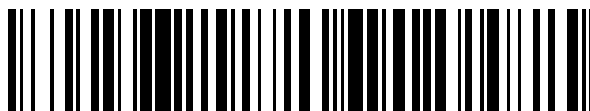


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 591**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/61** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**A61K 8/87** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2003 E 03785844 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 1576025**

54 Título: **Poliéter uretano que contiene grupos alilo**

30 Prioridad:

**17.12.2002 DE 10259036**

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:

**NGUYEN-KIM, SON;  
MATHAUER, KLEMENS y  
WOOD, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 405 591 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

Poliéter uretano que contiene grupos alilo

La presente invención se refiere a un mono- y/o polialilo-poliéter-uretano, a polímeros hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua, que contienen incorporados mediante polimerización un poliéter-uretano de este tipo, así como a productos cosméticos o farmacéuticos que contienen un polímero hidrosoluble o capaz de dispersarse en agua a base de un mono - y/o polialilo-poliéter-uretano.

Los polímeros hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua, aceptables en cosmetología y farmacología, encuentran una aplicación amplia en la cosmetología y en la medicina. Sirven, por ejemplo, de manera muy general como espesantes para diversos tipos de formulaciones como, por ejemplo, geles, cremas o emulsiones. Con frecuencia, para estas aplicaciones se emplean polímeros hidrosolubles, ramificados o reticulados, con funcionalidades aniónicas como, por ejemplo, poli(ácido acrílico) reticulado. Especialmente para los cosméticos capilares se emplean polímeros reticulados con propiedades de formación de película en calidad de acondicionadores con el fin de mejorar la capacidad de secarse y peinarse, la sensación al tacto, el brillo y/o la apariencia del pelo así como de conferir al pelo propiedades antiestáticas. Además de los ya mencionados polímeros que contienen grupos carboxilato, como acondicionadores se emplean con frecuencia polímeros reticulados con funcionalidades catiónicas que tienen una alta afinidad hacia la superficie del pelo cargada negativamente, condicionada por su estructura. Entre estos se cuentan, por ejemplo, copolímeros reticulados de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol cuaternizado, acrilamida y cloruro de dialilo-dimetil-amonio (DADMAC).

El suministro de productos con un perfil complejo de propiedades a menudo crea dificultades. De esta manera, una exigencia que se plantea a los productos cosméticos y farmacéuticos es mantener tan bajo como sea posible el contenido de sustancias inactivas, tales como espesantes. Así, existe demanda de polímeros para productos cosméticos y farmacéuticos que, por un lado, presenten propiedades formadoras de película y, además, que sean adecuados para influir en la reología de las formulaciones de una manera deseada (los llamados polímeros para cabello auto-espesantes). Además, a los productos cosméticos y farmacéuticos de manera creciente se imponen requisitos estéticos por parte del consumidor. De este modo, en el caso de productos de este tipo, se observa una preferencia por formulaciones claras, opacas en forma de geles. En tal caso se muestra, sin embargo, que los polímeros aceptables en cosmetología y farmacología, conocidos del estado de la técnica, a base de reticuladores con bajo peso molecular, por lo regular son susceptibles de mejoramiento respecto de al menos una propiedad de aplicación industrial. De este modo, se distinguen por una hidrosolubilidad insuficiente, propiedades de formación de película insuficientes o por la faltante aptitud para formar geles claros. Por lo tanto, existe la necesidad de polímeros hidrosolubles compatibles en cosmetología y farmacología, preferentemente ramificados o reticulados que eviten estas desventajas.

La WO 99/58100 describe un producto cosmético que contiene al menos un poliuretano reticulado, hidrosoluble o capaz de dispersarse en agua, hecho de al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato ubicados en el extremo y al menos un polímero con grupos reactivos frente a los grupos isocianato, en cuyo caso al menos uno de los componentes contiene un grupo siloxano.

El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar nuevas unidades estructurales de polímeros hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua para la preparación de polímeros asimismo hidrosolubles y capaces de dispersarse en agua, aceptables en cosmetología y/o en farmacología. Los polímeros obtenidos con estas unidades estructurales de polímero deben tener preferentemente una buena hidrosolubilidad y buenas propiedades de formación de película y son adecuados para la preparación de productos en forma de geles.

De manera sorprendente se ha encontrado ahora que este objetivo se logra mediante poliéter-uretanos que tienen al menos un grupo alilo ubicado en el extremo de la estructura del polímero.

Por lo tanto, un objeto de la invención es un poliéteruretano que contiene al menos un grupo alilo, que contiene de modo incorporado

a) al menos un poliéter, el cual contiene un grupo reactivo respecto de los grupos isocianato y un grupo alilo,

b) al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos reactivos respecto de grupos isocianato, el cual se selecciona entre compuestos con un peso molecular promedio numérico de más de 280, que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos y al menos un grupo siloxano por molécula, y

c) al menos un poliisocianato.

En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo abarca grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Son adecuados grupos alquilo de cadena corta como, por ejemplo, grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de cadena recta o

ramificados, preferible alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y particularmente preferible grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Entre estos se cuentan principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo, etc.

Grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y grupos alqueno de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, de cadena larga, adecuados son grupos alquilo y alqueno de cadena recta y ramificados. En tal caso se trata preferentemente de residuos de alquilo preponderantemente lineales, tal como existen también en ácidos grasos y alcoholes grasos, así como oxoalcoholes, naturales o sintéticos, los cuales pueden ser adicionalmente mono-, bi- o polisaturados. Entre estos se cuentan, por ejemplo, n-hexil(en)o, n-heptil(en)o, n-octil(en)o, n-nonil(en)o, n-decil(en)o, n-undecil(en)o, n-dodecil(en)o, n-tridecil(en)o, n-tetradecil(en)o, n-pentadecil(en)o, n-hexadecil(en)o, n-heptadecil(en)o, n-octadecil(en)o, n-nonadecil(en)o, etc.

Cicloalquilo representa preferentemente cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

Arilo comprende grupos arilo no sustituidos y sustituidos y preferentemente representa fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceniilo, fenantrenilo, naftaceniilo y principalmente fenilo, toliilo, xililo o mesitilo.

Una forma de realización adecuada de los poliéter-uretanos según la invención son monoalilo-poliéter-uretanos que tienen un grupo alilo (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) enlazado a la estructura del polímero mediante una cadena de poliéter. Otra forma adecuada de realización son polialilo-poliéter-uretanos que tienen al menos dos grupos alilo enlazados a la estructura del polímero a través de una cadena de poliéter. Por estos también se entienden mezclas de compuestos con diverso contenido de grupos alilo, por ejemplo mezclas que contienen al menos un mono- y al menos un polialilo-poliéter-uretano.

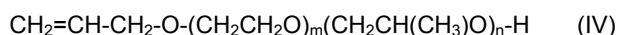
En lo sucesivo se designan los compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico agregando de modo abreviado la sílaba "(met)" al compuesto derivado del ácido acrílico.

Polímeros a base de los polialilo-poliéter-uretanos de la invención pueden formularse ventajosamente como geles en condiciones normales (20 °C). "Consistencia gelatinosa" es presentada por productos que tienen una viscosidad superior al de u líquido y los cuales son auto-soportables; es decir, que retienen una forma conferida a ellos sin una envoltura estabilizadora de forma. Sin embargo, por lo contrario a las formulaciones sólidas, las formulaciones gelatinosas pueden deformarse fácilmente aplicando fuerzas de corte. La viscosidad de los productos gelatinosos se encuentra preferentemente en un rango de más de 600 hasta aproximadamente 60000 mPas. Los geles son preferentemente geles para cabello, en cuyo caso estos tienen una viscosidad de preferentemente 6000 a 30000 mPas.

Por monómeros y polímeros hidrosolubles en el contexto de la presente invención se entienden monómeros y polímeros que se disuelven en agua en al menos 1 g/l a 20 °C. Monómeros hidrofílicos son hidrosolubles o al menos capaces de dispersarse en agua. Por polímeros capaces de dispersarse en agua se entienden polímeros que se descomponen en partículas dispersables bajo la aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo revolviendo. Copolímeros reticulados a base de los polialilo-poliéter-uretanos de la invención son preferentemente hidrosolubles.

El polialilo-poliéter-uretano de la invención contiene como componente a) al menos un polialquilen-glicol-monoalilo-éter (éter del alcohol alílico con un poliéter-diol). Como componente a) los polialquilen-glicol-monoalilo-éteres adecuados tienen en general un número molecular promedio en número en el rango de aproximadamente 150 a 10000, preferible 300 a 5000, particularmente preferible 500 a 4000. El residuo de polialquilenglicol puede derivarse, por ejemplo, de polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Para el experto en la materia son conocidos los métodos adecuados para preparar compuestos del componente a), por ejemplo a partir de alcohol alílico, haluros de alilo o éteres de aliloglicidilo. Productos de este tipo se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo de la empresa BASF Aktiengesellschaft bajo la denominación Pluriol® A 010R y Pluriol® A 011R. Como componente a) se prefiere emplear alcoholes alílicos alcoxilados que contienen incorporados por copolimerización preferentemente al menos un óxido de alquileo seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Los alcoxilados de alcohol alílico pueden contener incorporadas por copolimerización diversas unidades de óxido de alquileo distribuidas aleatoriamente o en forma de bloques. Se prefieren etoxilados de alcohol alílico o copolímeros que contienen óxido de etileno, principalmente copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Preferiblemente, el componente a) se selecciona entre compuestos de la fórmula general IV

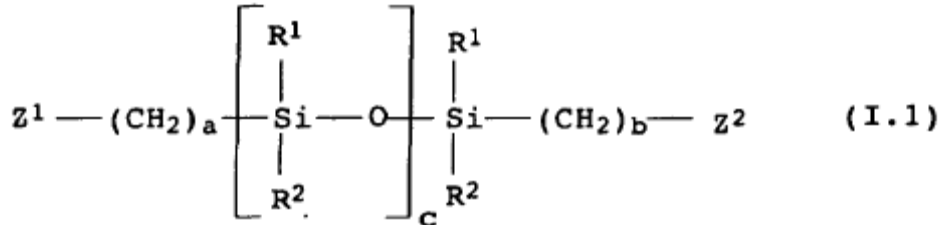


donde

el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y m y n representan un número entero de 0 a 500, en cuyo caso la suma de m y n > 1.

Los compuestos b) se seleccionan preferentemente entre

- Polisiloxanos de la fórmula general I.1



5

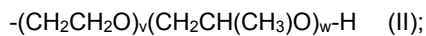
donde

a y b representan independientemente entre sí 1 a 8,

c representa 2 a 100,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo o fenilo,

10 Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> representan independientemente entre sí OH, NHR<sup>3</sup> o un residuo de la fórmula II

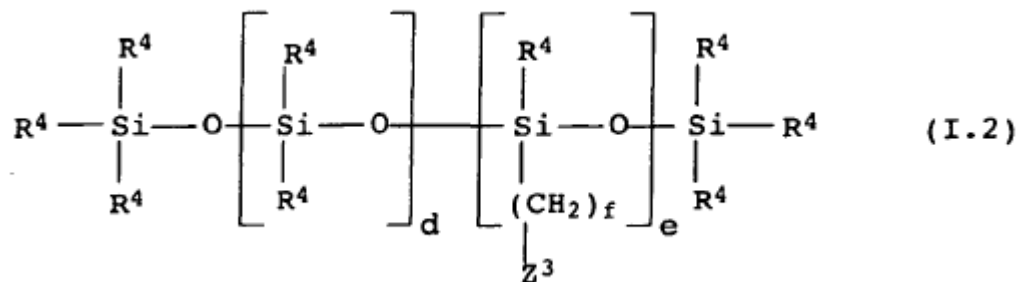


en la fórmula II el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y 5

v y w representan, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 200, en cuyo caso la suma de v y w > 0,

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>;

15 - Polisiloxanos de la fórmula general 1.2



donde

el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

20 los residuos R<sup>4</sup> representan, cada uno independientemente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferentemente metilo, bencilo o fenilo,

d representa un número entero de 5 a 1000,

e representa un número entero de 2 a 100,

f representa un número entero de 2 a 8,

$Z^3$  representa OH,  $NHR^3$ , en cuyo caso  $R^3$  es tal como se definió previamente, o un residuo de la fórmula III



en la fórmula III el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

- 5 x e y representan independientemente entre sí un número entero de 0 a 200, en cuyo caso la suma de x e y > 0, y mezclas de los mismos.

Según una forma adecuada de realización los polisiloxanos b) de la fórmula general I.1 no tienen residuos de óxido de alquileo de la fórmula general II. Estos polisiloxanos b) tienen entonces preferentemente un peso molecular promedio numérico en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferible 400 a 3000.

- 10 Polisiloxanos adecuados b) que no tienen residuos de óxido de alquileo son, por ejemplo, de la marca Tegomer® de Goldschmidt.

Según otra forma adecuada de realización los polisiloxanos b) son copolímeros de silicona-poli(óxido de alquileo) de la fórmula I.1, en cuyo caso al menos uno o ambos residuos  $Z^1$  y/o  $Z^2$  representan un residuo de la fórmula general II.

- 15 Preferentemente, en la fórmula II la suma de v y w se selecciona de tal manera que el peso molecular de los polisiloxanos b) se encuentra en un rango de aproximadamente 300 a 30000.

Preferiblemente, el número total de las unidades de óxido de alquileo de los polisiloxanos b), es decir la suma de v y w en la fórmula II en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferible 5 a 180.

- 20 Según otra forma adecuada de realización, los polisiloxanos b) son copolímeros de silicona-poli(óxido de alquileo) de la fórmula I.2, que tienen al menos dos residuos  $Z^3$  de la fórmula general III.

Preferentemente, en la fórmula III la suma de x e y se selecciona de tal modo que el peso molecular de los polisiloxanos b) se encuentra entonces en un rango de aproximadamente 300 a 30000. Preferiblemente, el número total de las unidades de óxido de alquileo de los polisiloxanos b), es decir la suma de x e y en la fórmula III se encuentra en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.

