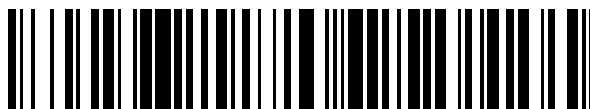


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 624**

51 Int. Cl.:

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

A61K 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2007** **E 07727259 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013** **EP 2004700**

54 Título: **Método para la preparación de polímeros de acrilato**

30 Prioridad:

31.03.2006 EP 06112121

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;
LAUBENDER, MATTHIAS;
PIEROBON, MARIANNA y
WINTER, GABI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 624 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de polímeros de acrilato

La presente invención se refiere a un método para la preparación de polímeros mediante polimerización por radicales libres en solución, el cual se caracteriza porque como iniciador de la polimerización se usa un iniciador soluble en etanol y la polimerización en solución se realiza en un solvente alcohólico que contiene 5 a 50 % en peso de agua.

En el estado de la técnica son conocidos numerosos procesos para la preparación de polímeros hidrosolubles para cosméticos de cabello. A estos pertenecen, por ejemplo, la polimerización en solución, por precipitación, en suspensión o emulsión.

EP-A 0 694 565 describe un método para polimerización homogénea de polímeros hidrosolubles que contienen más de 50 % en peso de monómeros, seleccionados del grupo constituido por acrilatos o metacrilatos de alquilo de C_1 - C_{18} , arilamidas o metacrilamidas N-sustituidas y mezclas de los mismos, en solventes orgánicos esencialmente no acuosos, caracterizado porque como iniciador de polimerización se usa un iniciador hidrosoluble que está disuelto en una cantidad de agua suficiente para disolver el iniciador, en cuyo caso la cantidad de agua no sobrepasa el 25 % en peso de toda la solución y en cuyo caso el polímero obtenido se distingue por más bajos contenidos de monómeros residuales que los obtenidos usando cantidades equivalentes de iniciadores hidrosolubles. También se describe que el uso de iniciadores orgánico conduce a productos de descomposición con propiedades indeseadas como toxicidad y/o mal olor.

WO 94/24986 describe la preparación de polímeros para fijar el cabello a base de ácido acrílico y acrilatos mediante polimerización en solución en etanol. No se describe la polimerización en solventes alcohólicos que contienen entre 4 y 50 % en peso de agua.

EP-A 0 379 082 describe la preparación de polímeros para fijar el cabello a base de ácido acrílico y acrilatos mediante polimerización en solución en etanol. No se describe la polimerización en solventes alcohólicos que contienen entre 4 y 50 % en peso de agua.

Los métodos conocidos en el estado de la técnica tienen con frecuencia la desventaja que los tiempos de reacción son largos, principalmente en el caso de polímeros que contienen ácido acrílico y que los polímeros obtenidos tienen con frecuencia altos contenido de monómero residual. Para eliminar los monómeros residuales se necesitan entonces etapas posteriores a la polimerización y/o costosas etapas de purificación.

Los polímeros que pueden obtenerse mediante procesos del estado de la técnica con frecuencia no poseen pesos moleculares suficientemente altos y no presentan la flexibilidad deseada en la aplicación de cosméticos para el cabello, por ejemplo.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar un método mejorado para la preparación de polímeros hidrosolubles, adecuados para aplicaciones cosméticas que superase las desventajas de los métodos conocidos.

Este objetivo se logró mediante el método reivindicado en la reivindicación 1.

En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados que pueden además estar sustituidos. Los grupos alquilo de cadena corta, adecuados, son grupos alquilo de C_1 - C_{18} , de cadena recta o ramificados, preferible alquilo de C_1 - C_{12} , más preferible grupos alquilo de C_1 - C_8 y particularmente preferible grupos alquilo de C_1 - C_4 . A estos pertenecen 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..

ai) (Met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{18}

(Met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{18} adecuados son (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, i-(met)acrilato de butilo, (met)acrilato de sec.-butilo, (met)acrilato de ter.-butilo, (met)acrilato de 2-pentilo, (met)acrilato de 3-pentilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de neopentilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquínilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerenilo,

(met)acrilato de cerotililo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de fenoxietilo, acrilato de 4-t-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ureido, (met)acrilato de tetrahydrofurfurilo y sus mezclas.

- 5 Los polímeros preparados mediante el método de la invención contienen incorporados mediante polimerización al menos 50, preferible al menos 55, particularmente preferible al menos 60 y principalmente al menos 70 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{18} .

10 Los polímeros preparados mediante el método de la invención contienen incorporados mediante polimerización máximo 95, preferiblemente máximo 90, particularmente preferible máximo 80 y principalmente máximo 75 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{18} .

Otros monómeros b)

Los polímeros que pueden obtenerse según el método de la invención contienen incorporados mediante polimerización además otros monómeros b). estos pueden ser todos los compuestos polimerizables por radicales libres que pueden polimerizarse en copolímeros aceptables en cosmetología.

- 15 Tales otros monómeros preferidos son:

bi) Compuestos aniónicos o anionogénicos que pueden polimerizarse por radicales libres

20 Por compuesto anionogénico se entiende un compuesto que puede transformarse a la correspondiente forma aniónica mediante deprotonización con bases. Se prefieren los compuestos aniónicos o anionogénicos seleccionados del grupo constituido por ácido (met)acrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico y mezclas de los mismos, en cuyo caso se prefieren ácido (met)acrílico y principalmente ácido metacrílico y mezclas que contienen ácido metacrílico de compuestos aniónicos o anionogénicos. Además, también son adecuados semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo de ácido maleico como maleatos de monometilo. Particularmente se prefieren como compuesto aniónico o anionogénico el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y sus mezclas. En una modalidad preferida la relación de peso entre el ácido metacrílico empleado para la polimerización y estos otros compuestos como, por ejemplo, ácido acrílico, es preferiblemente de al menos 2:1, particularmente preferible de al menos 2,5:1 y principalmente de al menos 3:1, en cuyo caso los datos cuantitativos se refieren a la forma ácida de los compuestos bi).

30 Compuestos aniónicos o anionogénicos también son las sales de los ácidos mencionados previamente. Entre éstas se cuentan las sales que pueden obtenerse mediante reacción de los ácidos con bases. Estas son principalmente las sales de sodio, potasio, amonio y las sales de la reacción entre los ácidos y las bases que portan grupos OH usuales en la cosmetología, como trietanolamina o 2-amino-2-metilpropanol (AMP).

35 bii) Ésteres mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C_2 a C_{12} , dialquilados con 1 a 8 átomos de carbono en el nitrógeno del amino.

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, (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, (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo, etc. Se prefieren acrilato de N,N-dimetilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

40 biii) Ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes polihídricos, principalmente dioles.

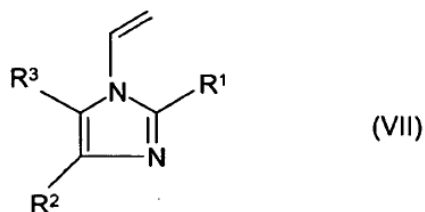
45 Compuestos preferidos de este tipo son ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico con dioles, por ejemplo acrilato de 2-hidroxietilo, metacrílico de 2-hidroxietilo, etacrílico de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrílico de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrílico de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrílico de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrílico de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrílico de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrílico de 3-hidroxi-2-etilhexilo, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentandiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexandiol y mezclas de los mismos.

50 biv) Amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario.

Preferiblemente se emplean diaminas que presentan un grupo amino terciario y uno primario o secundario. Como monómeros e) se prefieren 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-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida. Se emplean de modo particularmente preferido N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

bv) Compuestos heteroaromáticos vinil- y alil-sustituídos

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, 2- y 4-vinilpiridina, alilpiridina, y preferible compuestos N-vinil-heteroaromáticos como N-vinil-imidazol o N-vinil-2-metilimidazol; N-vinil-imidazoles de la fórmula general VII, donde R¹ a R³ representan hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ o fenilo



De la siguiente tabla 1 pueden tomarse ejemplos de compuestos de la fórmula general VII:

Tabla 1

R ¹ :	R ² :	R ³ :
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph

(continuación)

R ¹ :	R ² :	R ³ :
Me	H	Ph
Me = Metilo; Ph = fenilo		

bvi) Compuestos no iónicos, esencialmente hidrófilos

- 5 Compuestos preferidos de este tipo son N-vinil-amidas, N-vinil-lactamas, compuestos heteroaromáticos, polieteracrilatos; N-vinil-lactamas preferidas son, por ejemplo, aquellas que presentan uno o más sustituyentes de alquilo de C₁-C₆, 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 y N-vinil-7-etil-2-caprolactama, en cuyo caso N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama son particularmente preferidos.

bvii) Compuestos olefinicamente insaturados, que contienen grupos uretanos, susceptibles de polimerizarse por radicales libres

Como componente bvii) se emplea ventajosamente al menos un compuesto olefinicamente insaturado que contiene grupos uretano.

- 15 Por compuestos olefinicamente insaturados que contienen grupos uretano se entienden en el contexto de la presente invención compuestos que contienen al menos un grupo uretano y al menos un enlace doble olefínico susceptible de polimerizarse por radicales libres.

Como componente bvii) se mencionan prepolímeros olefinicamente insaturados, que contienen grupos uretano, adecuados para los polímeros que pueden obtenerse mediante el proceso de la invención, por ejemplo en P. K. T. Oldring (editor), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. 11, SITA Technology, London, 1991, páginas 73-123, a la cual se hace referencia en toda su extensión por medio de la presente. Los (poli)uretano-(met)acrilatos son conocidos para el experto en la materia. Pueden obtenerse mediante reacción de un di- o poliisocianato con un agente extensor de cadena del grupo de los dioles/poliolios y/o diaminas/poliaminas y/o ditioles/politioles y/o alcanolaminas y reacción subsiguiente de los grupos isocianato residuales libres con al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo o éster de hidroxialquilo de otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. Las cantidades de agentes extensores de cadena, di- o poliisocianato y ésteres de hidroxialquilo se seleccionan en tal caso con preferencia de tal modo que

- 1.) La relación de equivalencia entre los grupos NCO y los grupos reactivos del agente extensor de cadena (grupos hidroxilo, amino o mercaptilo) se encuentra entre 3:1 y 1:2, con preferencia en aproximadamente 2:1 y
- 30 2.) los grupos OH de los ésteres de hidroxialquilo de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se presentan en cantidades estequiométricas respecto de los grupos isocianato aún libres del prepolímero de isocianato y agente extensor de cadena.

