 1".
 15 Después de 70 minutos se descargó el líquido de baño. Las tiras se distribuyeron luego en tambores separados para abatanar.

Los tambores separados para abatanar se cargaron con 100 % de agua (25 a 35°C). Después se mezcló con 5 % de una solución acuosa al 40 % en peso de poli(ácido metacrílico) (M_n 30.000 g/mol, pH 5,5). Se abatanó por 20 minutos y se dosificaron sucesivamente, respectivamente, 2 % de curtiembre de sulfona de EP-B 0 459 168, ejemplo K1, y 4% de curtiembre vegetal mimosa. Después de 60 minutos se dosificaron 2 % de una solución acuosa al 50 % en peso (contenido de sólidos) de tintes, cuyos sólidos tenían la siguiente composición:

70 Partes en peso de tinte de EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,

30 Partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Colour Index 1.7.16

Entre tanto, las soluciones de copolímero listadas en la Tabla 1 se emulsionaron con un polisiloxano de la fórmula



25 Como un co-condensado aleatorio con $q = 3$ y $p = 145$ (valores promedio respectivamente), viscosidad cinemática $600 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 20°C , así como sarcósido de N-oleilo (C.1) en proporción de peso respectivamente de 3 : 2 : 0,2 con ayuda de una barra de agitación. Se obtuvieron las cinco emulsiones EM.1 a EM.5 de acuerdo con la invención. En tal caso se muestra que las emulsiones que pueden obtenerse de esta manera a base de las dispersiones de copolímeros de la invención al cabo de 3 días no tenían ninguna tendencia a separación de fases, mientras que en
 30

la caso de una emulsión que se había preparado con V-CP.6 ya después de aproximadamente 5 h se había presentado una separación de fases.

5 Después se mezcló a 50°C con 7 % de cada una de las emulsiones preparadas por barril separado, en cuyo caso el cuero preparado respectivamente con el copolímero (A.1) se mezcló con EM. 1, y se abatanó por 60 minutos. Luego se acidificó nuevamente con ácido fórmico en varias etapas a un pH de 3,5 y se abatanó por 20 minutos más a este pH y se descargó el líquido de baño. En líquido de baño recién hecho (100%-150%) se fija a 40°C con 3% de sulfato de cromo comercialmente usual (Chromitan® B, 33% básico, contenido de Cr₂O₃: 27%) por una duración de 90 minutos. A continuación se lavó dos veces cada una con 150% de agua y el cuero se almacenó por una noche y a 10 continuación se tensó, se secó al vacío, se acondicionó y se chifló. Se obtuvieron los cueros L.7 a L.11 y el cuero de comparación V-L.12. La evaluación se efectuó según un sistema de notas de 1 (muy bien) a 5 (deficiente).

Los resultados se recopilan juntos con las evaluaciones técnicas del cuero en la tabla 3:

Tabla 3: Propiedades de los cueros L.7 a L.11 y del cuero de comparación V-L.12

Cuero	Copolímero	Corpulencia	Suavidad	Firmeza de flor	Nivelación de tinturado y distribución de grasa	Absorción estática de agua [% H ₂ O]	Maeser [Flexiones]
L.7	(A.1)	1	1,5	1	1	19	>100.000
L.8	(A.2)	2	2	2,5	2	21	48.000
L.9	(A.3)	2	2,5	1,5	1,5	25	27.000
L.10	(A.4)	2	2	2	2	24	34.000
L.11	(A.5)	1,5.	1,5		1	19	>100.000
V-L.12	V-CP.6	3	4	2,5	3	29	11.000

15 Los valores de Maeser se determinaron con un probador Maeser según ASTM D 2099 respectivamente como dobles determinaciones. Para determinar la Absorción estática de agua el cuero se sumergió en agua completamente por un lapso de tiempo de 60 minutos. La Absorción estática de agua es respecto del cuero terminado. El tinturado se evaluó por inspección óptica por parte de un equipo de evaluadores. Las evaluaciones se efectuaron con notas tal como en la escuela: 1 (muy bien) a 6 (insatisfactorio).

II.3 Otros ejemplos para la preparación de cuero superior de calzado

20 Una mitad del cuero Wetblue de res comercialmente usual (Packers, Estados Unidos de América) se rasuró a un espesor de 2,0 - 2,1 mm. La región de núcleo se cortó en 4 tiras de aproximadamente 600 g. Las tiras se lavaron apenas en un barril (200% de agua) y luego se neutralizaron con 2 % en peso de formiato de sodio y 0,5 % en peso de carbonato de sodio en 50 % en peso de agua a 35°C por un lapso de 90 minutos. Después de la neutralización se lavaron los cueros con 200 % en peso de agua y se distribuyeron en cuatro barriles.