- 25 Copolímeros adecuados de silicona-poli(óxido de alquileo) b), que se conocen, por ejemplo, bajo el nombre libre internacional dimeticona, son las marcas Tegopren® de Goldschmidt, Belsil® 6031 y 6032 de Wacker, Silvet® L de Witco y Pluriol® ST 4005 de BASF Aktiengesellschaft.

Polisiloxanos b) adecuados también son los polidimetilsiloxanos descritos en la EP-A-277 816.

- 30 Poliisocianatos c) adecuados se seleccionan entre compuestos con 2 a 5 grupos isocianato, prepolímeros de isocianato con un número promedio de 2 a 5 grupos de isocianato, y mezclas de los mismos. Entre estos se cuentan, por ejemplo, di-, tri y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Diisocianatos adecuados son, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 2,3,3-trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, isoforondiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y sus mezclas de isómeros (por ejemplo 80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6), 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- y 4,4'-difenilmetandiisocianato. Un triisocianato adecuado es, por ejemplo, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato. También son adecuados prepolímeros de isocianato y poliisocianatos que pueden obtenerse por adición de los isocianatos mencionados previamente a compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino. Además son adecuados los poliisocianatos que se generan mediante formación de biureta o isocianurato. Se prefiere emplear diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos y principalmente hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y mezclas de los mismos.

- 45 La preparación de los polialilo-poliéter-uretanos se efectúa mediante reacción de los compuestos de los componentes a) y, si están presentes, b) con el componente c). La temperatura se encuentra en tal caso en un rango de aproximadamente 30 a 140 °C, preferiblemente cerca de 40 a 100 °C. La reacción puede efectuarse sin solvente o en un solvente inerte adecuado o en una mezcla de solventes adecuados. Solventes adecuados son solventes polares apróticos, por ejemplo tetrahidrofurano, acetato de etilo, N-metilpirrolidona, dimetilformamida y preferiblemente cetonas tales como acetona y metiletilcetona. La reacción se efectúa preferentemente bajo una

atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, bajo nitrógeno. Además, la reacción se efectúa preferentemente a presión ambiental o bajo presión elevada.

5 La reacción de los componentes se efectúa de tal modo que los poliéter-uretanos de la invención tienen al menos uno, o para los polialilo-poliéter-uretanos al menos dos, grupos de alilo ubicados en el extremo. Al emplear los compuestos del componente b) es conveniente primero preparar un prepolímero que contiene grupos NCO a partir de los compuestos a) y c) y finalmente hacer reaccionar con los compuestos b).

10 Ventajosamente es posible que en la realización del proceso de preparación de los poliéter-uretanos de la invención se prescindan del empleo de solventes orgánicos y principalmente orgánicos inmiscibles con agua o se disminuya su cantidad de empleo. Esto es ventajoso ya que para muchas aplicaciones cosméticas y farmacéuticas, estos solventes tienen que retirarse antes de la formulación de los productos.

Un proceso adecuado para la preparación de un poliéteruretano de la invención es un proceso en el que

15 i) en una primera etapa los compuestos a), opcionalmente una parte de los compuestos b) y al menos una parte de los poliisocianatos c) sin adición de un solvente, a una temperatura de al menos 60 °C y a una proporción entre equivalentes de grupos de isocianato y equivalentes de grupos reactivos respecto de grupos isocianato en un rango de 1,5:1 a 2,2:1, se hacen reaccionar para producir un prepolímero que contiene grupos isocianato, y

ii) en una segunda etapa el prepolímero obtenido en la etapa i) reacciona con los compuestos b) y c) aún no empleados en la etapa i) para producir el poliéter-uretano.

Preferiblemente se obtiene en la etapa i) un prepolímero con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  de a lo sumo 100 °C, preferiblemente de máximo 60 °C.

20 La reacción en la etapa i) se efectúa preferentemente a una temperatura que es más alta que la temperatura de transición vítrea del prepolímero.

En una primera forma de realización los compuestos empleados en la etapa ii) tienen grupos hidroxilo como grupos reactivos respecto de los grupos isocianato y la reacción se efectúa sin adición de un solvente.

25 En una segunda forma de realización, los compuestos b) empleados en la etapa ii) tienen grupos amino primarios o secundarios como grupos reactivos respecto de los grupos isocianato y la reacción se efectúa en presencia de un solvente polar-prótico.

30 Los componentes se emplean preferiblemente en tales cantidades que el alilo-poliéteruretano resultante no presenta esencialmente grupos NCO libres. La proporción entre equivalentes de NCO de los compuestos del componente c) y los equivalentes de los átomos de hidrógeno activos de los componentes a) y, si está presente, b) se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1:1,01 a 1:3, preferible 1:1,1 a 1:2,5, principalmente 1:1,2 a 1:2,2. Opcionalmente, los grupos isocianato libres aún presentes de los alilo-poliéter-uretanos pueden desactivarse mediante reacción a continuación con aminas, preferentemente aminoalcoholes, o con alcoholes de  $C_2$ - $C_4$ , como etanol, n-propanol o isopropanol. Aminas y aminoalcoholes adecuados son los mencionados como componente b1), preferiblemente 2-amino-2-metil-1-propanol.

35 Los alilo-poliéter-uretanos de la invención tienen preferentemente 1 a 40, particularmente preferible 2 a 25 grupos alilo. Una forma especial de realización son monoalilo-poliéter-uretanos. Otra forma especial de realización son polialilo-poliéter-uretanos que tienen dos grupos alilo. Las formas previamente mencionadas de realización son adecuadas ventajosamente para la preparación de copolímeros hidrosolubles o hidrodispersables de baja ramificación o reticulación. Otra forma especial de realización son polialilo-poliéter-uretanos que tienen 3 a 40, preferentemente 4 a 25 grupos alilo. Estos son adecuados de manera ventajosa para la preparación de copolímeros hidrosolubles o hidrodispersables de ramificación o reticulación algo más alta.

El peso molecular promedio numérico de los alilo-poliéter-uretanos es preferentemente de aproximadamente 300 a 25000, particularmente preferible de 400 a 10000.

Particularmente se prefieren alilo-poliéter-uretanos que contienen incorporados por copolimerización

45 a) 40 a 98 % en peso, preferentemente 80 a 96 % en peso, de un alcohol alílico etoxilado con un peso molecular promedio numérico de 400 a 4000 y

b) 0 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 15 % en peso, de al menos un diol con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, y

c) 2 a 40 % en peso, preferentemente 4 a 20 % en peso, de al menos un diisocianato, principalmente hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato.

Además, particularmente se prefieren alilo-poliéter-uretanos que contienen incorporados por copolimerización

a) 50 a 90 % en peso de un alcohol alílico etoxilado con un peso molecular promedio numérico de 400 a 4000

5 b) 1 a 30 % en peso de un poliéter-poliol con un peso molecular promedio numérico en el rango de 300 a 5000 y/o un polidimetilsiloxano alcoxilado con un peso molecular promedio numérico en el rango de 3000 a 20000, y

c) 2 a 49 % en peso, preferentemente 3 a 30 % en peso, de al menos un diisocianato, principalmente hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato.

10 Los poliéter-uretanos de la invención son adecuados ventajosamente para la preparación de polímeros lineales, ramificados o reticulados, hidrosolubles (o al menos hidrodispersables), aceptables en cosmetología o farmacología. Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables de la invención comprenden de manera muy general los productos de la copolimerización por radicales libres de poliéter-uretanos de la invención con compuestos que tienen al menos un enlace doble  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. En tal caso puede tratarse de copolímeros en los que los polialilo-poliéter-uretanos están enlazados covalentemente mediante uno, dos o, si existen, más de dos de sus grupos alilo.

15 Sin embargo, también están comprendidos copolímeros que tienen grupos alilos aún libres, productos del proceso de un injerto al menos parcial de los compuestos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados sobre las cadenas de poliéter de los alilo-poliéter-uretanos, mezclas de homo- y copolímeros de los compuestos etilénicamente insaturados con los alilo-poliéter-uretanos así como mezclas cualesquiera de los componentes previamente mencionados. Polímeros a base de los alilo-poliéter-uretanos de la invención tienen propiedades ventajosas tanto en comparación con polímeros a base de reticuladores de bajo peso molecular (por ejemplo diacrilatos, metilbisacrilamida, divinilbenceno, trialiloamina, etc.) como también en comparación con polímeros a base de reticuladores con alto peso molecular con al menos dos grupos vinilo. De este modo, los polímeros a base de polialilo-poliéter-uretanos se distinguen por una hidrosolubilidad mejorada frente a polímeros reticulados de modo convencional, buenas propiedades reológicas (espesantes), alta flexibilidad, buenas propiedades de formación de película y/o la capacidad de formar geles claros.

25 Otro objeto de la invención es un polímero hidrosoluble o hidrodispersable que contiene incorporado por copolimerización al menos un polialilo-poliéter-uretano, tal como se ha definido previamente, y al menos un compuesto polimerizable por radicales libres, que tiene al menos un enlace doble  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado.

30 Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables de la invención contienen incorporados por copolimerización preferentemente 1 a 25 % en peso, particularmente preferible 2 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización, de al menos un polialilo-poliéter-uretano.

Los polímeros contienen incorporados por copolimerización preferentemente, de modo adicional al polialilo-poliéter-uretano, al menos un compuesto M1) no iónico hidrofílico, polimerizable por radicales libres.

35 El polímero hidrosolubles o hidrodispersable de la invención contiene incorporado por copolimerización preferentemente 50 a 99 % en peso, particularmente preferible 60 a 98 % en peso, principalmente 70 a 95 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización, de al menos un compuesto M1) no iónico, polimerizable por radicales libres.

40 El compuesto M1) no iónico, polimerizable por radicales libres, se selecciona preferentemente entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, N-vinilolactamas, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ésteres y amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, que tienen un grupo amino primario o secundario, éteres de vinilo, compuestos heterocíclicos, no iónicos, hidrofílicos, vinilo- y alilosustituidos y mezclas de los mismos.

45 Amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados adecuadas como monómeros no iónicos M1) son, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, etacrilamida y mezclas de las mismas. Se prefieren acrilamida y/o metacrilamida.

50 Monómeros M1) no iónicos hidrofílicos preferidos son N-vinilolactamas y sus derivados que pueden tener, por ejemplo, uno o varios sustituyentes alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, etc. Entre estos se cuentan, por ejemplo, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama, etc. Se prefiere emplear N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

N-vinilamidas adecuadas como monómeros M1) no iónicos hidrofílicos son, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida, N-vinil-butiramida y mezclas de las mismas. N-vinilformamida se emplea de modo preferido.

5 Monómeros M1) no iónicos hidrofílicos adecuados son además los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, etc. con alcanodiolos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Entre estos se cuentan, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, etacrilato 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-butilo, metacrilato de 3-hidroxi-butilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, etc. Preferentemente se emplean acrilato de hidroxi-etilo y metacrilato de hidroxi-etilo. También son monómeros adecuados los ésteres de los ácidos previamente mencionados con trioles y polioles como, por ejemplo glicerina, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, etc.

Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables contienen preferentemente al menos un compuesto M1) no iónico hidrofílico, incorporado por copolimerización, que se selecciona entre acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilacetamida y mezclas de los mismos.

15 Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables de la invención contienen preferentemente de modo adicional al menos un polialilo-poliéter-uretano y al menos un compuesto M1) no iónico hidrofílico, polimerizable por radicales libres, al menos un compuesto M2) polimerizable por radicales libres con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y al menos un grupo ionogénico y/o iónico, incorporados por copolimerización por molécula.

20 El polímero de acuerdo con la invención contiene preferentemente hasta 25 % en peso, particularmente preferible 1 a 20 % en peso, principalmente 2 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización, de al menos un monómero M2) con al menos un grupo ionogénico y/o iónico incorporado por copolimerización por molécula.

25 Los grupos ionogénicos o iónicos se seleccionan preferentemente entre grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido fosfónico y sus sales que pueden obtenerse mediante neutralización parcial o completa con una base, así como grupos amino que pueden estar parcial o completamente protonizados y cuaternizados.

30 Los monómeros M2) con grupos anionogénicos/aniónicos se seleccionan preferentemente entre ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sales y mezclas de los mismos. Entre estos se cuentan ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 25, preferentemente 3 a 6, átomos de C, que también pueden emplearse en forma de sus sales o anhídridos. Ejemplos de estos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fumárico. Entre estos se cuentan los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6, átomos de C, por ejemplo de ácido maleico como maleato de monometilo. Entre estos también se cuentan ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilofosfónico y ácido alilofosfónico y las sales, principalmente las sales de sodio, potasio y amonio de estos ácidos. Los monómeros con grupos anionogénicos/aniónicos pueden emplearse como tales o como mezclas entre sí. Las fracciones en peso indicadas se refieren completamente a la forma ácida.

45 Preferentemente, para la preparación de los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables de acuerdo con la invención se emplean monómeros con grupos anionogénicos/aniónicos que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y mezclas de los mismos.

Particularmente se prefieren los monómeros anionogénicos/anionogénicos se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas que contienen ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Según otra forma de realización los monómeros M2) con grupos ionogénicos/iónicos son aquellos con grupos cationogénicos/catiónicos.

50 Preferiblemente, los grupos cationogénicos y/o catiónicos son grupos nitrogenados tales como grupos amino primarios, secundarios y terciarios, así como grupos amonio cuaternarios. Los grupos nitrogenados son grupos preferentemente amino terciarios o grupos amino cuaternarios. Los grupos catiónicos cargados pueden generarse a partir de los nitrógenos de amino mediante protonización, por ejemplo con ácidos carboxílicos, como ácido láctico, o ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; o mediante cuaternización, por ejemplo



con agentes de alquilación, como haluros o sulfatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Ejemplos de tales agentes de alquilación son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

5 Monómeros adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Aminoalcoholes preferidos son aminoalcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, las cuales están dialquilados de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> en el nitrógeno de amina. Como componente ácido de estos ésteres son adecuados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Se prefieren (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-di-metilaminociclohexilo.