También es posible preparar (poli)uretano-(met)acrilatos haciendo reaccionar primero una parte de los grupos isocianato de un di- o poliisocianato con al menos un éster de hidroxialquilo y a continuación hacer reaccionar los grupos isocianato residuales con un agente extensor de cadena. También en este caso las cantidades de agente extensor de cadena, isocianato y éster de hidroxialquilo se seleccionan de tal manera que la relación de equivalencia entre los grupos NCO y los grupos reactivos del agente extensor de cadena se encuentra entre 3:1 y 1:2, preferiblemente en aproximadamente 2:1 y la relación de equivalencia entre los grupos NCO residuales y los grupos OH del éster de hidroxialquilo es aproximadamente de 1:1. Obviamente también son posibles todas las formas intermedias de estos dos métodos. Por ejemplo, una parte de los grupos isocianato de un diisocianato reacciona primero con un diol, a continuación otra parte de los grupos isocianato reacciona con el éster de hidroxialquilo y a continuación los grupos residuales de isocianato reaccionan con una diamina. Estos diferentes métodos de preparación de los poliuretano-(met)acrilatos son conocidos (por ejemplo de la EP-A 0 203 161) y por lo tanto no necesitan de una descripción detallada.

- 45 Como componente bvii) también se describen uretano(met)acrilatos adecuados en la DE-A 198 38 852 página 3, renglón 45 a página 9, renglón 20, a la cual se hace referencia en esta cita en toda su extensión.

Por uretan(met)acrilatos también se entienden compuestos que contienen incorporados

A) al menos un compuesto que contiene al menos un átomo de hidrógeno activo y al menos un enlace doble α,β -etilénicamente insaturado, capaz de polimerizarse por radicales libres, por molécula,

B) al menos un diisocianato y

5 C) al menos un compuesto que contiene dos átomos activos de hidrógeno por molécula,

y las sales de los mismos.

Componente A)

10 Compuestos adecuados A) son, por ejemplo, los compuestos de vinilo usuales, conocidos para el técnico en la materia, los cuales tienen adicionalmente al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que se selecciona preferentemente entre los grupos hidroxilo así como grupos amino primarios y secundarios. Entre estos se cuentan, por ejemplo, los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con al menos alcoholes dihidricos.

Como ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados pueden emplearse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, etc. y mezclas de los mismos.

15 Alcoholes adecuados son dioles, trioles y polioles usuales, por ejemplo 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,5, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol y sorbitol.

20 Los compuestos A) son, por ejemplo, (met)acrilato de hidroximetilo, etacrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo así como di(met)acrilato del 1,1,1-trimetilolpropano o de glicerina.

25 Compuestos adecuados A) son además los ésteres y las amidas de los ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados con aminoalcoholes de C_2 a C_{12} , que tienen un grupo amino primario o secundario. Entre estos se cuentan acrilatos de aminoalquilo y metacrilatos de aminoalquilo y sus derivados de N-monoalquilo que portan, por ejemplo, un residuo de N-monoalquilo de C_1 a C_8 , como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de N-metilaminometilo, (met)acrilato de N-etilaminometilo, (met)acrilato de N-etilaminoetilo, (met)acrilato de N-(n-propil)aminometilo, (met)acrilato de N-isopropilaminometilo y preferiblemente acrilato de ter.-butilaminoetilo y metacrilato de ter.-butilaminoetilo. Entre estos se cuentan, además, N-(hidroxi-alquilo de C_1 a C_{12})(met)acrilamidas, como N-hidroximetil(met)acrilamida, N-hidroxietil(met)acrilamida, etc.

30 Compuestos adecuados A) son también las amidas de los ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados mencionados previamente con di- y poliaminas que tienen al menos dos grupos amino primarios o dos secundarios o uno primario y uno secundario. Entre estos se cuentan, por ejemplo, las amidas correspondientes del ácido acrílico y del ácido metacrílico, como aminometil(met)acrilamida, aminoetil(met)acrilamida, aminopropil(met)acrilamida, amino-n-butil(met)acrilamida, metilaminoetil(met)acrilamida, etilaminoetil(met)acrilamida, 35 metilaminopropil(met)acrilamida, etilaminopropil(met)acrilamida o metilamino-n-butil(met)acrilamida.

40 Compuestos adecuados A) son también los productos de reacción de compuestos epóxicos que tienen al menos un grupo epóxido, con los ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados mencionados previamente y sus anhídridos. Compuestos epóxicos adecuados son, por ejemplo, éteres de glicidilo, como éter de bisfenol-A-diglicidilo, éter de resorcindiglicidilo, éter de 1,3-propandioldiglicidilo, éter de 1,4-butandioldiglicidilo, éter de 1,5-pentandioldiglicidilo o éter de 1,6-hexandioldiglicidilo.

Componente B)

45 En el caso del componente B) se trata de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos usuales, como tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, metilendifenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas isoméricas, o- y m-xililendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de los mismos. El componente B) es preferiblemente hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, o- y m-xililendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de los mismos. En caso de desearse hasta 3 % molar de los compuestos pueden reemplazarse por triisocianatos.

Componente C)

Compuestos adecuados C) son, por ejemplo, dioles, diaminas, aminoalcoholes y mezclas de los mismos. En caso deseado hasta 3 % molar de los compuestos mencionados pueden reemplazarse por trioles o triaminas.

Dioles adecuados C) son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexandimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de los mismos. Se emplean preferiblemente neopentilglicol y/o ciclohexandimetilol.

Aminoalcoholes adecuados C) son, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol o 4-metil-4-aminopentan-2-ol.

Diaminas adecuadas C) son, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano.

10 Compuestos preferidos C) son polímeros con un peso molecular medio en el rango de aproximadamente 300 a 5000, con preferencia aproximadamente 400 a 4000, principalmente 500 a 3000. Entre estos se cuentan, por ejemplo, poliesterdioles, polieteroles, α,ω -diaminopoliéteres y mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean polímeros que contienen grupos éter.

15 Los polieteroles C) son preferentemente polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos, etc., copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno que contienen incorporadas por polimerización las unidades de óxido de alquileo de manera aleatoriamente distribuida o en forma de bloques.

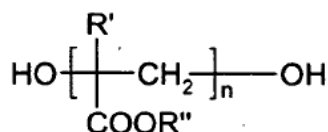
α,ω -Diaminopoliéteres C) adecuados pueden prepararse, por ejemplo, mediante aminación de poli(óxido de alquileo) con amoniaco.

20 Pueden prepararse politetrahidrofuranos C) adecuados mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Para el experto en la materia son conocidos métodos de preparación de este tipo.

Poliesterdioles C) adecuados tienen preferentemente un peso molecular promedio en número en el rango de aproximadamente 400 a 5000, preferible 500 a 3000, principalmente 600 a 2000.

25 Como poliesterdioles se consideran todos aquellos que se emplean usualmente para preparar poliuretanos, principalmente aquellos a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido Na- o K-sulfoisofáltico, etc., ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido adípico o ácido succínico, etc., y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandicarboxílico.

30 Como dioles se consideran principalmente dioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, así como poli(met)acrilato-dioles de la fórmula



35 donde R' representa H o CH₃ y R'' representa alquilo de C₁-C₁₈ (principalmente alquilo de C₁-C₁₂ o de C₁-C₈) que tienen una masa molecular de hasta aproximadamente 3000. Dioles de este tipo pueden prepararse de manera usual y se encuentran disponibles comercialmente (tipo Tegomer®- MD, BD y OD de Goldschmidt).

Se prefieren poliesterdioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y dioles alifáticos, principalmente aquellos en los que el ácido dicarboxílico aromático constituye 10 a 95 % molar, principalmente 40 a 90 % molar y preferible 50 a 85 % molar, de toda la fracción de ácido dicarboxílico (residuo de ácidos dicarboxílicos alifáticos).

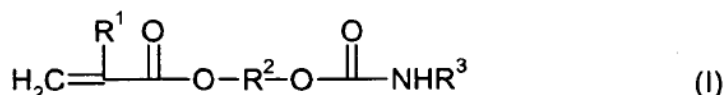
40 Poliesterdioles particularmente preferidos son los productos de la reacción de ácido ftálico /dietilenglicol, ácido isoftálico / 1,4-butandiol, ácido isoftálico / ácido adípico / 1,6-hexandiol, 5-NaSO₃-ácido isoftálico / ácido ftálico / ácido adípico / 1,6-hexandiol, ácido adípico / etilenglicol, ácido isoftálico / ácido adípico / neopentilglicol, ácido isoftálico / ácido adípico / neopentilglicol / dietilenglicol / dimetilolciclohexano y 5-NaSO₃-ácido isoftálico / ácido isoftálico / ácido adípico / neopentilglicol / dietilenglicol / dimetilolciclohexano.

Los compuestos C) pueden emplearse individualmente o como mezclas. Otros uretan(met)acrilatos posibles pueden tomarse de la DE-A 198 38 852 página 5, renglón 40 a página 9, renglón, a la cual se hace referencia en toda la extensión. Principalmente son adecuados los diacrilatos de uretano descritos en la DE-A 198 38 852, tabla 1.

Como componentes adecuados bvii) pueden mencionarse además:

- 5 bvii a) productos de la reacción entre hidrox(i)met)acrilatos con dioles y/o polioles terminados en OH y/o poliésteres terminados en OH y/o diaminas y diisocianatos. Tales uretano-acrilatos bifuncionales oligoméricos y su preparación se describen, por ejemplo, en WO 97/00664, página 5, renglón 17 a página 6, renglón 8 y los ejemplos correspondientes, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente.

bvii b) Oxicarboxilatos de carbamoilo de la fórmula general I



10

donde

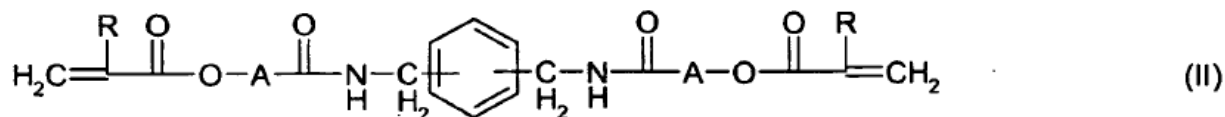
R¹ representa H, halógeno o alquilo de C₁-C₈,

R² representa opcionalmente alquilenos, arileno, alquilarileno o arilalquilenos de C₁-C₁₂ sustituidos, polioxialquilenos,

R³ significa alquilo de C₁-C₈.