25 Los barriles se llenaron cada uno con 75 % en peso de agua y 3% de una solución al 40 % en peso de poli(ácido metacrílico) (M_n 30.000 g/mol, pH 5,5). Después de abatanar por 20 min se adicionó una mezcla de 5% curtiente vegetal (mimosa) y 2% de curtiente de sulfona de EP-B 0 459168, ejemplo K1. Después de abatanar por otros 20 min se dosificaron 2 % de una solución acuosa al 50 % en peso (contenido de sólidos) de tintes cuya composición era como sigue:

30 70 Partes en peso de tinte de EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,

30 Partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Colour Index 1.7.16

Otros 20 min más tarde se dosificaron 6% de la emulsión EM.6 o EM.7 según la invención, preparada a partir de la solución del copolímero de la invención (A.1) según el ejemplo 1.1, de un aceite de silicona S.1 o S.2 (aceite de polidimetilsiloxano), viscosidad cinemática 50 mm²/s o 350 mm²/s a 25°C, así como de la sal de sarcosido de N-

ES 2 405 546 T3

oleilo en proporción de peso de 3:1:0,2. Las emulsiones EM.6 y EM.7 según la invención son estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente, 40°C y 60°C respectivamente por 7 días.

- 5 Se abatanó por 60 minutos. Después se dosificaron otros 75% de agua con una temperatura de 60°C. Finalmente se acidificó con HCOOH en varias etapas a un pH de alrededor de 3,6. Se descargó el líquido de baño y se lavó con 200% de agua. Después se fijó en un líquido de baño recién hecho de 100% con 3% de curtierte de cromo libre álcali, basicidad 40. El tiempo de abatanar fue de 90 min y La temperatura de 40°C. A continuación se lavó dos veces cada una con 200% de agua. Los cueros se almacenaron por una noche, luego se tensaron, se secaron al vacío, se acondicionaron y se chiflaron.

Los resultados se recopilan junto con las evaluaciones técnicas de cuero en la Tabla 3a

10

Tabla 3a: Propiedades de los L.13 a L.16.

Cuero	Aceite de silicona	Corpulencia	Suavidad	Firmeza de flor	Tinturado	Absorción estática de agua	Maeser [Flexiones]
L.13	S.1	2	1-2	1-2	2	22	30.000
L.14	S.2	2	2	2	2-3	22	17.000

Notas: 1 (muy bien) – 5 (deficiente)

Absorción estática de agua en % en peso de H₂O absorbida

- 15 Los valores Maeser se realizaron con un probador Maeser según ASTM D 2099. Para determinar la Absorción estática de agua el cuero se sumergió completamente en agua por un lapso de 60 minutos. El tinturado se evaluó visualmente.

II.4 Preparación de cuero para prendas de vestir, guantes y cojines

- 20 Se prepararon de manera análoga a la preparación de emulsiones EM.1 según la invención con las composiciones según la tabla 4. La parte faltante para el 100 % fue respectivamente agua.

Tabla 4: Composición de las emulsiones EM.8 a EM. 10 según la invención

Número	(A.1), [% en peso]	Polisiloxano [% en peso]	(C), [% en peso]
EM.8	50	2	(C.2), 10
EM.9	50	2	(C.3), 10
EM.10	50	2	(C.4), 10
EM.11	50	2	(C.4), 10

(A) designa la cantidad de dispersión según el ejemplo I.1 de copolímeros de la invención (A) en g.

Polisiloxano es el polisiloxano del ejemplo II.2 de la presente solicitud en g.

(C.2): $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-PO}_3\text{Na}_2$

(C.3): $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-PO}_3\text{Na}_2$

(C.4): $\text{cis-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_6\text{-O-PO(OH)}_2$

ES 2 405 546 T3

5 Una mitad de un cuero Wetblue de res, comercialmente usual (Packers, USA), se rasuró a un espesor de 2,0-2,1 mm. El sector de núcleo se cortó en 3 tiras de aproximadamente 700 g. Las tiras se lavaron solo en un barril (200% de agua) y luego se neutralizaron con 2 % en peso de formiato de sodio y 0,5 % en peso de bicarbonato de sodio en 50 % en peso de agua a 35°C por un lapso de 90 minutos. Después de la neutralización se lavaron los cueros con 300 % en peso de agua y se distribuyeron en tres barriles.