15 Monómeros M2) adecuados son además las amidas de los ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados previamente mencionados con diaminas, los cuales tienen al menos un grupo primario o secundario. Se prefieren diaminas que tienen un grupo amino terciario y un grupo amino primario o secundario. Se prefiere emplear como monómeros N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc. Se emplean de modo particularmente preferido N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

20 Monómeros M2) adecuados son además N,N-dialiloaminas y N,N-dialilo-N-alquilaminas y sus sales por adición de ácido y productos de cuaternización. Alquilo en este caso representa preferentemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>. Se prefieren N,N-dialilo-N-metilamina y compuestos de N,N-dialilo-N,N-dimetilamonio como, por ejemplo, los cloruros y bromuros.

Monómeros M2) adecuados con grupos cationogénicos/catiónicos son además heterociclos de nitrógeno vinilo- y alilosustituídos, como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil- y alilosustituídos, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilopiridina, y las sales de los mismos.

25 Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables de la invención pueden contener, incorporados por copolimerización, en caso de desearse, hasta 15 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 10 % en peso, de al menos otros monómero M3). Estos monómeros adicionales son preferentemente seleccionados entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanos de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, N-alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monoolefinas de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, macrómeros de siloxano y mezclas de los mismos. N-Alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-ter.-butil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida, etc.

40 Los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables según la invención pueden contener, incorporados por copolimerización, si se desea, al menos un agente de reticulación; es decir, un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces etilénicamente insaturados. Preferentemente se emplean agentes de reticulación en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 3 % en peso, respecto del peso total de los componentes para polimerización, de los componentes usados.

Como monómeros que se reticulan, que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, se emplean, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílicos etilénicamente insaturados, como ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes polihídricos, éteres de alcoholes al menos dihidricos como, por ejemplo, éteres de vinilo o éteres de alilo.

45 Ejemplos de los alcoholes que sirven de fundamento son alcoholes dihidricos como 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2,3-butandiol, 1,4-butandiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentandiol, 1,5-pentandiol, 1,2-hexandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, 1,2-dodecandiol, 1,12-dodecandiol, neopentilglicol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, monohidroxi-pivalato de neopentilglicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-propil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tio-pentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares respectivamente de 200 a 10000. Además de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden emplearse copolímeros en bloques de óxido de etileno o de óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno. Ejemplos de los alcoholes con más de dos grupos OH que sirven de fundamento son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitán, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Obviamente también pueden emplearse los alcoholes polihídricos después de reaccionar con óxido de etileno u

óxido de propileno, como los etoxilados o propoxilados correspondientes. Los alcoholes polihídricos también pueden transferirse primero a los correspondientes éteres de glicidilo mediante reacción con epiclorhidrina.

5 Otros agentes de reticulación adecuados son los ésteres de vinilo o los ésteres de alcoholes monohídricos, insaturados, con ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitropentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotilico, cis-9-octadecen-1-ol. Pero también es posible esterificar alcoholes monohídricos, insaturados, con ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

10 Otros agentes de reticulación adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihídricos arriba descritos, por ejemplo el ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

15 Además, son adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o cíclicos, de cadena recta o ramificados, que disponen de al menos dos dobles enlaces, que no pueden estar conjugados en el caso de los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20000.

20 Además, son adecuadas las amidas de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, y N-aliloaminas de aminas al menos difuncionales como, por ejemplo, 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isoformondiamina. Asimismo son adecuadas las amidas de aliloamina y ácidos carboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos al menos dibásicos, tal como han sido descritos arriba.

También son adecuadas como agentes de reticulación trialiloamina o las sales de amonio correspondientes, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilometilamonio.

25 Además, pueden emplearse los compuestos de N-vinilo de los derivados de urea, al menos amidas bifuncionales, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros agentes de reticulación adecuados son divinildioxano, tetraalilosilano o tetravinilsilano.

30 Agentes de reticulación particularmente preferidos son, por ejemplo, metilénbisacrilamida, divinilbenceno, trialiloamina y sales de trialiloamonio, divinilimidazol, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polihídricos con ácido acrílico o ácido metacrílico, metacrilatos y acrilatos de poli(óxidos de alquileo) o alcoholes polihídricos que han reaccionado con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o epiclorhidrina, así como éteres de alilo- o de vinilo de alcoholes polihídricos, por ejemplo 1,2-etandiol, 1,4-butandiol, dietilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrol, sorbitán y azúcares como sacarosa, glucosa, manosa.

35 Particularmente preferidos como agentes de reticulación son éter de pentaeritroltrialilo, éteres de alilo de azúcares como sacarosa, glucosa, manosa, divinilbenceno, N,N'-metilénbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, y (met-)acrilatos de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina o (met)acrilatos de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina, que han reaccionado con óxido de etileno y/o epiclorhidrina. Muy particularmente se prefieren N,N'-metilénbisacrilamida, diamida de ácido dialilo-tartárico, ftalato de dialilo, dialilourea, di(met)acrilato de glicol, (met)acrilato de alilo, así como éteres de polialilo.

40 Según una forma adecuada de realización la copolimerización para la preparación de los polímeros hidrosolubles o hidrodispersables según la invención se efectúa en presencia de al menos un compuesto del componente d), que se selecciona entre

d1) Compuestos que contienen poliéteres,

d2) Polímeros que tienen al menos 50 % en peso de unidades de repetición que se derivan de alcohol vinílico,

45 d3) almidón y derivados de almidón,

y mezclas de los mismos.

Si la copolimerización por radicales libres se efectúa en presencia de al menos un compuesto del componente d) se obtienen copolímeros con propiedades ventajosas. Esto puede atribuirse, por ejemplo, a una acción del componente

d) como coloide de protección o emulsionante. Esto también puede resultar, por ejemplo, de al menos un injerto parcial sobre el componente d), como base de injerto. Sin embargo, también son concebibles otros mecanismos diferentes de un injerto. Los copolímeros según la invención abarcan de manera muy general los productos de proceso de la copolimerización por radicales libres, por los cuales se entienden, por ejemplo, polímeros de injerto puros, mezclas de polímeros de injerto con compuestos no injertados del componente d), copolímeros de los monómeros mencionados previamente, así como mezclas cualesquiera. Los contenidos de los compuestos no injertados del componente d) pueden ser ventajosos dependiendo del propósito de aplicación de los copolímeros anfólicos. Compuestos especiales d1) pueden tener una acción como emulsionante o coloide de protección.

La cantidad de empleo del componente d) es preferentemente de 1 a 25 % en peso, particularmente preferible de 3 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización.

Compuestos d1) que contienen poliéteres y que son adecuados son, por ejemplo, polímeros no iónicos, hidrosolubles o hidrodispersables, que tienen unidades de repetición de óxido de alquileo. El contenido de unidades de repetición de óxido de alquileo es preferentemente de al menos 30 % en peso, respecto del peso total del compuesto d1). Compuestos que contienen poliéter d1), que son adecuados, son, por ejemplo, polialquilenglicoles, poliésteres a base de polialquilenglicoles, poliéter-uretanos así como derivados de silicona que contienen grupos de poli(óxido de alquileo).

Polialquilenglicoles adecuados como componente d1) tienen en general un peso molecular promedio numérico en el rango de aproximadamente 150 a 100000, preferible 300 a 50000, particularmente preferible 500 a 40000. Polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Óxidos de alquileo adecuados para la preparación de copolímeros de óxido de alquileo son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden contener incorporadas por copolimerización las unidades de óxido de alquileo de manera distribuida aleatoriamente o en forma de bloques. Ventajosamente se emplean homopolímeros del óxido de etileno o copolímeros que contienen óxido de etileno. El contenido de unidades de repetición derivadas de óxido de etileno es preferentemente de 40 a 99 % en peso. Son adecuados, por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de butileno así como copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y al menos un óxido de butileno. Como componente d1) también son adecuados los éteres de alilo de los previamente mencionados polialquilenglicoles.

Polímeros ramificados que contienen poliéteres d1) pueden prepararse, por ejemplo, adicionando al menos uno de los óxidos de alquileo mencionados previamente a residuos de polialcohol, por ejemplo a pentaeritritol, glicerina o a alcoholes de azúcar como D-sorbitol y D-manita, o a polisacáridos como celulosa o almidón. Las unidades de óxido de alquileo pueden estar presentes en el producto de adición de manera distribuida aleatoriamente o en forma de bloques.

También es posible usar poliésteres de poli(óxidos de alquileo) y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido adipico y ácido tereftálico como compuesto que contiene poliéter d1). Poliésteres de poli(óxidos de alquileo) adecuados, con masas moleculares de 1500 a 25000 se describen, por ejemplo, en EP-A-0 743 962. Además, también pueden usarse policarbonatos de la ración de poli(óxidos de alquileo) con fosgeno o con carbonatos como, por ejemplo, carbonato de difenilo, así como poliuretanos de la reacción de poli(óxidos de alquileo) con diisocianatos alifáticos y aromáticos como compuesto d1).

Según una forma preferida de realización, para la preparación de los copolímeros anfólicos se emplea un componente d1) que comprende al menos un poliéter-uretano.

Poliéteruretanos adecuados son los productos de condensación de poliéter-poliol, como poliéter-dioles, con poliisocianatos, tales como diisocianatos. Poliéterpoliols adecuados son los ya mencionados polialquilenglicoles que pueden obtenerse, por ejemplo, de la polimerización de éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, o de la reacción de uno o varios óxidos de alquileo con una molécula iniciadora que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos.

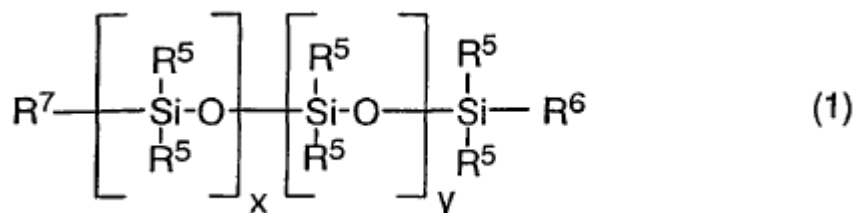
Poliisocianatos adecuados se seleccionan entre compuestos con 2 a 5 grupos isocianato, prepolímeros de isocianato con un número promedio de 2 a 5 grupos isocianato, y mezclas de los mismos. Entre estos se cuentan, por ejemplo, di-, tri- y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Diisocianatos adecuados son, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, 2,3,3-trimetilhexametildiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, isoforondiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidildiisocianato y sus mezclas de isómeros (por ejemplo 80% de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6), 1,5-naftildiisocianato, 2,4- y 4,4'-difenilmetandiisocianato. Un triisocianato adecuado es, por ejemplo, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato. Además, son adecuados prepolímeros de isocianato y poliisocianatos que pueden obtenerse por adición de los isocianatos mencionados previamente a compuestos polifuncionales que contiene grupos hidroxilo o amino. Además son adecuados poliisocianatos que se generan mediante formación de biureta o isocianurato. Se emplean

preferiblemente hexametildiisocianato, hexametildiisocianato trimerizado, isoforondiisocianato, 2,4-toluidiisocianato, 2,6-toluidiisocianato, y mezclas de los mismos.

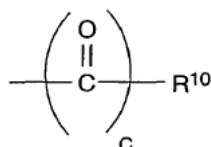
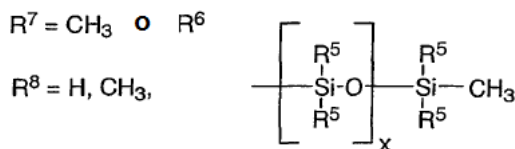
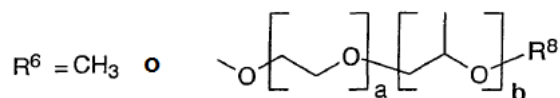
Según otra forma preferida de realización, para la preparación de los copolímeros anfóliticos se emplea un componente d1) que comprende al menos un derivado de silicona que contiene poli(óxido de alqueno).

5 Derivados de silicona d1) adecuados son los conocidos bajo los nombres INCI copolioses de dimeticona o surfactantes de silicona como, por ejemplo, los compuestos disponibles bajo los nombres de marca Abil® (de T. Goldschmidt), Alcasil® (de Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (de Genesee), Belsil® (de Wacker), Silwet® (de OSI) o Dow Corning (de Dow Corning). Estos incluyen compuestos con los números CAS 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

10 Compuestos d1) particularmente adecuados son aquellos que contienen los siguientes elementos estructurales:

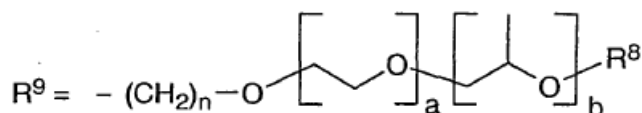


en cuyo caso:



15  $R^{10}$  significa un residuo orgánico de 1 a 40 átomos de carbono que puede contener grupos amino, de ácido carboxílico o sulfonato o para el caso en que  $c = \text{O}$ , también significa el anión de un ácido inorgánico,

y en cuyo caso los residuos  $R^5$  pueden ser idénticos o diferentes, y provienen del grupo de los hidrocarburos alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos alifáticos con 3 a 20 átomos de C, son de naturaleza aromática o son iguales a  $R^9$ , en cuyo caso:



20 y n es un número entero de 1 a 6,

x e y son números enteros de tal modo que el peso molecular del bloque de polisiloxano se encuentra entre 300 y 30000,

a,b pueden ser números enteros entre 0 y 50 con la condición de que la suma de a y b es mayor que 0,

y c es 0 o 1.

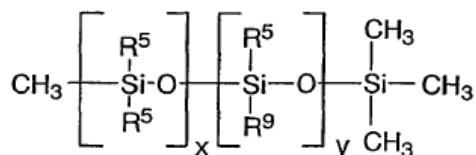
Residuos preferidos  $R^6$  y  $R^9$  son aquellos en los que la suma de a+b se encuentra entre 5 y 30.