- 15 Tales oxicarboxilatos de carbamoilo de la fórmula general I están divulgados en US 3,479,328 y US 3,674,838, a las cuales se hace referencia en toda la extensión en la presente.

bvii c) los diviniluretanos divulgados en la GB 1 443 715 de la fórmula general II

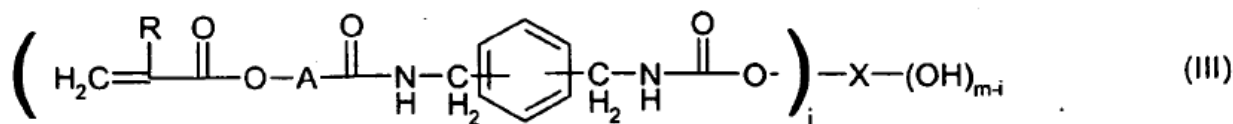


donde

- 20 R significa H o metilo

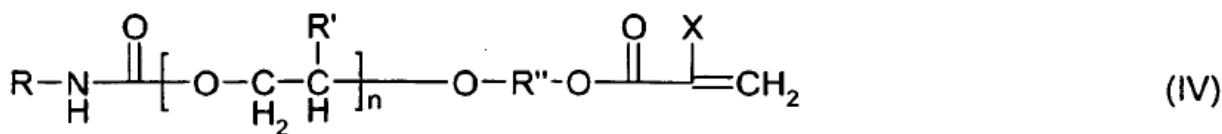
A significa (poli)alquilenoxi

y viniluretanos de la fórmula general III



- 25 donde R y A se definen como en la fórmula II y X y n se definen como en GB 1 443 715 página 2, renglón 9-13. Los viniluretanos también descritos en la GB 1 443 715, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, son otros posibles componentes c) de los polímeros que pueden producirse mediante el método de la invención.

bviid) los (met)acrilatos de carbamoiloxialquilenoxialquilo N-sustituidos de la fórmula general IV descritos en la EP-A 0 036 813, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente,



donde R, R', R'' y X son como se definen en EP-A 0 036 813, páginas 2, renglón 13-28 y n significa un número entero de 0 a 20, preferible de 1 a 6 y particularmente preferible de 1 a 4.

5 bviie) los compuestos acrilatos de uretano conocidos de la DE-A-4 007 146, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, que pueden obtenerse mediante reacción de poliisocianatos con acrilatos de hidroxialquilo, seguida de una reacción con aminas primarias o secundarias.

10 bviif) productos de la reacción de isocianatos con polioles y acrilatos de hidroxialquilo como se describen, por ejemplo, en DE 27 26 041 A, US 4,260,703 y US 4,481,093 y productos de la reacción de isocianatos con acrilatos de hidroxialquilo como se describen en JP 63297369 y JP 59157112, a las cuales se hace referencia en toda la extensión en la presente.

15 bviig) los prepolímeros que contienen grupos uretano descritos en la EP-A 0 903 363, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, que pueden prepararse mediante un método en el que se hace reaccionar un componente A que contiene grupos isocianato con un componente B que contiene grupos OH, en cuyo caso el componente A comprende al menos un compuesto isocianato trifuncional A1 y opcionalmente uno o varios compuestos isocianato bifuncionales A2 y el componente B que contiene grupos OH comprende al menos un compuesto B1 olefinicamente insaturado con al menos un grupo OH reactivo y opcionalmente compuestos B2 que contienen grupos OH, distintos del primero, en cuyo caso el componente A comprende dos compuestos isocianato A1 distintos o un compuesto isocianato A1 y al menos un compuesto isocianato A2 o el componente B comprende al menos dos compuestos B2 diferentes.

20 bviih) Polímeros poliuretano que contienen incorporados mediante polimerización A) 40 a 80 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos un prepolímero que contiene grupos hidroxilo con al menos un enlace doble α,β -etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres o por fotoquímica, en cuyo caso el prepolímero

25 A) es un producto de reacción o una mezcla de a) al menos un poliesteractilato y/o polieteractilato y/o poliuretanacrilato y b) al menos un epoxiacrilato,

B) 0,1 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos un compuesto con al menos un grupo hidroxilo y/o amino primario o secundario reactivo frente a los grupos isocianato y adicionalmente al menos un grupo funcional polar,

30 C) 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos un compuesto seleccionado entre diaminas, poliaminas y mezclas de los mismos,

D) 0 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos otro compuesto distinto de A), B), C) y E) con al menos dos grupos reactivos frente a los grupos isocianato que son grupos hidroxilo y mezclas de grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios o secundarios,

35 E) 0 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos un compuesto con un grupo reactivo frente a los grupos isocianato,

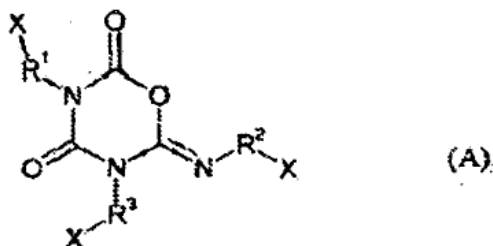
F) 10 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes A) a F), de al menos un poliisocianato

y las sales de los mismos, que se caracterizan porque la suma de los números de hidroxilo de los componentes A) y D) se encuentra en un rango de 121 a 300 mg KOH/g.

40 Estos polímeros de poliuretano se describen en la EP-A 0 942 022, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente.

bviij) en la EP-A 1 002 818 (a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente) se describen productos de reacción de

a) (mezclas de) trímeros de isocianato a base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos que se componen hasta en 100 % molar de compuestos del tipo de estructura de iminooxadiazindiona de la fórmula A,



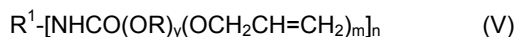
en la cual R¹, R² y R³ independientemente entre sí representan opcionalmente (ciclo)alquileo de C₄-C₂₀ ramificado,

5 y

X representa residuos iguales o diferentes de isocianato o de productos secundarios de isocianato, los cuales son del tipo de estructura de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biureta u oxadiazintriona y portan los residuos R¹, R² y R³ arriba mencionados en la posición N, con

10 b) un componente alcohol que contiene al menos un éster de alquilo de C₁-C₁₂ hidroxi-funcional monovalente, opcionalmente ramificado del ácido (met)acrílico.

bviik) los poliuretanos que contienen grupos alilo de la fórmula general V, tal como se divulga en la WO 01/72862, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente:



15 Los significados de R, R¹, y, m y n se describen en la WO 01/72862 en la página 3, renglón 29 a página 4, renglón 10.

20 bviil) los ésteres de ácido (met)acrílico que contienen grupos uretano, que se describen en la WO 04/050888, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, los cuales pueden prepararse mediante la reacción de un alcohol que contiene grupos uretano con ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico con un alcohol saturado y opcionalmente la purificación de la mezcla de reacción, en cuyo caso la reacción se realiza en presencia de una enzima (E).

bviim) los oligómeros de uretano(met)acrilato descritos en la WO 98/06783, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, principalmente en la página 1, renglón 22 a página 2, renglón 6.

bviin) los poliuretanos descritos en la DE 44 34 554 A1, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, principalmente en la página 2, renglón 42 a página 4, renglón 27.

25 bviio) los oligómeros de uretano(met)acrilato descritos en la WO 04/067599, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, principalmente en la página 10, renglón 24 a la página 12, renglón 13.

bviip) los acrilatos de uretano descritos en la US 5240835, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, que pueden prepararse mediante la transesterificación de acrilatos de alquilo con alcoholes bajo catálisis de un biocatalizador de *Corynebacterium oxydans*.

30 bviiq) los carbamoiloxi(met)acrilatos descritos en la WO 04/052843, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, los cuales pueden prepararse mediante un método, tal como se describe en la página 3, renglón 34 a página 10, renglón 28 de la WO 04/052843.

bviir) los carbamiloxi(met)acrilatos que se describen en la WO 94/25537 página 8, renglón 29 a página 9, renglón 32, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente.

35 bviis) los subproductos de poliisocianato descritos en la DE-A 102 46 112, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, que contienen al menos un grupo alofanato, el cual porta al menos un enlace doble de acrilato, metacrilato o éter vinílico en el átomo de oxígeno, enlazado mediante dos enlaces sencillos, del grupo alofanato, donde un poliisocianato o un subproducto de poliisocianato que contiene al menos un grupo de

oxadiazintrona reacciona con un alcohol que contiene enlace doble de acrilato, metacrilato o éter vinílico a temperaturas entre -20 a 100°C.

- 5 bviit) el documento WO 00/39183, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, describe compuestos con grupos isocianato o grupos isocianato tapados, grupos alofanato y enlaces dobles C-C polimerizables, en cuyo caso los dobles enlaces C-C se activan por un grupo carbonilo enlazado directamente a los mismos o un átomo O en la función de éter (enlaces dobles activados), derivados de poliisocianatos y alcoholes A, que además del grupo alcohol portan un enlace doble activado.

- 10 Estos compuestos se hacen reaccionar preferiblemente con alcoholes ROH, que portan solo un grupo OH o con aminas RNH₂ o RR'NH en al menos la cantidad que es suficiente para transformar todos los grupos isocianato y grupos isocianato tapados en grupos uretano o urea.

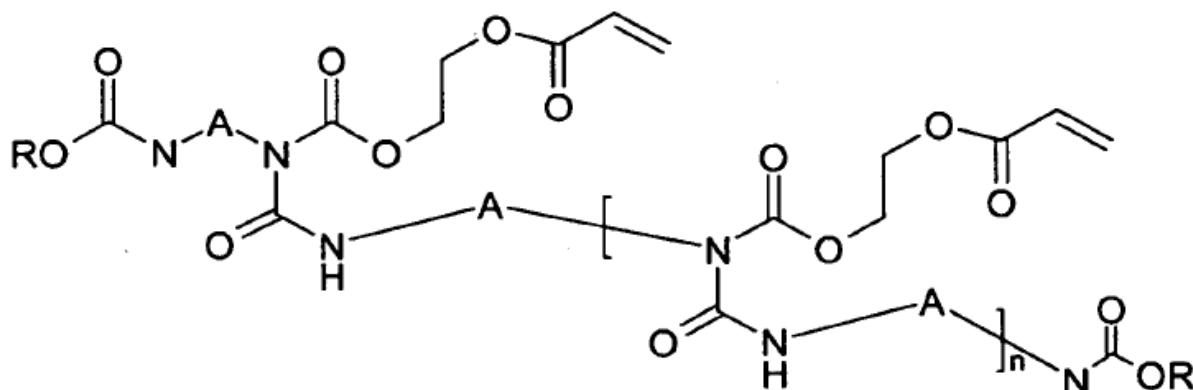
En tal caso R y R' significan independientemente entre sí alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo de C₁-C₁₂, polioxaalquilenos, en cuyo caso los residuos pueden funcionalizarse, opcionalmente, con grupos hidroxilo.