10 Los barriles se llenaron cada uno con 100 % en peso de agua y 3% de una solución al 40 % en peso de poli(ácido metacrílico) (M_n 30.000 g/mol, pH 5,5) así como 6% de curtiembre vegetal mimosa. Después de abatanar por 20 min se adicionaron 2% de curtiembre de sulfona de EP-B 0 459 168, ejemplo K1. Después de abatanar por otros 30 min se dosificaron 2 % de una solución acuosa al 50 % en peso (contenido de sólidos) de tintes, cuyos sólidos tenían la siguiente composición:

70 Partes en peso de tinte de EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,

30 Partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Colour Index 1.7.16

Otros 60 minutos más tarde se dosificaron 10% de la emulsión EM.8 o EM.9 o EM.10 de la invención.

15 Se abatanó por 60 minutos. Después se dosificaron otros 100% de agua con una temperatura de 60°C. A continuación se acidificó con HCOOH en 4 etapas a un pH de aproximadamente 3,7. Se descargó el líquido de baño y se lavó con 300% de agua. Después se fijó en un líquido de baño de 150% con 4% de curtiembre de cromo libre de álcali, basicidad 40. El tiempo de abatanar fue de 90 min, el pH de 3,4 y la temperatura de 40°C. A continuación se lavaron dos veces cada una con 300% de agua (25°C). Los cueros se almacenaron por una noche, luego se tensaron, se secaron al vacío, se acondicionaron y se chiflaron.

20 Los resultados se recopilan en la tabla 5 junto con las evaluaciones técnicas de cuero.

Tabla 5: Propiedades de los cueros L.17 a L.19

Cuero	Suavidad	Corpulencia	Maeser [Flexiones]	Absorción estática de agua [%]
L.17	1	2	5000	21
L.18	1	2	8000	17
L.19	1,5	2	5000	23
L.20	1,5	3	5300	20

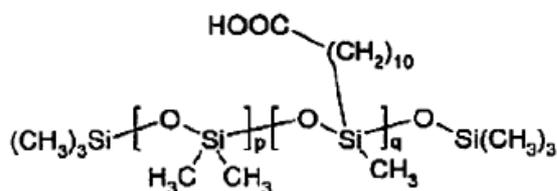
25 Se obtuvieron cueros hidrófugos, suaves, excelentes que eran muy de plena flor y muy bien adecuados para cuero superior suave (napa, *floaters*), además para prendas de vestir, principalmente guantes, y para piezas de muebles, sillas y sofás.

Se encontró que los cueros de la invención no se sentían "excesivamente grasos".

III. Uso de los copolímeros de la invención como emulsionantes

III.1 Preparación de emulsiones de silicona

30 Los copolímeros (A.1) a (A.3) listados en la Tabla 1 se emplearon en forma de sus dispersiones acuosas según ejemplos I.1 a I.3 para emulsionar un polisiloxano de la fórmula



(co-condensado aleatorio con $q = 3$ y $p = 145$, valores promedio respectivamente), viscosidad cinemática $600 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 20°C . Para este propósito se cargaron respectivamente en un vaso de vidrio de a 250 g de los copolímeros (A.1) a (A.3) de la invención como solución acuosa y a 40°C se emulsionaron previamente con un Ultraturax con 70 g del polisiloxano mencionado anteriormente.

A continuación se adicionaron además respectivamente 5 g (1,6 % en peso) de sarcosido de N-oleilo y se homogeneizó a 60°C por Ultraturax y se ajustó el pH con NaOH a 7,5 hasta 8,5. Se obtuvieron las emulsiones (Em.1) a (Em.3), que se sometieron a 40°C a una prueba de almacenamiento. En comparación con una emulsión acuosa, adicionando 7,5 % en peso de sarcósido de N-oleilo y 5 % en peso de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{50}\text{OH}$ se elevó la estabilidad durante el almacenamiento hasta la ocurrencia de una formación de nata visible (separación de fases) por el factor 7 a 20 hasta 12 meses.