5 Se prefieren los grupos  $R^5$  seleccionados del siguiente grupo: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo y octadecilo, residuos cicloalifáticos, especialmente ciclohexilo, grupos aromáticos, especialmente fenilo o naftilo, residuos mixtos aromáticos-alifáticos como bencilo o feniletilo así como toliilo y xililo y  $R^9$ .

10 Residuos particularmente adecuados  $R^8$  son aquellos en los que en el caso de  $R^8 = -(CO)c-R^{10}$ ,  $R^{10}$  significa un residuo cualquiera alquilo, cicloalquilo o arilo el cual tiene entre 1 y 40 átomos de C y el cual puede tener otros grupos ionogénicos como  $NH_2$ ,  $COOH$ ,  $SO_3H$ .

Residuos inorgánicos preferidos  $R^{10}$  son, para el caso  $c = O$ , fosfato y sulfato.

Derivados de silicona d) particularmente preferidos son aquellos de la estructura general:



15 Como base de injerto son adecuados preferentemente, además, polímeros d2) que poseen al menos 50 % en peso de unidades de alcohol vinílico. Preferiblemente, estos polímeros contienen al menos 70 % en peso, muy particularmente preferible 80 % en peso de unidades de alcohol polivinílico. Tales polímeros se preparan usualmente mediante polimerización de un éster de vinilo y una alcoholólisis, aminólisis o hidrólisis subsiguientes, al menos parciales. Son preferibles ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de  $C_1-C_{12}$  lineales y ramificados, muy particularmente preferible es acetato de vinilo. Los ésteres de vinilo también pueden emplearse, obviamente, en mezcla.

20 Como comonómeros del éster de vinilo para la síntesis de la base de injerto d2) se consideran, por ejemplo, N-vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, cloruro de 3-metil-1-vinilimidazol, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, cloruro de dialiloamonio, estireno, alquilestirenos.

25 Otros comonómeros adecuados para la preparación de la base de injerto d2) son, por ejemplo, ácidos carboxílicos de  $C_3-C_6$  monoetilénicamente insaturados como, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, así como sus ésteres, amidas y nitrilos como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de estearilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, anhídrido maleico así como sus hemiésteres, (met)acrilatos de alquilenglicol, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, N-ter.-butilacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éter de vinilo como, por ejemplo, éter metil-, etil-, butil o dodecivinílico, monómeros catiónicos como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, tales como acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, así como las sales de los monómeros mencionados de último con ácidos carboxílicos o ácidos minerales así como los productos cuaternizados.

35 Bases de injerto preferidas d2) son polímeros que se preparan mediante homopolimerización de acetato de vinilo y a continuación hidrólisis, alcoholólisis o aminólisis, al menos parciales.

40 Bases de injerto d2) particularmente preferidas son polímeros que se preparan mediante homopolimerización de acetato de vinilo y subsiguiente saponificación al menos parcial. Tales polímeros que contienen unidades de alcohol polivinílico se encuentran disponibles bajo el nombre Mowiol®.

45 Preferiblemente se emplean como componente d) almidones y/o derivados de almidones d3). Entre estos se cuentan sustancias que contienen estructura de sacáridos. Tales sustancias naturales son, por ejemplo, sacáridos de procedencia vegetal o animal o productos que se han generado mediante el metabolismo por parte de los microorganismos, así como sus productos de degradación. Bases de injerto d3) adecuadas son, por ejemplo, oligosacáridos, polisacáridos, polisacáridos degradados por oxidación, enzimática o hidrolíticamente, polisacáridos

degradados por oxidación hidrolíticamente o polisacáridos degradados por oxidación enzimáticamente, oligo- o polisacáridos químicamente modificados y mezclas de los mismos. Productos preferidos son los compuestos mencionados en la US 5,334,287 en la columna 4, renglón 20 a columna 5, renglón 45.

Productos comercialmente disponibles son las marcas C-Pur® y C-Dry® de Cerestar.

- 5 En caso de desearse, pueden emplearse mezclas de compuestos del componente d).

Una forma preferida de realización son copolímeros que pueden obtenerse por copolimerización en presencia de al menos un compuesto d1) que se selecciona entre poli(óxidos de alquileno), derivados de silicona que contienen polióxidos de alquileno y mezclas de los mismos.

- 10 Los copolímeros de la invención tienen preferentemente un valor K (medido según E. Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de la celulosa) 13 (1932), página 58-64) en una solución al 1 % en peso en agua en el rango de aproximadamente 30 a 300, particularmente preferible 40 a 150.

- 15 Dependiendo del valor K, los polímeros de la invención son adecuados para un gran número de aplicaciones cosméticas y farmacéuticas. De esta manera, los polímeros con un valor K de aproximadamente 50 pueden formularse como spray (spray de aerosol y de bomba). Los polímeros con un valor K en un rango de aproximadamente 50 a 90 son adecuados ventajosamente para geles y espumas. Para champús y aplicaciones cosméticas son adecuados preferiblemente polímeros con un valor K de al menos 80.

Polímeros preferidos pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de

- 1 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización, de al menos un polialilo-poliéter-uretanos,
- 20 - 50 a 99 % en peso de al menos un compuesto M1) no iónico polimerizable por radicales libres,
- 0 a 25 % en peso de al menos un monómero M2) con al menos un grupo ionogénico y/o iónico por molécula,
- 0 a 10 % en peso de al menos un agente de reticulación,

opcionalmente en presencia de hasta 25 % en peso de al menos un componente d), tal como se ha definido previamente.

- 25 La preparación de los copolímeros A) se efectúa según métodos usuales conocidos por el experto en la materia, preferentemente mediante polimerización en solución y polimerización por precipitación.

- 30 Solventes preferidos para la polimerización en solución son solventes acuosos como agua y mezclas de agua con solventes miscibles con agua, por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, ter.-butanol, n-hexanol y ciclohexanol así como glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol así como los éteres metílico o etílico de alcoholes dihidricos, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina y dioxano. Particularmente se prefiere la polimerización en agua o en una mezcla de agua/alcohol, por ejemplo en una mezcla de agua/etanol. La relación de alcohol a agua se encuentra en tales mezclas preferiblemente en un rango de 1:1 a 1:7 % en volumen.

- 35 La polimerización por precipitación se efectúa, por ejemplo, en un éster, tal como acetato de etilo o acetato de butilo como solvente. Las partículas resultantes de polímero se precipitan de la solución de reacción y pueden aislarse mediante métodos usuales, como filtración por medio de vacío. En la polimerización por precipitación, por lo regular se obtienen polímeros con mayores pesos moleculares que en el caso de la polimerización en solución.

- 40 Las temperaturas de polimerización se encuentran preferentemente en un rango de aproximadamente 30 a 120 °C, particularmente preferible 40 a 100 °C. La polimerización se efectúa usualmente a presión atmosférica aunque también puede proceder a presión reducida o elevada. Un rango de presión adecuado se encuentra entre 1 y 5 bar.

Para la preparación de los polímeros pueden polimerizarse el polialilo-poliéter-uretano y los monómeros opcionalmente en presencia del componente d) con ayuda de iniciadores que forman radicales.

- 45 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse peroxo- y/o azo-compuestos usuales, por ejemplo peroxidisulfatos de metal alcalino o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, hexanoato de ter.-butilperoxi-2-etilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido

5 de bis-(o-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauoilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-(2-amidinopropan)dihidrocloruro o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores redox, tales como, por ejemplo, ácido ascórbico / sulfato de hierro (II) / peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo / disulfito de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo / hidroximetansulfonato de sodio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ CuI.

Las cantidades usadas de iniciador o de mezclas de iniciadores respecto de monómeros empleados se encuentra en general entre 0,01 y 10 % en peso, preferentemente entre 0,1 y 5 % en peso.

10 Para ajustar el peso molecular, la polimerización puede efectuarse en presencia de al menos un regulador. Como reguladores pueden emplearse compuestos habituales, conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, compuestos de azufre, por ejemplo mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico o dodecilmercaptano así como tribromoclorometano u otros compuestos que tienen un efecto regulador del peso molecular de los polímeros obtenidos. Un regulador preferido es cisteína.

15 Para lograr polímeros tan puros como sea posible, con bajo contenido de monómeros residuales, después de la polimerización (polimerización principal) sigue una etapa de polimerización posterior. La polimerización posterior puede efectuarse en presencia del mismo sistema iniciador o de otro diferente al de la polimerización principal. La polimerización posterior se efectúa preferentemente al menos a la misma temperatura, preferentemente a una temperatura más alta que la polimerización principal. La temperatura durante la polimerización principal y la posterior es preferentemente de máximo 90 °C. La mezcla de reacción entre la primera y la segunda etapas de polimerización se somete preferiblemente a una separación por despojamiento (stripping) con vapor de agua o a una destilación con vapor de agua.

20

Si durante la preparación de los polímeros se emplea un solvente orgánico, éste puede retirarse mediante métodos usuales, conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante destilación a presión reducida.

25 La polimerización se efectúa preferentemente a un valor de pH en el rango de 5,5 a 8,0, particularmente preferible de 5,6 a 7,5 y principalmente de 5,8 a 7,3. Esto conduce por lo regular a lograr polímeros más puros posibles con bajo contenido de monómeros residuales, lo cual se atribuye a que las aminas, que se forman como producto de disociación y las cuales pueden reaccionar en condiciones de polimerización con algunos monómeros para producir subproductos indeseados, son retiradas. El ajuste del valor de pH se efectúa adicionando un ácido adecuado, tal como ácido láctico, ácido tartárico, ácido fosfórico o adicionando una base, preferentemente una amina, y principalmente un aminoalcohol como trietanolamina, metildietanolamina, dimetiletanolamina o 2-amino-2-metilpropanol.

30

Pueden lograrse productos con pureza particularmente alta y propiedades correspondientemente ventajosas para un empleo en la cosmetología si el producto de reacción después de la polimerización, opcionalmente antes y/o después de una polimerización posterior, se somete a una destilación con vapor de agua o a un despojamiento (stripping) con vapor de agua. El tratamiento con vapor de agua también sirve, por ejemplo, para retirar aminas y otros subproductos que pueden retirarse con vapor de agua de la mezcla de reacción. El tratamiento con vapor de agua se efectúa preferentemente al menos entre la polimerización principal y la posterior. El valor de pH del producto de polimerización se ajusta preferentemente antes del tratamiento con vapor de agua a un valor de máximo 6,5. La temperatura de vapor de agua empleado y de la solución de polímero tratada es preferentemente de al menos 90 °C.

35

40

Las soluciones de polímero pueden transferirse a una forma pulverulenta mediante diversos procesos de secado, como por ejemplo secado por pulverización, secado por espray fluidizado, secamiento en rodillo o liofilización. Se prefiere el secamiento por pulverización. Los polvos secos del polímero que se obtienen de esta manera pueden transferirse ventajosamente de nuevo a una solución o dispersión acuosa disolviendo o redispersando en agua. Los copolímeros pulverulentos tienen la ventaja de una mejor capacidad de almacenamiento, una capacidad de transportarse más sencilla y por lo regular muestran una tendencia más baja a infestarse por gérmenes.

45

Otro objeto de la invención es un producto cosmético o farmacéutico que contiene

A) al menos un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, tal como se ha definido previamente, y

B) al menos un vehículo aceptable en cosmetología.

50 El vehículo B) aceptable en cosmetología se selecciona preferentemente entre

i) agua,

- ii) solventes orgánicos miscibles con agua, preferentemente alcanoles de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - iii) aceites, grasas, ceras,
  - iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> diferentes de iii) con alcoholes mono-, di- y trihídricos,
  - v) hidrocarburos saturados, acíclicos y cíclicos,
  - 5 vi) ácidos grasos,
  - vii) alcoholes grasos
- y mezclas de los mismos.

Los productos de la invención tienen, por ejemplo, un componente de aceite o de grasa B) que se selecciona entre: hidrocarburos de baja polaridad, como aceites minerales; hidrocarburos saturados lineales, preferentemente con  
 10 más de 8 átomos de C, como tetradecano, hexadecano, octadecano, etc.; hidrocarburos cíclicos, como decahidronaftalina; hidrocarburos ramificados; aceites de origen animal y vegetal; ceras; ésteres de ceras; vaselina; ésteres, preferiblemente ésteres de ácidos grasos como, por ejemplo, los ésteres de monoalcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> con ácidos monocarboxílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, como isoestearato de isopropilo, miristato de n-propilo, miristato de iso-propilo, palmitato de n-propilo, palmitato de iso-propilo, palmitato de hexacosanilo, palmitato de octacosanilo, palmitato de triacontanilo, palmitato de dotriacontanilo, palmitato de tetratriacontanilo, estearato de hexacosanilo, estearato de octacosanilo, estearato de triacontanilo, estearato de dotriacontanilo, estearato de tetratriacontanilo; salicilatos; como salicilatos de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo salicilato de octilo; ésteres benzoato, como benzoatos de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>, benzoato de bencilo; otros ésteres cosméticos, como triglicéridos de ácido graso, monolaurato de propilenglicol, monolaurato de polietilenglicol, alquilolactatos de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>, etc. y mezclas de los mismos.

20 Aceites de silicona B) adecuados son, por ejemplo, polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio numérico de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol. Siloxanos cíclicos preferidos tienen anillos de 4 a 8 miembros. Siloxanos cíclicos adecuados pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación ciclometicona.

25 Componentes de aceite y de grasa B) preferidos se seleccionan entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales tales como aceite de ricino, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de ajonjolí, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendras, aceite de almendra de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, tocino de cerdo, cetina, aceite de esperma de ballena, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba;  
 30 alcoholes grasos, como alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol cetílico, ácidos grasos, como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linólico, ácido linolénico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos, diferentes de éstos; ceras tales como cera de abejas, cera carnauba, cera de candelilla, cetina así como mezclas de los componentes de grasa y aceite mencionados previamente.