Los alcoholes preferidos para esta reacción son alcoholes de C₁-C₁₂, principalmente de C₁-C₄ como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol, ter.-butanol.

- 15 Las aminas preferidas para esta reacción son (di)alquilaminas, (di)alcanolaminas, alquilalcanolaminas, de C₁-C₁₂, principalmente de C₁-C₄, como por ejemplo etilamina, butilamina, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, 2-amino-2-metilpropanol.

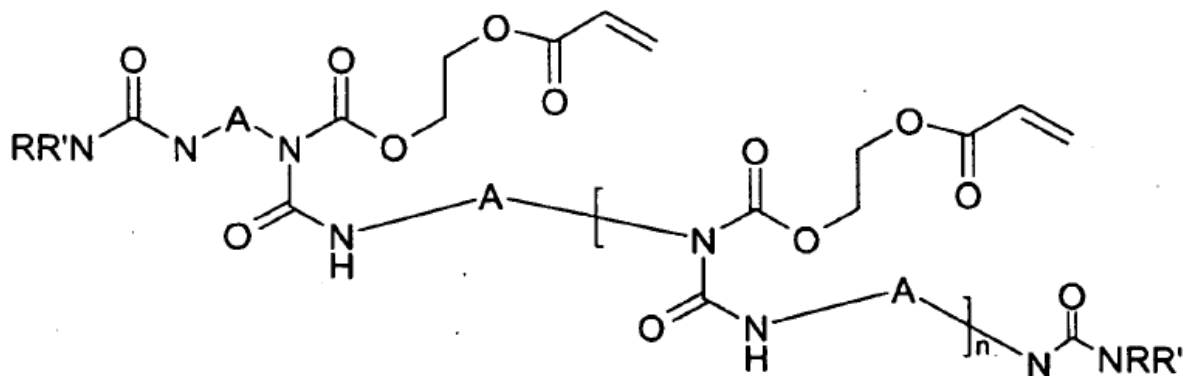
De esta manera se obtienen, por ejemplo, compuestos de las siguientes fórmulas generales:

De la reacción con alcoholes:



20

De la reacción con aminas:



donde

R significa alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo de C_1 - C_{12} , polioxialquilenos, funcionalizado opcionalmente con grupos hidroxilo

R' significa H, alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo de C_1 - C_{12} , polioxialquilenos funcionalizado opcionalmente con grupos hidroxilo

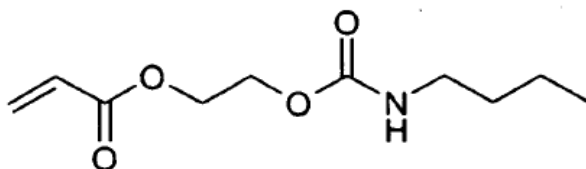
5 n significa 0 a 10, preferible 0 a 5, particularmente preferible 0 a 2

A significa alquilenos, arilenos, alquilarilenos o arilalquilenos de C_1 - C_{12} , polioxialquilenos y mezclas de los mismos.

Obviamente, los correspondientes derivados de metacrilato de estos compuestos también pueden emplearse como componente c).

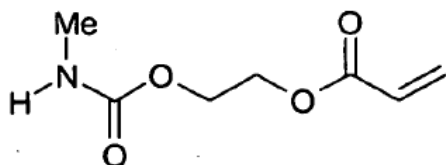
Los componentes c) adecuados también son, por ejemplo

10 bviii) N-butil-2-hidroxietil-carbamatos (CAS 63225-53-6) de la fórmula



(tal como están disponibles comercialmente como, por ejemplo, Ebecril®CL 1039 (UCB)) y el correspondiente derivado de ácido metacrílico,

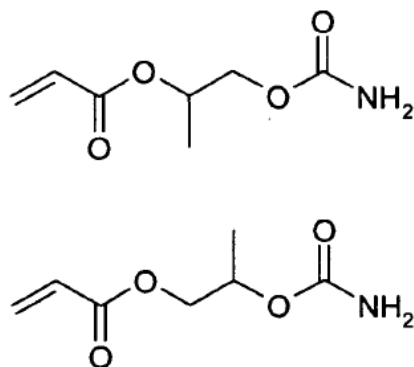
bviiv) N-metil-2-hidroxietil-carbamatos (CAS 52607-81-5) de la fórmula



15

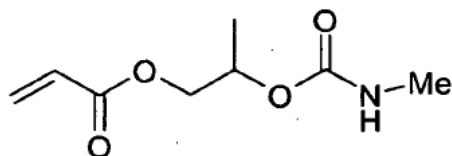
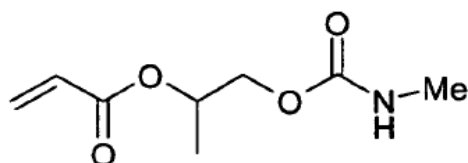
y el correspondiente derivado de ácido metacrílico,

bviiv) uno de, o una mezcla de, los dos componentes de la siguiente fórmulas (la mezcla se denomina en la presente como monómero C22 (véanse también los ejemplos)):



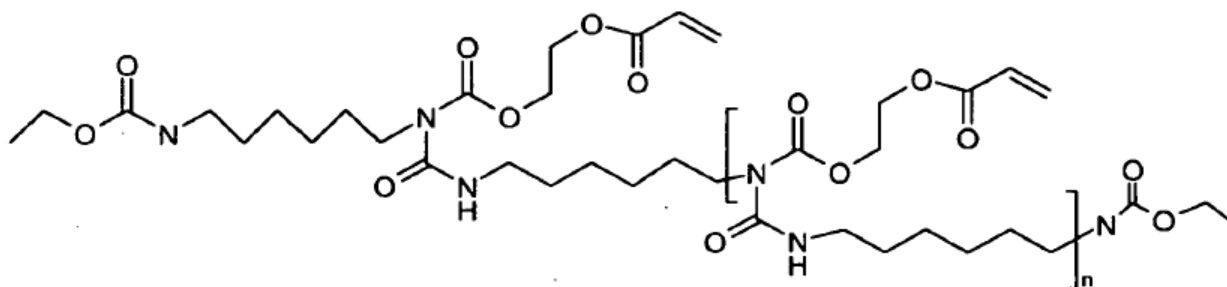
20 y los correspondientes derivados de ácido metacrílico,

bviix) uno de, o una mezcla de, los dos componentes de las siguientes fórmulas



y los correspondientes derivados de ácido metacrílico,

bviiy) compuesto de la siguiente fórmula



5

en cuyo caso n significa 0 a 10, preferible 0 a 4, particularmente preferible 0 a 2,

y los correspondientes derivados de ácido metacrílico.

10 bviii) Dimetacrilato de diuretano 7,7,9-(o 7,9,9-)trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioldimetacrilato (CAS 72869-86-4), el cual se encuentra disponible comercialmente, por ejemplo, como PLEX®6661-O (Degussa).

Como componente bvii) adecuado se encuentran comercialmente disponibles poliuretan(met)acrilatos como poliuretan-mono-, - di-, -tri-, -tetra-, -penta o -hexa- (met)acrilatos bajo las marcas Laromer® (BASF), Fotomer® (Cognis), Sartomer® (Sartomer) o Ebecril® (UCB).

15 Pueden emplearse en forma pura (sin diluyentes), como soluciones en solventes como etanol o acetato de butilo o como soluciones en diluyentes reactivos (como, por ejemplo, diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), hexandioldiacrilato (HDDA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), monoacrilato de trimetilolpropanal (Laromer®LR 8887), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de glicerilo propoxilado (GPTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (EO3TMPTA), acrilato de etoxietoxietilo (E-OEOEA), PEG 400 diacrilato (PEG400DA), acrilato de isobornilo (IBOA), diacrilato de neopentilglicol propoxilado (P02NPGDA), acrilato de 2-fenoxietilo (POEA),
20 butandioldiacrilato (BDDA), butandiolacrilato (BDMA), acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), éter divinílico de trietilenglicol, acrilato de etilidiglicol (EDGA), acrilato de laurilo (LA), 4-t-butilciclohexilacrilato (TBCH) o como emulsiones acuosas. Tales poliuretan(met)acrilatos son:

De tipo Laromer® tipos Laromer LR 8949, LR 9005, LR 8983, UA 19 T, UA 9030V, UA 9028V, UA 9029V, UA 9033V, UA 9031V y LR 8987,

25 De tipo Photomer® 6891, 6892, 6893-20R, 6572, 6010, 6019, 6184, 6210, 6217, 6230, 6363 y 6008

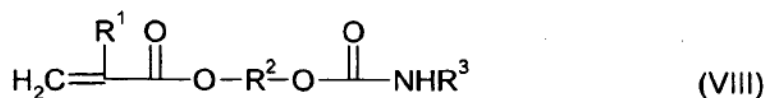
De tipo Sartomer®CN como, por ejemplo, los uretan-acrilatos alifáticos CN 934 CN 934X50, CN 944B85, CN 945A60, CN 945B85, CN 953B70, CN 961 E75, CN 961 H81, CN 962, CN 963A80, CN 963B80, CN 963E75, CN 963E80, CN 963J85, CN 964, CN 964A85, CN 964B85, CN 964H90, CN 964E75, CN 965, CN 965A80, CN 966A80,

CN 966B85, CN 966H90, CN 966180, CN 966J75, CN 966R60, CN 968, CN 982E75, CN 982P90, CN 983, CN 983B88, CN 984, CN 985B88

y los uretan-acrilatos aromáticos CN 970A60, CN 970E60, CN 970H75, CN 971A80, CN 972, CN 973A80, CN 973H85, CN 973J75, CN 975, CN977C70, CN 978, CN 980, CN 980M50, CN 981, CN 981A75, CN 981 B88, CN 982A75, CN 982B88

de tipo Ebecril® como, por ejemplo, 220, 230, 244, 264, 265, 270.

Como compuesto bvii) particularmente se prefieren carbamoiloxicarboxilatos de la fórmula general VIII



donde

10 R^1 significa H, halógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, preferible H o metilo,

R^2 significa alquilenos, arilenos, alquilarilenos o arilalquilenos de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, opcionalmente sustituidos, polioxialquilenos opcionalmente hidroxil-sustituido,

R^3 significa H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$.