III.2. Preparación de dispersiones de cera

En un tanque con dispositivo de agitación se cargaron 500 g del copolímero de la invención (A.2). A 60°C se introdujeron revolviendo, en tres porciones, en total 80 g de cera carnauba fundida (80°C). Como co-tensioactivo se adicionó además 1 % en peso sarcósido de N-oleilo. Durante 30 minutos se enfrió a 30°C revolviendo de modo uniforme (200 RPM). Se obtuvo la emulsión de la invención (Em.4) estable durante el almacenamiento.

La emulsión de la invención (Em.5): en un tanque con dispositivo de agitación se cargaron 500 g del copolímero de la invención (A.3). A 50°C se introdujeron revolviendo por medio de un mezclador de ancla de dos hojas (200 RPM) 90 g de aceite blanco (comercialmente disponible como Tudalen® 3036) y 5 g de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{50}\text{OH}$.

Las emulsiones (Em.4) y (Em.5) de la invención pudieron usarse por sí mismas y preferiblemente en relación de mezcla de (Em.4) a (Em.5) igual a 10/1 hasta 3/1 (proporción en volumen) como agente para el cuidado del cuero y como aceite *pullup*.

La emulsión de la invención (Em.5) pudo servir como componente base para la formulación de líquidos de corte y refrigerantes para el procesamiento de metal. En este caso repercute de manera ventajosa principalmente el efecto anticorrosivo del copolímero de la invención (A3).

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n acuosa que contiene al menos un copol3mero que puede obtenerse mediante copolimerizaci3n de los siguientes comon3meros:
- 5 (a) al menos un 3cido carbox3lico de C₃-C₁₀ etil3nicamente insaturado o al menos un 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado o su anh3drido,
- (b) al menos un (met)acrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,
- (c) al menos un (met)acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.
2. Copol3mero que puede obtenerse mediante copolimerizaci3n de los siguientes comon3meros:
- 10 (a) al menos un 3cido carbox3lico de C₃-C₁₀ etil3nicamente insaturado o al menos un 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado o su anh3drido,
- (b) al menos un metacrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,
- (c) al menos un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.
3. Copol3mero seg3n la reivindicaci3n 2, **caracterizado porque** al menos un comon3mero (b) es un metacrilato de un alcohol de C₄-C₁₀ terciario.
- 15 4. Copol3mero seg3n la reivindicaci3n 2 o 3, **caracterizado porque** puede obtenerse mediante copolimerizaci3n de
- (a) 5 a 30 % en peso de un 3cido carbox3lico de C₃-C₁₀ etil3nicamente insaturado o de al menos un 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado o de su anh3drido,
- (b) 5 a 30 % en peso de metacrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,
- (c) 40 a 90 % en peso de acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.
- 20 5. Copol3mero seg3n una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** es un copol3mero aleatorio.
6. Copol3mero seg3n una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** el 3cido carbox3lico de C₃-C₁₀ etil3nicamente insaturado (a) incorporado por copolimerizaci3n o el 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado (a) incorporado por copolimerizaci3n se presenta en forma al menos parcialmente neutralizada.
- 25 7. Copol3mero seg3n una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** el anh3drido de 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado (a) incorporado por copolimerizaci3n se presenta en forma al menos parcialmente hidrolizada y opcionalmente al menos parcialmente neutralizada.
8. M3todo para la preparaci3n de copol3meros seg3n una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** se polimerizan entre s3 por radicales libres:
- 30 (a) al menos un 3cido carbox3lico de C₃-C₁₀ etil3nicamente insaturado o al menos un 3cido dicarbox3lico de C₄-C₁₀ etil3nicamente insaturado o su anh3drido,
- (b) al menos un metacrilato de un alcohol de C₃-C₁₀ α-ramificado,
- (c) al menos un acrilato de un alcohol de C₄-C₂₀ primario β- o γ-ramificado.
9. Formulaci3n acuosa seg3n la reivindicaci3n 1, que contiene adicionalmente al menos un compuesto de silicona (B).
- 35 10. Formulaci3n acuosa seg3n la reivindicaci3n 1 o 9, que contiene adicionalmente al menos un emulsionante (C).
11. Formulaci3n acuosa seg3n la reivindicaci3n 10, **caracterizado porque** el emulsionante (C) e el fosfato de un alcohol alcoxilado.
12. Uso de copol3meros seg3n una de las reivindicaciones 2 a 7 para la preparaci3n de cueros.

13. Uso de formulaciones acuosas según la reivindicación 1, 9 o 10 para la preparación de cueros.