35 Componentes de aceite y grasa B) compatibles en cosmetología y farmacología adecuados están descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika [Fundamentos y recetas de los cosméticos], 2. Edición, Editorial Hüthig, Heidelberg, páginas 319-355, a la cual se hace aquí referencia.

Vehículos hidrofílicos B) adecuados se seleccionan entre agua, alcoholes 1-, 2- o polihídricos preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, iso-propanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

40 Los productos cosméticos de acuerdo con la invención son productos cosméticos para la piel, dermatológicos o cosméticos para el cabello.

Los productos de la invención se presentan preferentemente en forma de una solución (de alta o baja viscosidad) de un gel, cera, espuma, spray, de un ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse, también pueden emplearse liposomas o microsferas.

45 Los productos cosméticamente o farmacéuticamente activos de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente ingredientes activos en cosmetología y/o dermatología, así como adyuvantes.

Los productos cosméticos de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un copolímero A tal como se definió previamente, al menos un vehículo B tal como se definió previamente y al menos un componente



distinto del copolímero A, el cual se selecciona entre principios activos en cosmetología, emulsionantes, surfactantes, conservantes, aceites de perfume, espesantes, polímeros para cabello, acondicionadores para el cabello y para la piel, polímeros de injerto, polímeros que contienen silicona, hidrosolubles o dispersables, agentes protectores solares, blanqueadores, formadores de gel, productos para el cuidado, colorantes, tintes, agentes de bronceamiento, colorantes, pigmentos, agentes de consistencia, humectantes, re-engrasantes, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes, suavizantes.

Agentes activos cosmética y/o dermatológicamente adecuados son, por ejemplo, agentes activos colorantes, agentes de pigmentación de piel y de cabello, agentes para tinturar, agentes bronceadores, blanqueadores, sustancias endurecedoras de queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos de filtro de luz, principios activos repelentes, sustancias con acción hiperémicos, sustancias con acción queratolítica y queratoplástica, principios activos anticaspa, antiflogísticos, sustancias con acción queratinizante, principios activos antioxidantes y que atrapan radicales libres, sustancias hidratantes o humectantes de la piel, principios activos para reposición de grasa, principios activos antieritomasos o antialérgicos y mezclas de los mismos.

Principios activos artificialmente bronceadores que son adecuados para broncear la piel sin radiación natural o artificial con rayos UV son, por ejemplo, dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscaras de nueces. Sustancias endurecedoras de queratina adecuadas son, por lo regular, sustancias activas tal como también se emplean en antitranspirantes como, por ejemplo, sulfato de potasio aluminio, hidroxiclورو de aluminio, lactato de aluminio, etc. principios activos antimicrobianos se emplean para destruir microorganismos o para inhibir su crecimiento y sirven de esta manera tanto como conservantes como también en calidad de sustancias con efecto desodorante, el cual reduce la generación o la intensidad del olor corporal. Entre estos se cuentan, por ejemplo, conservantes usuales, conocidos para el experto en la materia, tal como p-hidroxibenzoatos, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Sustancias con efecto desodorante de este tipo son, por ejemplo, ricinoleato de cinc, triclosán, alquilolamidas de ácido undecilénico, citrato de trietilo, clorhexidina, etc. principios activos como filtros de luz, adecuados, son sustancias, que absorben rayos UV en el rango de UV-B y/o UV-A. Filtros UV adecuados son, por ejemplo, 2,4,6-triaril-1,3,5-triazina, en los cuales los grupos arilo pueden portar respectivamente al menos un sustituyente que se selecciona preferentemente entre hidroxí, alcoxi, especialmente metoxi, alcoxicarbonilo, especialmente metoxicarbonilo y etoxicarbonilo y mezclas de los mismos. Además, son adecuados p-aminobenzoatos, cinamatos, benzofenonas, derivados de alcanfor así como pigmentos que impiden rayos UV, tales como dióxido de titanio, talco y óxido de cinc. Compuestos activos con efecto repelente, adecuados, son compuestos que están en capacidad de detener o ahuyentar de las personas a determinados animales, principalmente insectos. A estos pertenecen, por ejemplo, 2-etil-1,3-hexandiol, N,N-dietil-m-toluamida, etc. Sustancias adecuadas con efecto hiperémico que estimulan el riego sanguíneo de la piel con, por ejemplo, aceites etéricos como pino carrasco, lavanda, romero, enebrina, extracto de castaña de Indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. sustancias adecuadas con efecto queratolítico y queratoplástico son, por ejemplo, ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Sustancias activas anticaspa adecuadas son, por ejemplo, azufre, azufre-polietilenglicol-sorbitán-monooleato, azufre-ricinol-polietoxilato, piritona de cinc, piritona de aluminio, etc. Antiflogísticos adecuados que contrarrestan las irritaciones en la piel son, por ejemplo, alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.

Los productos cosméticos de la invención pueden contener, en calidad de principio activo cosmético y/o farmacéutico (como también opcionalmente en calidad de adyuvante) al menos un polímero aceptable en cosmetología y/o farmacología, diferente de los compuestos del componente A). Entre estos se cuentan, de manera muy general, polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutrales. Estos son preferentemente hidrosolubles o al menos capaces de dispersarse en agua.

Ejemplos de polímeros aniónicos son homo- y copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico o sus sales, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de poli(ácidos hidroxicarboxílicos), poliésteres hidrosolubles o hidrodispersables, poliuretanos, por ejemplo Luviset PUR® de BASF, y poliureas. Polímeros particularmente adecuados son copolímeros de acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® 100P), copolímeros de acrilato de etilo y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-ter.-butilacrilamida, acrilato de etilo, ácido acrílico (Ultrahold® 8, strong), copolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y opcionalmente otros ésteres de vinilo (por ejemplo, marcas Luviset®), copolímeros de anhídrido maleico, que han reaccionado opcionalmente con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo carboxifuncionales, acrilato de t-butilo, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol® VBM), Copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófugos como, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de alquivilinilo de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, éteres de alquivilinilo de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> y ácido hialurónico. Ejemplos de polímeros aniónicos son, además, copolímeros de acetato de vinilo / ácido crotonico, tal como se encuentran disponibles comercialmente bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona / acrilato de vinilo, disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados se encuentran disponibles bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF) son terpolímero de vinilpirrolidona / acrilato y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio.

Otros polímeros adecuados son polímeros catiónicos de la denominación Polyquaternium de acuerdo con INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona / metacrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizados con dietilsulfato (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados de celulosa catiónicos (Polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyquaternium-7) y quitosano. Polímeros catiónicos (cuaternizados) adecuados también son Merquat® (polímero a base de cloruro de dimetilalilamonio), Gafquat® (polímeros cuaternarios que se generan por reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternarios), polímero JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos a base de vegetales, por ejemplo polímeros de guar, tal como las marcas Jaguar® de Rhodia. También son adecuados los polímeros con unidades de amida de ácido (met)acrílico descritos en la solicitud de patente alemana P 102 43 573.1.

Otros polímeros adecuados también son polímeros neutrales, tales como polivinilpirrolidona, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietileniminas y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de poli(ácido aspártico) y derivados. Entre estos se cuenta, por ejemplo, Luviflex® Swing (copolímeros parcialmente saponificado de poliacetato de vinilo y polietilenglicol, BASF).

Polímeros adecuados también son polímeros u oligómeros no iónicos, hidrosolubles o hidrodispersables, como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol® Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, principalmente con ésteres de vinilo, como acetato de vinilo, por ejemplo Luviskol® VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, tal como se describen, por ejemplo, en la DE-A-43 33 238.

Polímeros adecuados también son polímeros anfóteros o zwitteriónicos, tal como copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/ metacrilato de ter.-butilaminoetilo / metacrilato de 2-hidroxiopropilo que se encuentran disponibles bajo las denominaciones Amphomer® (National Starch) así como polímeros zwitteriónicos, tal como se encuentran divulgados, por ejemplo, en las solicitudes de patentes alemanas DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio / ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales de metal alcalino y amonio son polímeros zwitteriónicos preferidos. Otros polímeros zwitteriónicos adecuados con copolímeros de metacroiletilbetaína / metacrilato, que se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL), y copolímeros de metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y ácido acrílico (Jordapon®).

Polímeros adecuados también son polímeros no iónicos, que contienen siloxano, hidrosolubles o -dispersables, por ejemplo poliéter-siloxanos, como Tegopren® (Goldschmidt) o Belsil® (Wacker).

La base de formulación de los productos farmacéuticos de la invención contiene preferiblemente adyuvantes aceptables en farmacología. Aceptables en farmacología son los adyuvantes que pueden usarse de manera conocida en el campo de la farmacia, de la tecnología de alimentos y campos colindantes, principalmente los adyuvantes listados en las farmacopeas correspondientes (por ejemplo DAB Ph. Eur. BP NF) así como otros adyuvantes cuyas propiedades no obstaculizan una aplicación fisiológica.

Adyuvantes adecuados pueden ser: lubricantes, humectantes, emulsionantes y agentes de suspensión, agentes conservantes, antioxidantes, sustancias anti-irritantes, formadores de quelato, estabilizantes de emulsión, formadores de película, formadores de gel, enmascarantes de olor, resinas, hidrocoloides, solventes, solubilizantes, agentes de neutralización, acelerantes de permeación, pigmentos, compuestos de amonio cuaternarios, agentes de reposición de grasa y agentes supergrasos, bases de ungüentos, cremas o aceites, derivados de silicona, estabilizantes, esterilizantes, propelentes, agentes de secamiento, agentes opacificantes, espesantes, ceras, suavizantes, aceites blancos. Una formulación a este respecto se basa en el conocimiento especializado tal como se representa, por ejemplo, en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik y angrenzende Gebiete [Léxico de los adyuvantes para farmacia, cosmetología y campos relacionados], 4. Edición, Aulendorf: editorial ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996.

Para la preparación de los productos dermatológicos de acuerdo con la invención los principios activos pueden mezclarse o diluirse con un adyuvante (excipiente) adecuado. Los excipientes pueden ser materiales sólidos, semisólidos o líquidos, que pueden servir de vehículos, soportes o medios para el principio activo. La adición a la mezcla de otros adyuvantes se efectúa, si se desea, de una manera conocida por el experto en la materia.

En una primera forma preferida de realización, los productos de la invención son productos para limpiar la piel.

Productos preferidos para la limpieza de la piel son jabones de consistencia líquida hasta gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones crema, jabones para bebé, jabones protectores de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas para lavar,

preparados líquidos para lavar, ducharse y bañarse, como lociones para lavar, baños y geles de ducha, baños de espuma, baños de aceite y preparados para restregar (scrub).

Según otra forma preferida de realización, los productos de la invención son productos cosméticos para el cuidado y para la protección de la piel, productos para el cuidado de las uñas o preparaciones para cosméticos decorativos.

5 De modo particularmente preferible se trata de productos para el cuidado de la piel, productos para el cuidado íntimo, productos para el cuidado de los pies, productos de protección solar, repelentes, productos para rasurarse, productos para depilar, productos antiacné, maquillaje, máscaras, lápices labiales, lápices de kaja, delineadores de ojos, rubor y lápices para las cejas.

10 Los productos para el cuidado de la piel según la invención son principalmente cremas para la piel agua / aceite o aceite / agua, cremas día y cremas noche, cremas para los ojos, cremas para la cara, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas vitamínicas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

15 Los productos cosméticos para la piel y dermatológicos a base de polímeros A) previamente descritos muestran efectos ventajosos. Los polímeros pueden aportar, entre otros, a la humectación y al acondicionamiento de la piel y al mejoramiento de la sensación de la piel. Los polímeros también pueden actuar como espesantes en las formulaciones. Adicionando los polímeros de la invención, en determinadas formulaciones puede alcanzarse un mejoramiento considerable de la compatibilidad con la piel.

Los productos cosméticos para la piel y dermatológicos contienen preferentemente al menos un copolímero A) en una proporción aproximadamente de 0,001 a 30 % en peso, preferentemente de 0,01 a 20 % en peso, muy particularmente preferible de 0,1 a 12 % en peso, respecto del peso total del producto.

20 Particularmente, los productos de protección solar a base de los copolímeros A) poseen la propiedad de incrementar el tiempo de residencia de los ingredientes absorbentes de UV en comparación con los adyuvantes corrientes como la polivinilpirrolidona.

25 Según el campo de aplicación, los productos de la invención pueden aplicarse en una forma adecuada para el cuidado de la piel como, por ejemplo, crema, espuma, gel, lápiz, mousse, leche, espray (espray de bomba o espray que contiene repelente) o loción.

30 Las preparaciones cosméticas para la piel pueden contener, además de los polímeros A) y soportes adecuados, otros principios activos y adyuvantes usuales en los cosméticos para la piel, tal como los ya descritos. Entre estos se cuentan preferentemente emulsionantes, preservantes, perfumes, principios activos cosméticos como fitantriol, vitamina A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, productos de protección solar, blanqueadores, colorantes, tintes, bronceadores, colágeno, hidrolizados de albúmina, estabilizadores, reguladores de pH, productos para tinturar, sales, espesantes, formadores de gel, agentes de consistencia, siliconas, humectantes, agentes de reposición de grasa y otros aditivos usuales.

35 Componentes de aceite y grasa preferidos de los productos cosméticos para la piel y dermatológicos son los aceites minerales y sintéticos previamente mencionados como, por ejemplo, parafinas, aceites de silicona e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites animales y vegetales, como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácido graso como, por ejemplo, triglicéridos de ácidos grasos de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de cera como, por ejemplo, aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y lanolina acetilada, así como mezclas de los mismos.

40 Los polímeros de la invención también pueden mezclarse con polímeros convencionales si deben establecerse propiedades especiales.