15 En general, se prefieren aquellos compuestos bvii) que contienen máximo 4, preferible máximo 3 y particularmente preferible máximo 2 enlaces dobles por molécula, polimerizables por radicales libres.

Los polímeros que pueden obtenerse mediante el método de la invención contienen incorporado por polimerización 0-30, preferible 0,1-20, particularmente preferible 0,5-10 y del modo más preferible 0,5-5 % en peso del compuesto iii).

bviii) compuestos no iónicos, esencialmente hidrófugos

20 Compuestos preferidos de este tipo son, por ejemplo, los ésteres de alcohol vinílico o alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, éteres de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo, vinilhaluros, vinilidenhaluros, monoolefinas de $\text{C}_2\text{-C}_8$, hidrocarburos no aromáticos con al menos 2 enlaces dobles conjugados y mezclas de los mismos; ejemplos adecuados son formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, toluoles de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, etileno, propileno, isobuteno, butadieno, isopreno, cloropreno, metil-, etil-, butil-, dodecilviniléter y mezclas de los mismos.

bix) Poliésteres con al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres

30 El término poliéster es conocido para el técnico. Poliésteres son polímeros con enlaces de éster $[-\text{CO-O}-]$ en la cadena principal. Los componentes bix) según esta invención son, por ejemplo, poliéster(met)acrilatos, que contienen al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados por molécula, polimerizables por radicales libres. Poliéster(met)acrilatos son conocidos en principio para el experto en la materia. Pueden prepararse mediante métodos diferentes. Por ejemplo puede emplearse ácido (met)acrílico directamente como componente de ácido en la estructuración del poliéster. Además existe la posibilidad de emplear ésteres de hidroxialquilo del ácido (met)acrílico como componente de alcohol directamente en la síntesis de los poliésteres.

35 Se prefiere preparar los poliéster(met)acrilatos pero mediante (met)acrilación de poliésteres. Por ejemplo, primero se sintetizan poliésteres que contienen grupos hidroxilo que luego reaccionan con ácido acrílico o metacrílico. Preferiblemente reaccionan al menos 2 de los grupos hidroxilo por molécula del poliéster que contiene grupos hidroxilo con ácido (met)acrílico de tal modo que por molécula del producto de reacción estén contenidos al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados polimerizables por radicales libres.

40 También pueden sintetizarse primero poliésteres que contienen grupos carboxilo que luego reaccionan con un éster de hidroxialquilo del ácido acrílico o ácido metacrílico. También aquí reaccionan al menos dos de los grupos carboxilo por molécula del poliéster que contiene grupos carboxilo con el éster de hidroxialquilo del ácido (met)acrílico de tal modo que por molécula del producto de reacción estén contenidos al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres. Se prefiere emplear mezclas de

poliéster(met)acrilatos que contienen por molécula de poliéster(met)acrilato en promedio más de 2 enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres .

Como componente bix) son adecuados poliésteracrilatos, por ejemplo, los descritos en la EP-A 0 279 303, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente (EP-A 0 279 303, página 5, renglón 28-44).

- 5 La DE 2 853 921 también describe poliésteracrilatos adecuados, más precisamente aquellos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, como el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, o sus derivados y alcoholes polihídricos, como etilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, polipropilenglicoles, butandiol, hexandiol, neopentilglicol, éster de ácido
- 10 hidroxipiválico y neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol y/o trishidroxietilisocianurato así como ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico y/o semiésteres de ácido dicarboxílico, como semiésteres de ácido maleico, fumárico e itacónico con monoalcoholes de C₁-C₄, en cuyo caso se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 15 La EP-A 0 686 621, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, describe componentes bix) adecuados. En tal caso se trata de productos de reacción del ácido (met)acrílico con un compuesto de hidroxilo. Como compuestos de hidroxilo se consideran compuestos con uno o varios grupos hidroxilo. Se mencionan monoalcoholes, alquilendiolos de C₂-C₆, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol o, por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno.

- 20 Como compuestos de hidroxilo se consideran además los poliésteres que contienen grupos hidroxilo. Poliésteres que contienen grupos hidroxilo de este tipo pueden prepararse, por ejemplo, de manera usual mediante la esterificación de ácidos dicarboxílicos o ácidos policarboxílicos con dioles o polioles. Las sustancias de partida para tales poliésteres que contienen grupos hidroxilo son conocidas para el experto en la materia. Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse preferiblemente ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido o-ftálico, sus isómeros y productos de hidrogenación, así como derivados capaces de esterificarse tales como
- 25 anhídridos, por ejemplo anhídrido maleico o ésteres dialquílicos de los ácidos mencionados. Como ácido policarboxílico puede considerarse, por ejemplo, ácido trimelítico. Entre los poliesteres a emplear se cuentan también policaprolactondiolos y -trioles, cuya preparación también es conocida para el experto en la materia.

- 30 Compuestos de hidroxilo preferidos son poliésteres saturados que contienen al menos 2, principalmente 2 a 6, grupos hidroxilo libres, que opcionalmente también pueden contener grupos éteres o poliéteres (como componente bx)) con al menos 2, principalmente 2 a 6 grupos hidroxilo libres.

- 35 Los componentes bix), como por ejemplo poliéster(met)acrilatos poseen al menos 2 enlaces dobles capaces de polimerizarse por radicales libres por molécula. También se prefiere emplear mezclas de, por ejemplo, poliéster(met)acrilatos que contienen en promedio más de 2 enlaces dobles olefinicamente insaturados, capaces de polimerizarse por radicales libres, por molécula de poliéster(met)acrilato. Tales mezclas resultan, por ejemplo, mezclando compuestos respectivamente con dos, y compuestos respectivamente con 3 o más enlaces dobles polimerizables por molécula. Naturalmente en las mezclas también pueden estar contenidos compuestos que contienen solamente un enlace doble, o no contienen ninguno, por molécula. Tales compuestos están contenidos entonces en tales cantidades que el número promedio de enlaces dobles polimerizables por molécula es, no obstante, más de 2.

- 40 bx) Poliéter, que contiene al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres

- 45 El término poliéter es conocido para el experto en la materia. Los poliéteres son polímeros cuyas unidades de repetición se conectan por funcionalidades de éter (C-O-C). Ejemplos de poliéteres son polialquilenglicoles (polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliepiclorhidrinas) como polímeros de 1,2-epóxidos, resinas epóxicas, politetrahidrofuranos (politetrametilenglicoles), polioxetano, polifeniléneter (poliariléter) o poliéter(éter)cetona(cetona).

- Componentes bx) según esta invención son, por ejemplo, poliéter(met)acrilatos, que contienen al menos 2 dobles enlaces polimerizables por radicales libres por molécula. Estos son conocidos para el experto en la materia. Pueden prepararse mediante diferentes métodos. Por ejemplo, pueden obtenerse poliéteres que contienen grupos hidroxilo que se esterifican con ácido acrílico y/o ácido metacrílico en los poliéter(met)acrilatos, mediante la reacción de alcoholes bi- y/o polihídricos con diferentes cantidades de óxido de etileno y/o de óxido de propileno de acuerdo con métodos bien conocidos (compárese, por ejemplo, Houben-Weyl, tomo XIV, 2, Sustancias macromoleculares II, (1963)). También pueden emplearse los productos de polimerización del tetrahidrofurano u óxido de butileno.
- 50

La DE 2 853 921, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, también describe componentes bx) adecuados como, por ejemplo, poliéteres alifáticos o aromáticos-alifáticos, los cuales se obtienen mediante

reacción de alcoholes bi- y/o polihídricos, con diferentes cantidades de óxido de etileno y/o propileno y sus grupos hidroxilo libres se eterifican total o parcialmente con alcoholes etilénicamente insaturados, por ejemplo alcohol alílico, alcohol metalílico, alcohol crotilico, alcohol cinámico, y/o se esterifican con ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados.

- 5 Poliéteracrilatos adecuados como componente bx) también se describen, por ejemplo, en la EP-A 0 279 303, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente. Estos poliéteracrilatos pueden producirse mediante reacción de A) 1 equivalente de un alcohol de C_2 - C_{10} , 2- a 6-hídrico, oxialquilado, con B) 0,05 a 1 equivalente de un ácido carboxílico de C_2 a C_{10} , 2- a 4-funcional o sus anhídridos y C) 0,1 a 1,5 equivalentes de ácido acrílico y/o ácido metacrílico así como la reacción de los grupos carboxilo en exceso con la cantidad equivalente de un compuesto epóxico. La EP-A 0 686 621, a la cual se hace referencia en toda la extensión en la presente, también describe componentes bx) adecuados. En tal caso se trata de productos de reacción del ácido (met)acrílico con un compuesto de hidroxilo. Como compuestos de hidroxilo se toman en consideración compuestos con uno o varios grupos hidroxilo. Pueden mencionarse, por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno.
- 10
- 15 Compuestos de hidroxilo preferidos son poliéteres saturados con al menos 2, principalmente 2 a 6 grupos hidroxilo libres. Como poliéteres que contienen grupos hidroxilo se consideran, por ejemplo, aquellos que pueden obtenerse de acuerdo con procesos conocidos mediante la reacción de alcoholes bi- y/o polihídricos con diferentes cantidades de óxido de etileno y/o de óxido de propileno. Los productos de condensación mixta de etilenglicol/propilenglicol pueden controlar la reacción de modo conveniente de tal modo que se generan grupos hidroxilo primarios que de modo preponderante están ubicados en el extremo. Asimismo, también pueden usarse los productos de polimerización del tetrahidrofurano o del óxido de butileno que contienen grupos hidroxilo. Ejemplos de componente bx) son polialquilenglicol(met)acrilatos.
- 20

- En una modalidad preferida de la invención, como componente bx) se usan aquellos compuestos cuyo peso molecular M_w es de al menos 200 g/mol, particularmente preferible de al menos 400 g/mol, muy particularmente preferible de al menos 500 g/mol y lo más preferible de más de 700 g/mol.
- 25

- En otra modalidad preferida de la invención como componente b) se usan compuestos bix) y/o bx) o Mezclas de compuestos bix) y/o bx), en cuyo caso la cantidad promedio de enlaces dobles olefinicos, polimerizables por radicales libres, por molécula, es de más de 2. Tales mezclas resultan, por ejemplo, mezclando compuestos respectivamente con 2 y compuestos respectivamente con 3 o más enlaces dobles polimerizables por molécula.
- 30 Naturalmente en las mezclas también pueden estar contenidos compuestos que contienen solo un enlace doble o no contienen ninguno por molécula. Tales compuestos están contenidos entonces en tales cantidades que el número promedio de enlaces dobles polimerizables por molécula es, no obstante, mayor a 2.