45 Para establecer determinadas propiedades como, por ejemplo, mejoramiento de la sensación al tacto, la conducta al esparcirse, la resistencia al agua y/o la unión de sustancias activas y adyuvantes, tales como pigmentos, las preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas también pueden contener adicionalmente sustancias acondicionadores a base de compuestos de silicona. Compuestos de silicona adecuados son, por ejemplo, polialquilsiloxanos, poliarsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, poliétersiloxanos o resinas de silicona.

La producción de las preparaciones cosméticas o dermatológicas se efectúa según métodos usuales, conocidos para el experto en la materia.

50 Los productos cosméticos y dermatológicos se presentan preferiblemente en forma de emulsiones, principalmente como emulsiones de agua-en-aceite o aceite-en-agua. Pero también es posible elegir otros tipos de formulación, por ejemplo hidrodispersiones, geles, aceites, geles de aceite, emulsiones múltiples, por ejemplo en forma de emulsiones de agua/aceite/agua o aceite/agua/aceite, ungüentos anhidros o bases de ungüento, etc.

La preparación de emulsiones se efectúa de acuerdo con métodos conocidos. Las emulsiones contienen, además del copolímero A), por lo regular componentes usuales, tales como alcoholes grasos, ésteres de ácido graso y principalmente triglicéridos de ácido graso, ácidos grasos, lanolina y derivados de los mismos, aceites o ceras, naturales o sintéticos, y emulsionantes en presencia de agua. La elección de los aditivos específicos para el tipo de emulsión y la preparación de emulsiones adecuadas están descritas, por ejemplo, en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika [Fundamentos y recetas de la cosmetología], editorial Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Edición, 1989, tercera parte, a la cual se hace referencia expresa por medio de la presente.

Una emulsión adecuada, por ejemplo, para una crema para la piel, etc., contiene en general una fase acuosa, la cual se emulsiona por medio de un sistema emulsionante adecuado en una fase de aceite o grasa.

La participación del sistema emulsionante en este tipo de emulsión es preferiblemente cercana a 4 y 35 % en peso, respecto del peso total de la emulsión. La parte de la fase grasa es preferentemente cercana a 20 a 60 % en peso. La parte de la fase acuosa es preferentemente cercana a 20 y 70 %, cada una respecto del peso total de la emulsión. Los emulsionantes son aquellos que se usan en este tipo de emulsiones. Se seleccionan, por ejemplo, entre: ésteres de ácido graso de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-sorbitán; ésteres de ácido hidroxiestearico y alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>; mono- y diésteres de ácidos grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y glicerina o poliglicerina; condensados de óxido de etileno y propilenglicoles; alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> oxipropilenados /oxietilados; alcoholes policíclicos como esteroides; alcoholes alifáticos con un alto peso molecular, como lanolina; mezclas de alcoholes oxipropilenados/poliglicerinados y isoestearato de magnesio; ésteres succínicos de alcoholes grasos polioxietilenados o polioxipropilenados; y mezclas de lanolato de magnesio, calcio, litio, cinc o aluminio y lanolina hidrogenada o alcohol de lanolina.

Componentes grasos preferidos que pueden estar contenidos en la fase grasa de las emulsiones son: aceites de hidrocarburos, como aceite de parafina, aceite PurCellin, perhidroescualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales como aceite de almendra dulce, aceite de aguacate, aceite de calophyllum, lanolina y derivados de los mismos, aceite de ricino, aceite de ajonjolí, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite de karité, aceite de hoplostethus; aceites minerales, cuyo principio de destilación se encuentra a presión atmosférica en aproximadamente 250 °C y cuyo punto de destilación se encuentra en 410 °C como, por ejemplo, aceite de vaselina; ésteres de ácidos grasos, saturados o insaturados, como miristatos de alquilo, por ejemplo miristato de i-propilo, butilo o cetilo, estearato de hexadecilo, palmitato de etilo o de i-propilo, triglicéridos de ácido octano- o decanoico y ricinoleato de ricino.

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

A fin de favorecer la retención de aceites, además de los polímeros A), también pueden usarse ceras como, por ejemplo, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, Mg y Al.

En general, las emulsiones de agua-en-aceite se preparan de tal modo que la fase grasa y el emulsionante se dan juntas en un recipiente de mezcla. Este se calienta a una temperatura de aproximadamente 50 a 75 °C, se adicionan los principios activos y/o adyuvantes solubles en aceite y se agrega agua revolviendo, la cual había sido calentada previamente, aproximadamente a la misma temperatura y donde previamente, de modo opcional, habían sido disueltos los ingredientes hidrosolubles. Se revuelve hasta obtener una emulsión de la finura deseada y luego se deja enfriar a temperatura ambiente, cuando opcionalmente se revuelve menos.

Según otra forma preferida de realización los productos de la invención son un gel para ducha, una formulación de champú o un preparado para baño.

Tales formulaciones contienen al menos un polímero A) así como surfactantes usualmente aniónicos como tensioactivos de base y tensioactivos anfóteros y/o no iónicos en calidad de co-tensioactivos. Otros principios activos y/o adyuvantes adecuados se seleccionan en general entre lípidos, perfumes, colorantes, ácidos orgánicos, sustancias conservantes y antioxidantes, así como espesantes/formadores de gel, productos acondicionadores de la piel y humectantes.

Estas formulaciones contienen preferentemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, particularmente preferible 8 a 30 % en peso de tensioactivos, respecto del peso total de la formulación.

En los preparados para lavar, duchar y bañar pueden usarse todos los tensioactivos aniónicos, neutrales, anfóteros o catiónicos empleados habitualmente en los productos para limpieza corporal.

Tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, sulfatos de alquilo, sulfatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alcoilo, tauratos

- de acilo, isetonatos de acilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de éteres alquílicos, carboxilatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alfa-olefina, principalmente las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de éteres alquílicos, los fosfatos de éteres alquílicos y carboxilatos de éteres alquílicos pueden tener entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.
- Entre estos se cuentan, por ejemplo, lauril sulfato de sodio, lauril sulfato de amonio, lauril éter sulfato de sodio, lauril éter sulfato de amonio, lauril sarcosinato de sodio, oleil succinato de sodio, lauril sulfosuccinato de amonio, dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de trietanolamina.
- Tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, alquilbetainas, alquilamidopropilbetainas, alquilsulfobetainas, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.
- Por ejemplo, pueden emplearse cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocoanfopropionato.
- Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquifenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena de alquilo, que puede ser lineal o ramificada, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo es aproximadamente de 6 a 60 moles por un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácido graso de polietilenglicoles, amidas de ácido graso etoxiladas, alquilpoliglicósidos o ésteres de éter de sorbitán.
- Además, los preparados para lavar, duchar y bañar pueden contener tensioactivos catiónicos usuales como, por ejemplo compuestos de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.
- Adicionalmente también pueden emplearse otros polímeros catiónicos usuales, así como por ejemplo copolímeros de acrilamida y cloruro dimetildialiloamonio (Polyquaternium-7), derivados de celulosa catiónicos (Polyquaternium-4, -10), cloruro de guarhidroxipropiltrimetilamonio (INCI: Hydroxylpropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol cuaternizado (polyquaternium-16, -44, -46), copolímeros de N-vinilpirrolidona/metacrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizados con sulfato de dietilo (polyquaternium-11) y otros.
- Además, las formulaciones de gel para ducha /champú contienen espesantes como, por ejemplo, cloruro de sodio, PEG-55, oleato de propilenglicol, PEG-120 dioleato de metil glucosa y otros, así como agentes conservantes, otras sustancias activas y adyuvantes y agua.
- Según otra forma preferida de realización los productos de la invención son productos de tratamiento para el cabello.
- Productos de tratamiento según la invención contienen preferentemente al menos un copolímero A) en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,1 a 30 % en peso, preferible de 0,5 a 20 % en peso, respecto del peso total del producto.
- Los productos para el tratamiento del cabello se presentan preferentemente en forma de un champú fijador, agua para cabello, mousse para el cabello, gel para el cabello, champú para el cabello, spray para el cabello o espuma para el cabello. Los espráis para el cabello comprenden en tal caso tanto espráis en aerosol como también espráis con bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello comprenden tanto espumas en aerosol como también espumas con bomba, sin gas propelente.
- Productos para el tratamiento del cabello preferidos se presentan en forma de un gel. Un tal producto para el tratamiento del cabello contiene, por ejemplo:
- 0,1 a 20 % en peso, preferible 1 a 10 % en peso, de al menos un polímero A), tal como se ha definido previamente,
  - 0 a 40 % en peso de al menos un soporte (solventes), el cual se selecciona entre alcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, principalmente etanol,
  - 0,01 a 5 % en peso, preferible 0,2 a 3 % en peso, de al menos un espesante,
  - 0 a 10 % en peso, preferible 0,1 a 3 % en peso, de al menos un polímero fijador distinto de a), preferentemente un polímero no iónico, hidrosoluble,
  - 0 a 1 % en peso de al menos un agente de reposición de grasa, preferentemente seleccionado entre glicerina y derivados de glicerina,

- f) 0 a 1 % en peso de otras sustancias activas y/o adyuvantes, por ejemplo de al menos un compuesto de silicona,
- g) 0 a 1 % en peso de al menos un absorbente de UV,
- h) agua hasta 100 % en peso.

5 Los productos para el tratamiento del cabello pueden presentarse, además, en forma de soluciones, (forming water o styling water [agua para formar o peinar]), espráis para el cabello o espumas para el cabello. Los espráis para el cabello y las espumas para el cabello comprenden preferentemente, de modo preponderante o exclusivo, componentes hidrosolubles o hidrodispersables. Si los compuestos empleados en los espráis para el cabello y espumas para el cabello de acuerdo con la invención son capaces de dispersarse en agua, éstos pueden aplicarse en forma de microdispersiones acuosas con diámetros de partículas usualmente de 1 a 350 nm, preferible 1 a 250 nm. Los contenidos de sólidos de estos preparados se encuentran en tal caso de manera usual en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Estas microdispersiones por lo regular no necesitan emulsionantes o tensioactivos para su estabilización.

15 Los productos para el tratamiento del cabello según la invención pueden tener además, en general, adyuvantes cosméticos usuales, por ejemplo suavizantes, como glicerina y glicol; emolientes; perfumes, tensioactivos; absorbentes de UV; colorantes; productos antiestáticos; productos para el mejoramiento de la capacidad de peinar, conservantes y antiespumantes.

20 Si los productos de la invención se formulan como espray para el cabello, éstos contienen una cantidad suficiente de un propelente, por ejemplo un hidrocarburo o un éter con bajo punto de ebullición, tales como propano, butano, isobutano éter dimetilico. Como propelentes también son aprovechables gases comprimidos tales como nitrógeno, aire o dióxido de carbono. La cantidad de propelente puede mantenerse baja en tal caso con el fin de no incrementar de modo innecesario el contenido de VOC. Entonces, en general no es de más de 55 % en peso, respecto del peso total del producto. En caso de desearse, también son posibles contenidos más altos de VOC de 85 % en peso y más aún.

25 Los polímeros A) previamente descritos también pueden aplicarse en los productos en combinación con otros polímeros para el cabello. Son polímeros adecuados los descritos previamente.

Los otros polímeros para el cabello se encuentran contenidos preferentemente en cantidades de hasta 10 % en peso, respecto del peso total del producto.

Un producto preferido para el tratamiento del cabello en forma de un espray para el cabello o de espuma para el cabello contiene:

- 30 a) 0,5 a 20 % en peso, preferible 1 a 10 % en peso, de al menos un polímero A), tal como ha sido definido previamente,
- b) 50 a 99,5 % en peso, preferible 55 a 99 % en peso, de un soporte (solvente), seleccionado entre agua y solventes miscibles con agua, preferible alcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, principalmente etanol, y mezclas de los mismos,
- 35 c) 3 a 70 % en peso, preferiblemente 5 a 50 % en peso, de un propelente, preferentemente seleccionado entre éter dimetilico y alcanos, como por ejemplo mezclas de propano/butano,
- d) 0 a 10 % en peso, preferible 0,1 a 10 % en peso, de al menos un polímero para el cabello distinto de a), preferentemente un polímero hidrosoluble o hidrodispersable,
- e) 0 a 0,5 % en peso, preferible 0,001 a 2 % en peso, de al menos un compuesto de silicona hidrosoluble o hidrodispersable,
- 40 así como opcionalmente otras sustancias activas y/o adyuvantes, tal como se ha definido previamente.

El producto de acuerdo con la invención puede contener como componente e) al menos un polímero no iónico, hidrosoluble o hidrodispersable, que contiene silicona, principalmente seleccionado entre los poliétersiloxanos descritos previamente. La fracción de estos componentes es entonces, en general, de aproximadamente 0,001 a 2 % en peso, respecto del peso total del producto.

45 Los copolímeros A) son adecuados de manera ventajosa para regular las propiedades reológicas de las formulaciones que los contienen. En tal caso actúan como espesantes de tal modo que es posible prescindir de sustancias espesantes adicionales o es posible, al menos, reducir su cantidad de empleo.

Los copolímeros A) son adecuados de manera ventajosa como adyuvantes en la farmacia, por ejemplo como agente de recubrimiento de tabletas, aglutinante o envoltura de cápsulas, como o en producto(s) de revestimiento para la industria textilera, papelería, de imprenta o de cuero, así como agroquímicos.

- 5 Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de un copolímero A), tal como se ha definido previamente, mediante polimerización por radicales libres de los monómeros a) con al menos otro monómero seleccionado entre los monómeros b) y c) opcionalmente en presencia de hasta 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes a) hasta d), de un componente d), hidrosoluble, caracterizado porque la polimerización se realiza en un solvente acuoso. Las declaraciones de arriba sobre las realizaciones preferidas de la polimerización para la preparación del copolímero A de acuerdo con la invención se aplican aquí de manera correspondiente.

## 10 Ejemplos

### 1. Preparación de polialilo-poliéter-uretanos

#### I) Mono-/dialilopoliéter-uretano

##### Ejemplo A:

Material empleado:

- 15 500 g (= 1 mol) de Pluriol® A 010R (BASF Aktienges.)  
83 g (= 0,5 mol) de hexametildiisocianato

En un matraz de cuatro bocas que estaba equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro, condensador de reflujo y un dispositivo para operar bajo nitrógeno, se disolvieron 500 g (1 mol) de Pluriol® A 010R y 0,1 g de ortotitanato de tetrabutilo en 150 g de metiletilcetona, calentando a una temperatura de cerca de 50 °C y revolviendo.  
20 A continuación se adicionaron gota a gota 83 g (0,5 mol) de diisocianato de hexametileno, en cuyo caso la temperatura de reacción se incrementó. Bajo reflujo, la mezcla de reacción se revolvió aproximadamente por 2 h. Se diluyó la mezcla de reacción con 435 g de etanol y después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución transparente de polialilo-poliéter-uretano al 50 % en peso.

De modo análogo se obtuvieron oligómeros de polialilo-poliéter-uretano B a F. Además, según este método también pueden prepararse los alilopoliéteruretanos L a O (para los cuales se indican en lo sucesivo métodos de preparación sin solvente o con bajo contenido de solvente).  
25

#### II) Polialilo-poliéter-uretano que contiene dimetilsiloxano

##### Ejemplo G:

Material empleado:

- 30 50 g (= 0,1 mol) de Pluriol® A 010R (BASF Aktienges.)  
22,2 g (= 0,1 mol) de isoforondiisocianato,  
133 g (= 0,038 mol) de Pluriol® ST 4005 (BASF Aktienges.)

En un matraz de cuatro bocas que estaba equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro, condensador de reflujo y un dispositivo para operar bajo nitrógeno, se cargaron previamente 50 g (0,1 mol) de Pluriol® A 010R y 0,03 g de ortotitanato de tetrabutilo en 15 g de metiletilcetona, calentando a una temperatura de aproximadamente 50 °C y revolviendo. A continuación se adicionaron gota a gota, revolviendo, 22,2 g (0,1 mol) de isoforondiisocianato, durante lo cual se incrementó la temperatura de reacción. Después de revolver por 20 minutos a 80 °C se adicionaron 133 g (= 0,038 mol) de Pluriol® ST 4005. La mezcla de reacción se revolvió por 3 h más a 80 °C, luego se mezcló con 190 g de etanol y se revolvió por otros 30 minutos a 80 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtuvo una solución transparente de polialilo-poliéter-uretano al 50 % en peso.  
35  
40

De manera análoga se prepararon los polialilo-poliuretanos H a K.

Tabla 1: Polialilo-poliéter-uretanos

	Pluriol® A 010R [mol%]	Pluriol® A 011R [mol%]	Pluriol® ST 4005 [mol%]*	Tegomer H-Si2111 [mol%]	NPG [mol%]	IPDI [mol%]	HDI [mol%]	t-BAEMA [mol%]
A	66,67	--	--	--	--	--	33,33	--
B	57,14	--	--	--	7,14	--	35,72	--
C	62,07	--	--	1,72	1,72	--	34,49	--
D	--	54,23	--	1,70	--	--	33,90	10,17
E	--	66,67	--	--	--	33,33	--	--
F	57,14	--	--	7,14	--	35,72	--	--
G	42,02	--	15,96	--	--	42,02	--	--
H	--	42,02	15,96	--	--	42,02	--	--
I	42,02	--	15,96	--	--	21,01	21,01	--
K	--	38,76	14,73	--	7,75	38,76	--	--

Pluriol® A 010R: alcohol alílico etoxilado, Mw = cerca de 500, BASF Aktienges.

Pluriol® A 011R: alcohol alílico propoxilado, Mw = cerca de 2000, BASF Aktienges.

Pluriol® ST 4005: polidimetilsiloxano etoxilado propoxilado, Mw = cerca de 8000, BASF Aktienges. \*) Mw cerca de 3500 (calculado para silicona con dos grupos OH)

Tegomer H-Si 2111: Poli(dimetilsiloxan)diol, Mw = cerca de 900, Goldschmidt

NPG: Neopentilglicol

IPDI: Isoforondiisocianato

HDI: Hexametildiisocianato

t-BAEMA: ter.-butilaminoetilmetacrilato

### III) Poliéteruretanos que contienen grupos alilo

#### Ejemplo L:

- 5 La preparación se efectuó en el aparato descrito en el ejemplo A, sin solvente, en un proceso de cuatro etapas.

#### Ejemplo M:

Proceso de dos etapas, etapa 1 sin solvente, etapa 2 en etanol.

- 10 En un aparato, tal como se describe en el ejemplo A, se hizo reaccionar el 57 % del total de la cantidad empleada de polietilenglicol, el Pluriol® A 010R así como el isoforondiisocianato, sin solvente, calentando a una temperatura de aproximadamente 80 °C hasta producir un prepolímero que contiene grupos isocianato. Después de enfriar a aproximadamente 40 °C se mezcló con etanol y el prepolímero reaccionó con la cantidad residual del polietilenglicol, el tegomero A-Si 2122 así como el diisocianato de hexametileno para producir el producto final.

#### Ejemplo N:



Proceso de preparación de dos etapas, Pluriol® A 010R y IPDI en la primera etapa, Pluriol® ST 4005 en la segunda etapa, ambas etapas sin solvente.

**Ejemplo O:**

5 Proceso de dos etapas, polietilenglicol, Pluriol® A 010R y IPDI en la primera etapa, Pluriol® ST 4005 en la segunda etapa, ambas etapas sin solvente.

Tabla 2: Poliéter-uretanos que contienen grupos alilo

	PEG 1000 [mol%]	Pluriol® A 010R [mol%]	Tegomer H-Si 2122 [mol%]	Tegomer A-Si 2122 [mol%]	Pluriol® ST 4005 [mol%]	IPDI [mol%]	HDI [mol%]
L	10	40	10			40	
M	31,82	18,18		4,55		31,82	13,63
N		38,46			23,08	38,46	
O	21,74	17,39			17,39	43,48	

PEG 1000: Polietilenglicol, Mw = 1000

Tegomer H-Si 2122: Poli(dimetilsiloxan)diol, Mw = cerca de 1000

Tegomer A-Si 2122: Poli(dimetilsiloxan)diamina, Mw = cerca de 1000

2. Preparación de copolímeros (polimerización en solución)

**Ejemplo 6: Copolímero de VP/MAM/VI/polialilo-poliéter-uretano A**

10 Alimentación 1: mezcla monomérica de:

342 g de vinilpirrolidona

12 g de vinilimidazol

1400 g de una solución acuosa al 15% de metacrilamida (= 210 g de metacrilamida y 1190 g de agua)

7,2 g de una solución etanólica al 50% de polialilo-poliéter-uretano

15 3,5 g de ácido fosfórico acuoso al 85% (cerca de 3 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

Alimentación 2: solución iniciadora de:

6 g de Wako V 50 [2,2'-azobis(2-amidinopropan)-dihidrocloruro] y

123 g de agua

Alimentación 3: solución iniciadora de:

20 4 g de Wako V 50 [2,2'-azobis(2-amidinopropan)-dihidrocloruro] y

82 g de agua

En un equipo de agitación con condensador de reflujo, termómetro interno y 4 dispositivos de alimentación por separado se cargaron previamente 176 g de alimentación 1 y 12,9 g de alimentación 2 y la mezcla se calentó revolviendo a cerca de 65 °C. Después de iniciada la polimerización, reconocible por un inicio en el incremento de la

## ES 2 405 591 T3

5 viscosidad, a 65 °C se adicionó el resto de la alimentación 1 durante 3 h y el resto de la alimentación 2 en 4 h, en cuyo caso la temperatura interna se elevó a cerca de 68 °C. Después de finalizar la adición, la mezcla de reacción se revolvió aún por cerca de 2 h a 70 °C. A continuación se agregó la alimentación 3 durante 30 minutos a una temperatura de 70 °C y a continuación se siguió polimerizando la solución de polímero todavía por cerca de 2 h a una temperatura de cerca de 80 °C. La solución de polímero se trató por 2 h con vapor de agua. Se obtuvo una microdispersión acuosa al 30 % aproximadamente.

Para estabilizar, la solución se mezcló con 100 ppm de Euxil K100 de Schülke & Mayr (5-cloro-2-metil-3-(2)-isotiazolona/2-metil-3-(2H)-isotiazolona / alcohol bencílico).

Se obtuvieron productos pulverulentos mediante secado por aspersión o liofilización.

10 De modo análogo a esto se polimerizaron todos los productos que están listados en la siguiente tabla 2.

	VP [% en peso]	MAM [% en peso]	VFA [% en peso]	VI [% en peso]	QVI [% en peso]	DAD-MAC [% en peso]	PAPEU 1 [% en peso]	PAPEU 2 [% en peso]	DA WA [% en peso]	PEG 6000 [% en peso]
1	70	--	25	--	--	--	5	--	--	--
2	70	--	22	--	--	--	5	3	--	--
3	70	20	--	--	--	--	10	--	--	--
4	60	30	--	--	--	--	5	5	--	--
5	60	35	--	--	--	--	--	5	--	--
6	57	35	--	2	--	--	6	--	--	--
7	57	35	--	3	--	--	--	5	--	--
8	50	30	--	--	15	--	--	5	--	--
9	40	40	--	--	--	15	--	5	--	--
10	--	40	40	--	-	15	--	5	--	--
11	50	--	30	--	--	15	--	5	--	--
12	50	--	30	--	--	15	--	5	--	--
13	40	--	30	--	--	25	--	5	--	--
14	35	--	35	--	--	20	--	10	--	--
15	35	--	35	--	--	20	--	9.5	0.5	--
16	35	--	35	--	--	20	--	9.7	0.3	--
17	30	--	45	--	--	20	--	4.7	0.3	--
18	20	--	55	--	--	15	5	4.7	0.3	--
19	--	--	80	--	--	10	--	9.5	0.5	--
20	--	--	80	--	--	10	--	4.5	0.5	5

VP = Vinilpirrolidona  
 MAM = Metacrilamida  
 VFA = Vinilformamida  
 VI = Vinilimidazol  
 QVI = Cloruro de vinilimidazoliometilo  
 DADMAC = cloruro de dialilodimetilamonio  
 PAPEU 1 = Polialilo-poliéter-uretano de alcohol alílico etoxilado  
 Plurio® A 010R, (BASF) y hexametilendiisocianato (del ejemplo A)  
 PAPEU 2 = Polialilo-poliéter-uretano de alcohol alílico etoxilado  
 Plurio® ST 4005, (BASF) e isoforondiisocianato (del ejemplo G)  
 DAWA = Diamida de ácido N,N'-dialiloftalámico  
 PEG 6000 = Polietilenglicol, M<sub>n</sub> = 6000

**3. Ejemplos de aplicación industrial**

Uso en los cosméticos para el cabello:

**1) Geles para el cabello con un espesante aniónico: Ejemplos Nos. 21-27**

Fase 1:		[%]	CTFA
5	Polímero 1-7 (solución acuosa al 30%)	10,0	
	Glicerina	0,3	
	Agua dest.	39,2	
	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	
Fase 2:			
10	Carbopol 940 (suspensión acuosa al 1 %)	30,0	Carbomer
	Trietanolamina	0,5	
	Agua dest.	20,0	

Para la preparación de geles para el cabello se pesan los componentes y se homogeneizan. En tal caso, la fase 2 forma un gel transparente, sólido, al cual se introduce revolviendo la fase 1.

**15 2) Geles para el cabello con otro polímero fijador de pelo y espesante aniónico: Ejemplos Nos. 28-34**

Fase 1:		[%]	CTFA
	Polímero 1-7 (solución acuosa al 30%)	7,0	
	Luviskol VA 64 de vinilo	1,0	de copolímero de vinilpirrolidona-acetato
20	Uvinul MS 40	0,2	de benzofenona-4
	Glicerina	0,2	
	D-Pantenol USP	0,1	de pantenol
	Etanol	20,0	
	Agua dest.	21,0	
25	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	
Fase 2:			
	Carbopol 940 (suspensión acuosa al 1%)	30,0	de carbomer
	Trietanolamina	0,5	
	Agua dest.	20,0	

30 Preparación: Los componentes de ambas fases se homogeneizan después de pesarse. La fase 2 forma un gel transparente, sólido. La fase 1 se introduce lentamente, revolviendo, a la Fase 2.

**3) Geles líquidos para el cabello: Ejemplos Nos. 35-46**

## ES 2 405 591 T3

		[%]	CTFA
	Polímero 1-12 (solución acuosa al 30%)	5,3	
	Natrosol 250 L (solución acuosa al 2%)	25,0	Hidroxietil-celulosa (Hercules)
	C-Dry MD 1915 (solución acuosa al 10%)	25,0	almidón degradado (Cerestar)
5	Agua dest.	44,7	
	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	

Preparación: pesar y homogeneizar lentamente a temperatura ambiente.

#### 4) Geles para el cabello auto-espesantes (sin espesante adicional): ejemplos 47-52

		%]	CTFA
10	Polímero 15-20 (solución acuosa al 30 %)	10,0	
	Polímero 6 (solución acuosa al 30%)	3,3	
	Glicerina	0,2	
	Agua dest.	86,5	
	Otros aditivos: Conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	
15	Preparación: Los componentes se pesan, se homogeneizan a 40 °C y a continuación se enfrían revolviendo a temperatura ambiente.		

#### 5) Geles acuosos de bomba manual: Ejemplos Nos. 53-66

		[%]	CTFA
	Polímero 1-14 (solución acuosa al 30%)	10,0	
20	Luviskol®K 90	1,0	polivinil-pirrolidona (valor K 90, BASF)
	Agua dest.	88,9	
	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	

Preparación: Pesar y homogeneizar lentamente a temperatura ambiente.