- En este sitio debe subrayarse que como componente b) hay compuestos adecuados que se clasifican en ambos grupos bix) y bx) ya que contienen tanto grupos éster como también grupos éter. Productos disponibles comercialmente que son adecuados como componente b) son, por ejemplo:
- 35

Photomer®5010, Photomer®5429, Photomer®5430, Photomer®5432, Photomer®5662, Photomer®5806, Photomer®5930 de Cognis;

Las marcas Resin®- de UCB como, por ejemplo, Resin®80, 81, 83, 450, 657, 770, 809, 810, 830, 835, 870, 1657, 1810, 1870, 20477**, 2870;

- 40 Las marcas CN® de Sartomer como, por ejemplo, CN293, CN294, CN296, CN292, CN2297A, CN2279, CN2280, CN2470, CN295, CN2300, CN2200, CN2203, CN2282, CN2284, CN2270, CN2271, CN2272, CN2273, CN2276, CN2250, CN2251, CN2252, CN2253, CN2255, CN2256, CN2257, CN2258, CN2259, CN2260, CN2261;

AROPLAZ®4097-WG4-55 de Reichhold;

- Marcas Syntholux®-PE de Synthopol como poliésteracrilatos y las marcas Syntholux®-PA de Synthopol como poliéteracrilatos;
- 45

Marcas Laromer® Laromer®PE 55F, Laromer®PE 56F, Laromer®PE 46T, Laromer®9004, Laromer®PE 44F, Laromer®8800, Laromer®LR 8981, Laromer®LR 8992, Laromer®PE 22WN, Laromer®PE 55WN, Laromer®PO 33F, Laromer®LR 8863, Laromer®PO 43F, Laromer®LR 8967, Laromer®LR 8982, Laromer®LR 9007 (BASF).

bxi) Compuestos con al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales libres

- 50 Como componente b) también se consideran compuestos con al menos dos enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, por molécula. Tales compuestos se denominan usualmente como

agentes de reticulación. Dobles enlaces olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, son por ejemplo, grupos alquénico que se generan formalmente por el desprendimiento de un átomo de H de un alqueno. A estos pertenecen vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1-propenilo ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 2-propenilo o alilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1-butenilo ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), etc.

- 5 Los grupos alquilideno, es decir los grupos que están unidos por un doble enlace con un átomo de carbono de una molécula, también pertenecen a los enlaces dobles olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres (ejemplo: etilideno: $=\text{CHCH}_3$).

- 10 Agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, éteres alílicos o éteres vinílicos de alcoholes al menos dihidricos. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de base pueden en tal caso estar eterificados o esterificados, total o parcialmente; pero los agentes de reticulación contienen al menos dos grupos olefinicamente insaturados.

- 15 Ejemplos de alcoholes que sirven de base 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, monoéster de ácido hidroxipivalico - neopentilglicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)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.

- 20 Aparte de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden emplearse copolímeros en bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes que sirven de base con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitano, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Obviamente también pueden emplearse los alcoholes polihídricos después de la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los etoxilados o propoxilados correspondientes. Los alcoholes polihídricos también pueden transformarse primero en los éteres de glicidilo correspondientes mediante reacción con epiclorhidrina.

- 30 Otros agentes de reticulación adecuados son los ésteres vinílicos o los ésteres de alcoholes insaturados, monohídricos con ácidos carboxílicos de C_3 - C_6 etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes con alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, dicitropentenilalcohol, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citranelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. Pero también pueden esterificarse alcoholes monohídricos, insaturados, con ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

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

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

- 45 Como agentes de reticulación también son adecuadas las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de aminas al menos bifuncionales. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isofocondiamina. Asimismo son adecuadas las amidas de alilamina y de ácidos carboxílicos insaturados como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos al menos dibásicos, tal como se han descrito previamente.

Como agentes de reticulación también son adecuados trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro de trialilmetilamonio o metilsulfato de trialilmetilamonio.

- 50 También son adecuados los compuestos N-vinílicos de derivados de urea, de amidas al menos bifuncionales, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

También son adecuadas las alquilenbisacrilamidas como metilenbisacrilamida y N,N'-(2,2-)butano y 1,1'-bis-(3,3'-vinilbenzimidazol-2-on)-1,4-butano.

Otros agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, di(met)acrilatos de alquilenglicol como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, acrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, acrilato de dietilenglicol, metacrilato de dietilenglicol, acrilato de vinilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, divinildioxano, éter alílico de pentaeritritol así como mezclas de estos agentes de reticulación.

- 5 Otros agentes de reticulación adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Agentes de reticulación empleados de modo particularmente preferido son, por ejemplo, metilenbisacrilamida, trialilamina y sales de trialilalquilamonio, divinilimidazol, éter alílico de pentaeritritol, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polihídricos con ácido acrílico o ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de poli(óxidos de alquileo) o alcoholes polihídricos que han reaccionado con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o epiclorhidrina.

Agentes de reticulación particularmente preferidos son alilmetacrilato, éter alílico de pentaeritritol, metilenbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, y ésteres de ácido acrílico de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina o ésteres de ácido acrílico de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina reaccionados con óxido de etileno y/o epiclorhidrina.

- 15 bxii) (Met)acrilamidas distintas de aii) como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-n-propil-(met)acrilamida y N-i-propil-(met)acrilamida.

Compuestos b) preferidos son compuestos aniónicos o anionogénicos bi), compuestos que portan grupos amino bii) o biv), compuestos no iónicos hidrosolubles bvi), compuestos que portan grupos uretano bvii), poliésteres bix), poliéteres bx) y mezclas de los mismos.

- 20 Polimerización en solución

De acuerdo con la invención, los polímeros se preparan mediante polimerización en solución en un solvente que comprende alcohol, el cual contiene agua en el rango de 5 a 50 % en peso.

- 25 Alcoholes adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, ter.-butanol, 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico), n-hexanol, ciclohexanol o glicoles como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol así como éteres alquílicos de alcoholes polihídricos como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares promedio en número de hasta aproximadamente 3000, glicerina y dioxano. De modo particularmente preferido el solvente comprende etanol y/o isopropanol, principalmente etanol.

- 30 Adicionalmente al alcohol y el agua pueden emplearse otros solventes. En principio se consideran todos para la polimerización por radicales libres como, por ejemplo, acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, benzonitrilo, éter ter-butilmetílico (TBME), gamma-butirolactona, quinolina, cloroformo, ciclohexano, éter dietílico, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético glacial, anhídrido acético, acetato de etilo, dicloruro de etileno, éter dimetílico de etilenglicol, formamida, hexano, cloruro de metileno, metiletilcetona, N-metilformamida, éter de petróleo/bencina ligera, piperidina, carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxol-2-ona), sulfolano, tetracloreteno, tetracloruro de carbono, tetrahydrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloreteno, tricloreteno, éter dimetílico de trietilenglicol (triglime).

Preferiblemente el solvente contiene agua en el rango de 8 a 45 % en peso, particularmente preferible 15 a 45 % en peso.

Preferiblemente el solvente contiene etanol y/o isopropanol en el rango de 55 a 92 % en peso, particularmente preferible 55 a 85 % en peso.

- 40 Se prefiere un método de acuerdo con la invención en el cual la temperatura a la que se realiza la polimerización se encuentra en el rango de 30 a 120°C, preferible de 40 a 100°C.

Si la cantidad de monómero a) empleada para la polimerización es de al menos 70 % en peso de la cantidad de todos los monómeros empleados, es ventajoso si la relación en peso entre agua y alcohol es mayor a 1:2.

- 45 La polimerización se efectúa usualmente a presión atmosférica aunque también puede transcurrir a presión reducida o elevada. Un rango de presión adecuado se encuentra entre 1 y 10 bar.

Si la composición monomérica a polimerizarse contiene más grupos básicos que ácidos, entonces es ventajoso reducir el valor del pH de la solución de polimerización adicionando ácidos.

Si como compuestos b) se emplean vinil-lactamas bvi) entonces el valor de pH se mantiene en un valor de al menos 6, preferible en el rango de 6 a 8, antes y durante la polimerización.

Al menos uno de los iniciadores usados para el proceso de la invención es un iniciador etanólico.

5 Soluble en etanol significa que a una presión de 1 bar y una temperatura de 20°C y 1013 mbar al menos 1 g, preferible al menos 5g y principalmente al menos 10 g del iniciador respectivo puede disolverse de modo transparente en 1 litro de etanol. Preferiblemente el iniciador se selecciona de compuestos diazoicos y peroxídicos solubles en etanol.

10 Ejemplos de tales iniciadores son peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, hexanoato de ter.-butilperoxi-2-etilo, permaleinato de ter.-butilo, peróxido de benzoilo, peroxipivalato de ter.-amilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilpropionamid)dihidrocloruro (Wako®V50), dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato) o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). Preferiblemente el iniciador de polimerización se selecciona del grupo constituido por peróxido de benzoilo, peroxipivalato de ter.-amilo, 2,2'-azobis(2-metilpropionamid)dihidrocloruro, dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutiro-nitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).

20 Iniciadores adecuados también son 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo] formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida). Los azo-iniciadores mencionados previamente se encuentran disponibles comercialmente bajo las marcas Wako®V.

25 La cantidad del iniciador, al menos uno, soluble en etanol, empleado para la polimerización de los monómeros es preferentemente de 0,001 a 2,5, particularmente preferible de 0,01 a 1,5 y principalmente 0,05 a 1,0 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros empleados.

En una modalidad de la invención, en el proceso de la invención, se emplean tanto al menos un iniciador soluble en etanol como también al menos un iniciador hidrosoluble.

Por un iniciador de polimerización hidrosoluble se entiende un iniciador que es soluble de modo transparente a 20°C y 1013 mbar en al menos 1g, preferible en al menos 5g y principalmente en al menos 10g en 1 litro de agua.

30 Iniciadores de polimerización hidrosolubles pueden seleccionarse del grupo constituido por peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, ésteres de peróxido, compuestos azoicos y sus mezclas.

35 En una modalidad de la invención, el iniciador de polimerización hidrosoluble, usado adicionalmente al iniciador soluble en etanol, se selecciona preferiblemente del grupo constituido por compuestos azoicos hidrosolubles, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de litio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, y sus mezclas.