#### 6) Espray con bomba manual VOC 10: ejemplos Nos. 67-73

		[%]	CTFA
25	Polímero 1-7 (solución acuosa al 30%)	10,0	
	Belsil®DMC 6031	0,10	silicona etoxilada (Goldschmidt)
	Agua dest.	79,89	
	Etanol	10,0	
30	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	

7) Espray para cabello en aerosol VOC 55: Ejemplos Nos. 74-78

## ES 2 405 591 T3

		[%]	CTFA
	Polímero 1-5 (solución acuosa al 30%)	3,0	
	Luviset®PUR (solución agua/etanol al 30 %.)	7,0	(PU-Dispersión BASF)
	Agua dest.	35,5	
5	Éter dimetílico	30,0	
	Etanol	24,5	
	Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.	

Preparación: Los componentes del polímero y los adyuvantes se pesan, se disuelven revolviendo en agua/etanol y a continuación se envasan en recipientes para aspersión. Finalmente se adiciona el gas propelente.

### 10 8) fijador de pelo en espuma: ejemplos Nos. 79-90

		[%]	CTFA
	Polímero 1-12 (solución acuosa al 30%)	5,0	
	Cremophor A 25 (Cetareth 25/BASF)	0,2	
	Comperlán KD (Coamide DEA/Henkel)	0,1	
15	Agua dest.	84,6	
	Éter dimetílico (3,5 bar, 20 °C)	10,0	

Otros aditivos: conservante, silicona etoxilada soluble, perfume q.s.

Preparación: pesar y disolver revolviendo. Envasar y adicionar gas propelente.

### 9) Fijador de pelo como espuma- apariencia húmeda: ejemplos 91-102

		[%]	CTFA
	Polímero 1-12 (solución acuosa al 30%)	10,0	
	Luviquat® Mono LS	2,0	metosulfato de cocotrimonio
	Glicerina 87 %	5,0	de glicerina
	Agua desm.	72,8	
25	Perfume	0,2	
	Propano/butano (3,5 bar, 20 °C)	10,0	
	Conservante	q. s.	

Preparación: pesar y disolver revolviendo. Envasar y adicionar gas propelente.

### 10) Champú: Ejemplos Nos. 103-108

### 30 Champú acondicionador:

## ES 2 405 591 T3

		[%]	CTFA
	A) Texapon NSO al 28% (lauril-sulfato de sodio/Henkel)	50,0	
	Comperlan KD (Coamida DEA/Henkel)	1,0	
	Polímero 15-20 (solución acuosa al 30%)	3,0	
5	Agua dest.	17,0	
	Perfume	q.s.	
	B) Agua	27,5	
	Cloruro de sodio	1,5	
	Conservante	q.s.	
10	Preparación: pesar y disolver por separado las fases A) y B) revolviendo y mezclar. Adicionar la fase B) revolviendo lentamente a la fase A).		

Uso en cosméticos para la piel:

### 11) Crema aceite/agua estándar: ejemplos Nos. 109-120

		[%]	CTFA
	Fase oleosa:		
15	Cremophor A6	3,5	Ceteareth-6 y alcohol estearílico
	Cremophor A25	3,5	Ceteareth-25
	Monoestearato de glicerina s.e.	2,5	de estearato de glicerilo
	Aceite de parafina	7,5	de aceite de parafina
	Alcohol cetílico	2,5	de alcohol cetílico
20	Luvitol EHO	3,2	octanoato de cetearilo
	Vitamina-E-acetato	1,0	de acetato de tocoferilo
	Nip-Nip	0,1	de 4-hidroxibenzoato de metilo y propilo (7:3)
	Fase acuosa:		
	Polímero 9-20 (solución acuosa al 30%)	3,0	
25	Agua	74,6	
	1,2-Propilenglicol	1,5	
	Germall II	0,1	de imidazolidinilo-urea

30

Preparación: pesar y homogeneizar por separado la fase oleosa y la fase acuosa revolviendo a una temperatura de 80 °C. La fase acuosa se introduce revolviendo lentamente a la fase oleosa. Enfriar revolviendo lentamente a temperatura ambiente.

### 12) Loción día: ejemplos Nos. 121-132

## ES 2 405 591 T3

	Fase oleosa:	[%] CTFA
	Cremophor A6	1,5 de Ceteareth-6 y alcohol estearílico
	Cremophor A25	1,5 de Ceteareth-25
	Monoestearato de glicerina s.e.	5,0 de estearato de glicerilo
5	Uvinul MS 40	0,5 de benzofenona-4
	Aceite de parafina	3,5 de aceite de parafina
	Alcohol cetílico	0,5 de alcohol cetílico
	Luvitol EHO	10,0 de octanoato de cetearilo
	D-Pantenol 50P	3,0 de pantenol y propilenglicol
10	Vitamina-E-acetato	1,0 de acetato de tocoferilo
	Tegiloxan 100	0,3 de dimeticona
	Nip-Nip	0,1 4-hidroxibenzoato de metilo y propilo (7:3)
	Fase acuosa:	[%]
	Polímero 9-20 (solución acuosa al 30%)	1,5
15	Agua	70,0
	1,2-Propilenglicol	1,5
	Germall II	0,1 de imidazolidinilo-urea

20 Preparación: pesar y homogeneizar por separado revolviendo la fase oleosa y la fase acuosa a una temperatura de 80 °C. La fase acuosa se introduce revolviendo lentamente a la fase oleosa. Enfriar revolviendo lentamente a temperatura ambiente.



**REIVINDICACIONES**

1. Poliéter-uretano que contiene al menos un grupo alilo, que contiene incorporado

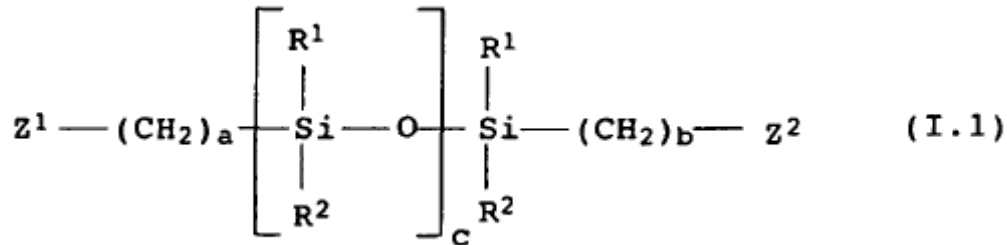
a) al menos un poliéter que contiene un grupo reactivo respecto del grupo isocianato y un grupo alilo,

5 b) al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos reactivos respecto de grupos isocianato, que se selecciona entre compuestos con un peso molecular promedio numérico de más de 280, que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos y al menos un grupo siloxano por molécula, y

c) al menos un poliisocianato.

10 2. Poliéter-uretano según la reivindicación 1, que contiene incorporado al menos un compuesto b) que se selecciona entre:

- Polisiloxanos de la fórmula general I.1



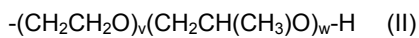
donde

a y b representan, independientemente entre sí, 1 a 8,

15 c representa 2 a 100,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo o fenilo,

Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> representan independientemente entre sí OH, NHR<sup>3</sup> o un residuo de la fórmula II



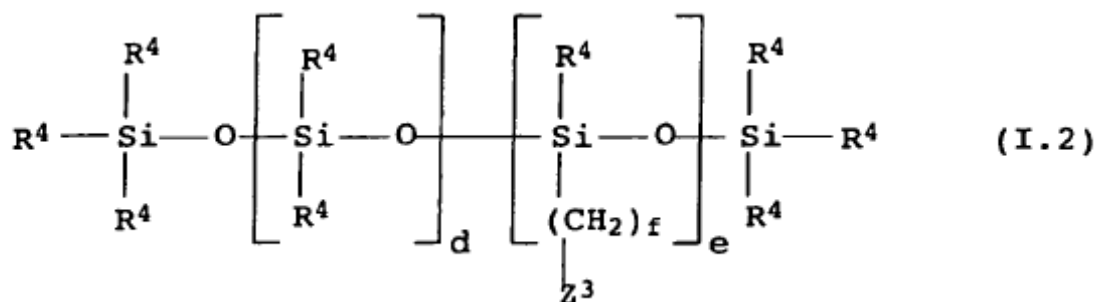
en cuyo caso

20 en la fórmula II el orden de las unidades del óxido de alquileo es cualquiera y

v y w, independientemente entre sí, representan un número entero de 0 a 200, en cuyo caso la suma de v y w > 0,

R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>;

- Polisiloxanos de la fórmula general I.2



donde

el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

5 los residuos  $\text{R}^4$  representan, cada uno, independientemente entre sí, alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , preferentemente metilo, bencilo o fenilo,

d representa un número entero de 5 a 1000,

e representa un número entero de 2 a 100,

f representa un número entero de 2 a 8,

$\text{Z}^3$  representa OH,  $\text{NHR}^3$ , en cuyo caso  $\text{R}^3$  es tal como se ha definido antes, o representa un residuo de la fórmula III



en cuyo caso

en la fórmula III el orden de las unidades del óxido de alquileo es cualquiera,

x e y, independientemente entre sí, representan un número entero de 0 a 200, en cuyo caso la suma de x e y > 0,

y mezclas de los mismos.

15 **3.** Polímero hidrosoluble o hidrodispersable que contiene incorporado por copolimerización al menos un poliéter-uretano tal como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2, y al menos un compuesto polimerizable por radicales libres que tiene al menos un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado.

**4.** Polímero según la reivindicación 3 que contiene incorporado por copolimerización al menos un compuesto M1) no iónico, hidrofílico, polimerizable por radicales libres.

20 **5.** Polímero según la reivindicación 4, en cuyo caso el compuesto M1) se selecciona entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, N-vinilolactamas, N-viniloamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos de  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , los cuales tienen un grupo amino primario o secundario, éteres de vinilo, compuestos heterocíclicos, no  
25 iónicos, hidrofílicos, vinilo- y alilosustituidos y mezclas de los mismos.

**6.** Polímero según la reivindicación 5, que contiene incorporado por copolimerización un compuesto M1), que se selecciona entre acrilamida, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilacetamida y mezclas de los mismos.

30 **7.** Polímero según una de las reivindicaciones 4 a 6, que adicionalmente contiene incorporado por copolimerización al menos un compuesto M2) polimerizable por radicales libres con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y al menos un grupo ionogénico y/o iónicos por molécula.

**8.** Polímero según una de las reivindicaciones 4 a 7, que adicionalmente contiene incorporado por copolimerización al menos un compuesto reticulante polimerizable por radicales libres con al menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula.

**9.** Polímero según una de las reivindicaciones 4 a 8, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres en presencia de un componente d) que se selecciona entre

d1) compuestos que contienen poliéter,

d2) polímeros que tienen al menos 50 % en peso de unidades de repetición que se derivan de alcohol vinílico,

5 d3) almidón y derivados de almidón, y mezclas de los mismos.

**10.** Polímero según una de las reivindicaciones 4 a 9 que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de

- 1 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización, de al menos de un polialilo-poliéter-uretano,

10 - 50 a 99 % en peso de al menos un compuesto M1) no iónico polimerizable por radicales libres,

- 0 a 25 % en peso de al menos un monómero M2) con al menos un grupo ionogénico y/o iónico por molécula,

- 0 a 10 % en peso de al menos un agente de reticulación,

opcionalmente en presencia de hasta 25 % en peso de al menos un componente d), tal como se ha definido en la reivindicación 10.

15 **11.** Método para la preparación de un polímero tal como define en una de las reivindicaciones 4 a 10, mediante polimerización por radicales libres en un solvente acuoso a un valor de pH de 5,5 a 8,0.

**12.** Método según la reivindicación 11 que comprende una primera etapa de polimerización y una segunda etapa de polimerización, a continuación de la primera, en cuyo caso la mezcla de reacción entre la primera y la segunda etapa de polimerización se somete a un despojamiento (stripping) con vapor de agua o una destilación con vapor de agua.

20 **13.** Producto cosmético o farmacéutico que contiene

A) al menos un polímero hidrosolubles o hidrodispersable tal como se define en una de las reivindicaciones 3 a 10, y

B) al menos un soporte aceptable cosméticamente.

**14.** Producto según la reivindicación 13, en cuyo caso el componente B) se selecciona entre

i) agua,

25 ii) solventes orgánicos miscibles con agua, preferentemente alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

iii) aceites, grasas, ceras,

iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> distintos de iii) con alcoholes mono-, di- o trihídricos,

v) hidrocarburos saturados, acíclicos y cíclicos,

vi) ácidos grasos,

30 vi) alcoholes grasos

y mezclas de los mismos.

**15.** Producto según una de las reivindicaciones 13 o 14, que contiene además al menos un componente distinto del copolímero A, que se selecciona entre principios activos cosméticamente, emulsionantes, tensioactivos, conservantes, perfumes, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros injertados, polímeros hidrosolubles o dispersables que contienen silicona, protectores solares, blanqueadores, formadores de gel, productos para el cuidado, colorantes, productos para tinturar, bronceadores, tintes, pigmentos, factores de consistencia, humectantes, agentes de reposición de grasa, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

**16.** Producto según una de las reivindicaciones 13 a 15 en forma de una solución, un gel, cera, espuma, spray, un ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta.

5 **17.** Uso de un polímero tal como se define en una de las reivindicaciones 3 a 10, en los productos para limpieza de la piel, productos para el cuidado y la protección de la piel, productos para el cuidado de las uñas, preparaciones para cosméticos decorativos y productos para tratamiento del cabello.

**18.** Uso según la reivindicación 17 en productos para tratamiento del cabello como espesantes, fijadores y/o como acondicionadores.

10 **19.** Uso según la reivindicación 18, en cuyo caso el producto se forma en forma de un gel para el cabello, mousse para el cabello, champú, fijadores de espuma, agua para el cabello, espráis para el cabello o espuma para el cabello.

**20.** Uso de un polímero, tal como se define en una de las reivindicaciones 3 a 10, como adyuvantes en la farmacia, preferible como o en agentes de revestimiento para medicamentos sólidos así como o en agentes de revestimiento para la industria textilera, papelera, de la imprenta y del cuero así como para la agroquímica.