40 Además, el iniciador de polimerización hidrosoluble usado adicionalmente al iniciador soluble en etanol se selecciona preferiblemente del grupo constituido por dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], disulfato dihidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] tetrahidrato, dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] y sus mezclas.

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

50 Las cantidades de compuestos a polimerizarse respecto del solvente se seleccionan preferentemente de tal modo que se obtienen soluciones con un contenido de sólido de 25 a 80 % en peso.

- La polimerización en solución puede realizarse tanto en proceso por lotes como también en forma de un proceso de alimentación, incluida la alimentación de monómeros, por un procedimiento de etapas y gradientes. En general se prefiere el proceso de alimentación en el que opcionalmente se carga una parte de la mezcla de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización y a continuación se introduce el resto de la mezcla de polimerización, usualmente mediante una o incluso varias, alimentaciones separadas espacialmente, continuamente, por etapas o con superposición de un gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización.
- Para lograr polímeros los más puros posible, con bajo contenido residual de monómeros, después de la polimerización principal sigue una post-polimerización. La post-polimerización se efectúa en presencia de un iniciador hidrosoluble.
- La polimerización principal se considera terminada si el contenido residual de monómeros es de máximo 10, preferible de máximo 5, particularmente preferible de máximo 2 y principalmente de máximo 1 % en peso, respecto del contenido de sólidos de la mezcla de polimerización.
- Una forma preferida de realización de la invención es, por lo tanto, el método de la invención caracterizado porque la polimerización se realiza hasta lograr un contenido residual de monómeros de máximo 5, particularmente preferible de máximo 2 y principalmente de máximo 1 % en peso (polimerización principal), respecto del contenido de sólidos de la mezcla de polimerización, en presencia de al menos un iniciador soluble en etanol y la post-polimerización que sigue a la polimerización principal se realiza en presencia de al menos un iniciador hidrosoluble.
- La post-polimerización se efectúa preferentemente al menos a la misma temperatura, preferentemente a una temperatura más alta que la de la polimerización principal. En caso de desearse, la mezcla de reacción, a continuación de la polimerización o entre la primera etapa y la segunda etapa de polimerización se somete a una separación por extracción con vapor de agua o a una destilación con vapor de agua.
- Los monómeros empleados para la polimerización reaccionan preferentemente en al menos 95, particularmente preferible en al menos 99 y principalmente en al menos 99,9% (grado de polimerización).
- Los polímeros presentes en solución después de la polimerización pueden transformarse en polvo mediante procedimientos de secado usuales, conocidos para el experto en la materia. Los procedimientos preferidos son, por ejemplo, el sacado por aspersión, el secado en lecho fluidizado por aspersión, el secado en rodillos y el secado en banda. También son aplicables el secado por congelamiento y la concentración por congelamiento. Si se desea, el solvente también puede retirarse parcial o totalmente mediante métodos usuales, por ejemplo destilación a presión disminuida.
- Una modalidad preferida de la invención es el proceso de la invención caracterizado porque se retira el isopropanol usado como componente del solvente después de la polimerización en esencia completamente, en cuyo caso el retiro se efectúa mediante destilación, preferentemente.
- Si para la preparación según la invención del polímero se emplea n-vinilpirrolidona como monómero b) y etanol como componente solvente, entonces es ventajoso si el etanol se retira en esencia completamente después de la polimerización.
- Por retirar "esencialmente" una componente se entiende una remoción del componente presente originalmente en el solvente hasta un contenido residual de máximo 10, preferible de máximo 5 y principalmente de máximo 1 % en peso de este componente, respecto de toda la mezcla de polimerización.
- Si debe realizarse una destilación para remover el solvente alcohólico, entonces es ventajoso ajustar el valor de pH de la solución de polimerización después de la polimerización a un valor de 6,5 o menos, preferentemente a un valor entre 4 y 6,5.
- El contenido de sólidos de la solución de polimerización, es decir la cantidad de todos los componentes contenidos con excepción del solvente es preferiblemente de al menos 20, particularmente preferible de al menos 25 y principalmente de al menos 30 % en peso.
- Los polímeros producidos mediante el método de la invención pueden ser polímeros aniónicos o anionogénicos. Para el uso en preparaciones cosméticas es ventajoso si los grupos ácidos de estos polímeros se neutralizan parcial o totalmente con una base ya que las sales obtenidas de los polímeros tienen por lo regular una mejor solubilidad o dispersabilidad en agua que los polímeros no neutralizados. Como base para la neutralización de estos polímeros pueden usarse bases de metal alcalino como lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio, soda, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio, y bases de metal alcalinotérreo como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio, así como amoníaco y aminas. Aminas adecuadas son, por ejemplo, alquilaminas de C₁-C₆, preferible n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas,

preferible dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trietilaminas, preferible trietilamina y triisopropilamina, alquil(de C₁-C₆)dietanolaminas, preferible metil- o etildietanolamina y di-alquil(de C₁-C₆)etanolaminas. Particularmente para el empleo en productos de tratamiento del cabello, para la neutralización de los polímeros que contienen grupos ácidos 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etilpropan-1,3-diol, dietilaminopropilamina, trietanolamina y triisopropanolamina han demostrado ser útiles. El agente de neutralización también puede ser o comprender, por ejemplo, 2-amino-2-metil-1-propanol o una mezcla de 2-amino-2-metil-1-propanol y trietanolamina.

La neutralización de los polímeros que contienen grupos ácidos también puede efectuarse con ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclas de lejía de hidróxido de sodio o de lejía de hidróxido de potasio.

Según el propósito de aplicación, la neutralización puede efectuarse parcialmente, por ejemplo en 5 a 95 %, preferentemente en 30 a 95 %, o completamente, es decir en 100 %. Además, el agente de neutralización también puede adicionarse en una cantidad mayor a la equivalente.

Preparaciones cosméticas

Las regulaciones ambientales más estrictas y la creciente conciencia ecológica exigen de manera creciente fracciones cada vez menores de componentes orgánicos volátiles (en inglés: *volatile organic compounds*, VOC) e las preparaciones cosméticas en aerosol como, por ejemplo, espráis para el cabello en aerosol.

El contenido de VOC en espráis para el cabello se determina esencialmente por los solventes no acuosos y los agentes propelentes. Por esta razón, en lugar de solventes no acuosos en la actualidad se acude de manera más intensa al agua como solvente. Sin embargo, este reemplazo de los solventes orgánicos trae problemas consigo. De esta manera, las formulaciones de los polímeros formadores de película, conocidos en el estado de la técnica, que cumplen las regulaciones sobre VOC, no son asperjables o son asperjables solo después de diluir aún más y de esta manera son adecuados solo de manera condicionada para el uso en espráis para el cabello. Las películas poliméricas que surgen de tales preparaciones a veces no tienen la calidad mecánica necesaria y de esta manera tienen una acción fijadora insatisfactoria y un mal apoyo para el cabello.

Los copolímeros preparados mediante el método de la invención son adecuados de manera sobresaliente para producir preparaciones cosméticas, principalmente cosméticas para la piel y/o el cabello. Sirven en tal caso, por ejemplo, como formadores de película poliméricos. Pueden emplearse y formularse de manera universal para las más diversas preparaciones cosméticas, preferiblemente cosméticas para el cabello y son compatibles con los componentes aditivos usuales.

Los copolímeros son adecuados de manera ventajosa para generar peinados elásticos y al mismo tiempo fijarlos de manera más fuerte, incluso en caso de alta humedad del aire. Los copolímeros se distinguen en las formulaciones de aerosol por una buena compatibilidad con el gas propelente, buena solubilidad en mezclas solventes acuosas/alcohólicas, principalmente por la aptitud para un empleo como formulaciones con bajo VOC ópticamente transparentes y por una buena capacidad de lavarse y buena capacidad de peinarse sin efecto de escamas. Además, mejoran el cabello tratado con ellos en sus propiedades sensorialmente perceptibles tales como la sensación al tacto, el volumen o la manejabilidad. Las formulaciones en spray para el cabello a base de los copolímeros preparados por el proceso de la invención se distinguen por una buena asperjabilidad y por buenas propiedades reológicas y por una pegajosidad extremadamente baja de las películas resultantes. Las preparaciones cosméticas, preferiblemente cosméticas para el cabello que contienen los copolímeros, después de aplicarse, no tienden a formar espuma. Además de la buena compatibilidad con los ingredientes cosméticos usuales, las películas de copolímero aplicadas secan rápido.

Otro objeto de la presente invención es por consiguiente el uso de los copolímeros que pueden obtenerse por el método de la invención en preparaciones cosméticas tales como las preparaciones cosméticas per se.

Vehículo B aceptable en cosmetología

Las preparaciones cosméticas son preparaciones acuosas que contienen al menos 10, preferiblemente al menos 20 y particularmente preferible al menos 30 % en peso de agua. Las preparaciones cosméticas de la invención contienen preferiblemente máximo 80 (VOC-80), preferiblemente máximo 55 % en peso (VOC-55) de componentes orgánicos volátiles.

Un objeto de la invención lo constituyen por consiguiente las preparaciones cosméticas en las que la fracción de componentes orgánicos volátiles es de máximo 55 % en peso, respecto de la preparación cosmética.

Las preparaciones cosméticas tienen además de agua y de los copolímeros que pueden obtenerse por el método de la invención, también al menos un vehículo B aceptable en cosmetología, el cual se selecciona entre

- i) solventes orgánicos miscibles con agua, preferentemente alcanos de C_2-C_4 , principalmente etanol,
- ii) aceites, grasas, ceras,
- iii) ésteres diferentes de ii) de ácidos monocarboxílicos de C_6-C_{30} con alcoholes mono-, di- o tri-hídricos,
- iv) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,
- 5 v) ácidos grasos,
- vi) alcoholes grasos,
- vii) propelentes (gases propelentes) y
- viii) mezclas de los mismos.

10 Vehículos B adecuados y otras sustancias activas y aditivas a usarse de manera ventajosa se describen a continuación de modo detallado.

Componentes de aceite y grasa adecuados, compatibles en cosmetología y farmacología se encuentran descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika (Fundamentos y recetas de la cosmetología), 2. edición, Editorial Hüthig, Heidelberg, páginas 319 - 355, a la cual se hace referencia aquí.

15 Las preparaciones cosméticas pueden tener como vehículo B aceptables en cosmetología, por ejemplo, un componente de aceite o de grasa, que se selecciona entre: hidrocarburos de baja polaridad, como aceites minerales; hidrocarburos saturados lineales, preferentemente con más de 8 átomos de C, como tetradecano, hexadecano, octadecano, etc.; hidrocarburos cíclicos como decahidronaftalina; hidrocarburos ramificados; aceites animales y vegetales; ceras; ésteres de cera; vaselina; ésteres, preferible ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo los ésteres de monoalcoholes de C_1-C_{24} con ácidos monocarboxílicos de C_1-C_{22} , como isoestearato de isopropilo,

20 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_1-C_{10} , por ejemplo salicilato de octilo; ésteres de benzoato, tales como alquilbenzoatos de $C_{10}-C_{15}$, benzoato de bencilo; otros ésteres cosméticos como

25 triglicéridos de ácido grado, monolaurato de propilenglicol, monolaurato de polietilenglicol, lactatos de alquilo de $C_{10}-C_{15}$, etc. y mezclas de los mismos.

Aceites de silicona B) adecuados son, por ejemplo, polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio en número de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol.

30 Siloxanos cíclicos preferidos tienen anillos de 4 a 8 miembros. Siloxanos cíclicos adecuados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo la denominación ciclometicona.

Componentes de aceite o grasa B) preferidos se seleccionan entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales tales como aceite de castor, aceite de soja, aceite de cacahuate, aceite de olivas, aceite de girasol, aceite de ajonjolí, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendras, aceite de almendra de

35 melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, sebo de grasa 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; alcoholes grasos como alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol cetílico: ácidos grasos como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos, diferentes de los primeros; ceras como cera de abejas, cera carnauba, cera candelilla, cetina, así como mezclas de los componentes de aceite o grasa arriba

40 mencionados.

Vehículos B) hidrófilos 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..

45 Las preparaciones cosméticas pueden ser preparaciones cosméticas para la piel, cosméticas para el cabello o dermatológicas, higiénicas o farmacéuticas. Debido a sus propiedades formadoras de película y flexibles, los copolímeros que pueden prepararse mediante el método de la invención son adecuados principalmente como aditivos para cosméticos para el cabello y la piel.

Preferentemente, las preparaciones cosméticas que contienen los copolímeros de la invención se presentan en forma de un espray, gel, espuma, ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse también pueden emplearse liposomas o microesferas.

Preferentemente, los productos cosméticos de la invención contienen al menos un copolímero de acuerdo con la invención, al menos un vehículo B tal como se definió previamente, y al menos un componente diferente de los anteriores, el cual se selecciona preferentemente entre sustancias activas en cosmetología, emulsionantes, surfactantes, agentes conservantes, perfumes, espesantes, polímeros para cabello, acondicionadores para cabello y para la piel, polímeros de injerto, polímeros que contienen silicona, hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua, agentes de protección solar, blanqueadores, formadores de gel, productos para el cuidado, colorantes, agentes de tinturado, agentes de bronceado, tintes, pigmentos, reguladores de consistencia, humectantes, agentes de reengrasado, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, agentes antiestáticos, emolientes y suavizantes.

Las preparaciones de la invención poseen preferiblemente un valor de pH de 2,0 a 9,3. De modo particularmente preferible, el rango de pH está entre 4 y 8. Como cosolventes adicionales pueden estar contenidos solventes orgánicos o una mezcla de solventes con un punto de ebullición por debajo de 400°C en una cantidad de 0,1 a 15 % en peso, preferible de 1 a 10 % en peso. Particularmente adecuados como co-solventes adicionales pueden mencionarse hidrocarburos no ramificados o ramificados, tales como pentano, hexano, isopentano e hidrocarburos cíclicos como ciclopentano y ciclohexano. Otros solventes hidrosolubles particularmente preferidos son glicerina, etilenglicol y propilenglicol en una cantidad de hasta 30 % en peso.

En una modalidad preferida de la invención, las preparaciones cosméticas tienen una fracción de componentes orgánicos volátiles de máximo 80 % en peso, preferible de máximo 55 % en peso y principalmente de máximo 35 % en peso. Un objeto preferido lo constituyen de esta manera preparaciones cosméticas, preferiblemente para el cabello, que corresponden a las de estándar de bajo VOC, es decir estándar VOC-80 o VOC-55.

Se prefiere el uso de los copolímeros principalmente en preparaciones de espray para el cabello que contienen los siguientes componentes:

- copolímero de la invención, parcial o completamente neutralizado;

- agua;

- solvente orgánico cosmético usual como, por ejemplo, etanol, isopropanol y dimetoximetano, además también acetona, n-propanol, n-butanol, 2-metoxipropan-1-ol, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano o diclorometano o sus mezclas;

- agente propelente cosmético usual como, por ejemplo, n-propano, iso-propano, n-butano, i-butano, 2,2-dimetilbutano, n-pentano, isopentano, éter dimetilico, difluoretano, fluorotriclorometano, diclorodifluorometano o diclorotetrafluoroetano, HFC-152 A (1,1-difluoroetano), HFC-134a (1,1,2,2-tetrafluoroetano), N₂, N₂O y CO o sus mezclas.

Para la neutralización de los copolímeros que pueden obtenerse mediante el método de la invención y para ajustar el valor de pH de las preparaciones cosméticas, preferiblemente cosméticas para el cabello, se emplean ventajosamente alcanolaminas. Ejemplos son aminometilpropanol, dietanolamina, diisopropanolamina, etanolamina, metiletanolamina, N-lauril-dietanolamina, trietanolamina y triisopropanolamina. Pueden usarse alcanolaminas que portan grupos amino, tanto primarios como también secundarios.

Además, pueden usarse hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo NaOH, preferiblemente KOH) y otras bases para la neutralización (por ejemplo histidina, arginina, lisina o etilendiaminas, dietilentriamina, melamina, benzoguanamina). Todas las bases indicadas pueden emplearse solas o como mezcla con otras bases para la neutralización de productos cosméticos que contienen ácido.

En una modalidad preferida de la invención, para la neutralización se emplean aminas que contienen grupos hidroxilo, que se seleccionan del grupo constituido por N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metil-propanol y mezclas de las mismas.

En tal caso las alcanolaminas que portan grupos amino secundarios o terciarios pueden mostrar efectos ventajosos.

Un objeto de la presente invención lo constituyen por consiguiente las preparaciones cosméticas acuosas, preferiblemente cosméticas para la piel y/o el cabello que además del copolímero, al menos uno, que puede obtenerse por el método de la invención, y el vehículo B, contienen además al menos una sustancia activa o aditiva seleccionada del grupo constituido por sustancias modificadoras de viscosidad, sustancias para el cuidado del

cabello, sustancias fijadoras de cabello, compuestos de silicona, protectores solares, grasas, aceites, ceras, agentes conservantes, pigmentos, tintes solubles, sustancias en forma de partículas y tensioactivos.

Formulaciones cosméticas para el cabello de este tipo contienen en una modalidad preferida

- i) 0,05 a 20 % en peso de al menos un copolímero tal como se ha descrito previamente,
 - 5 ii) 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,
 - iii) 0 a 50 % en peso al menos de un gas propelente,
 - iv) 0 a 5 % en peso de al menos un emulsionante,
 - v) 0 a 3 % en peso de al menos un espesante, así como
 - vi) hasta 25 % en peso de otros componentes.
- 10 Por alcohol se entienden todos los alcoholes previamente mencionados, usuales en cosmetología, preferentemente etanol, isopropanol, n-propanol.

Agentes propelentes (gases propelentes)

- 15 Como agentes propelentes (gases propelentes), de los compuestos mencionados, se emplean ante todo los hidrocarburos, principalmente propano, n-butano, n-pentano y mezclas de los mismos así como éter dimetílico y difluoroetano. Opcionalmente se usan conjuntamente en mezclas de agentes propelentes uno o varios de los hidrocarburos clorados mencionados, aunque solo en cantidades más bajas, de aproximadamente hasta 20 % en peso, respecto de la mezcla de agentes propelentes.

- 20 Las preparaciones cosméticas también son adecuadas particularmente para preparaciones de espray con bomba sin la adición de agentes propelentes o también para espráis en aerosol con gases a presión usuales tales como nitrógeno, aire comprimido o dióxido de carbono, como agente propelente.

Una formulación de espray en aerosol estándar, que contiene agua, comprende, por ejemplo, los siguientes componentes:

- Copolímero neutralizado en un 100 %
- Alcohol
- 25 ▪ Agua
- Éter dimetílico y/o propano/ n-butano y/o propano/iso-butano,

En tal caso, toda la cantidad de los componentes orgánicos volátiles es preferiblemente de máximo 80, particularmente preferible de máximo 55 % en peso de la preparación.

- 30 Las preparaciones cosméticas contienen preferentemente al menos un copolímero como el descrito previamente, al menos un vehículo B aceptable en cosmetología, como el definido previamente, y al menos otra sustancia activa o aditiva diferente de las anteriores que se selecciona entre sustancias activas en cosmetología, emulsionantes, surfactantes, conservantes, perfumes, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores de cabello, polímeros de injerto, polímeros que contienen silicona, hidrosolubles o dispersables en agua, agentes de protección solar, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, colorantes, agentes de tintura, agentes de bronceado, tintes, pigmentos, agentes de consistencia, humectantes, agentes de reengrasado, colágeno,
- 35 hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, agentes antiestáticos, emolientes, componentes de lanolina, hidrolizados de proteína y suavizantes.

Otros polímeros

- 40 Para ajustar de modo dirigido las propiedades de las preparaciones cosméticas, puede ser ventajoso emplear los copolímeros descritos previamente en mezcla con otros polímeros cosméticos (para el cabello) usuales.

En otra modalidad preferida, la preparación cosmética contiene 0,01 a 15 % en peso, preferentemente 0,5 a 10 % en peso de al menos otro polímero no iónico, sintético o natural, preferiblemente de un polímero formador de película. Por polímero natural también se entienden polímeros químicamente modificados de origen natural. Por polímeros formadores de película se entienden aquellos polímeros que al aplicarse en solución acuosa, alcohólica o acuosa-alcohólica al 0,01 hasta 5% están en capacidad de depositar una película polimérica sobre el cabello.

Como tales otros polímeros usuales son adecuados, por ejemplo, polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros, zwitteriónicos y neutrales. Tales polímeros son conocidos para el experto en la materia y no necesitan más explicación.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención sin limitarla a los mismos

Abreviaturas usadas:

t-BA acrilato de ter.-butilo

MAS ácido metacrílico

AS ácido acrílico

15 NtBAEMA metacrilato de N-ter.-butilaminoetilo

VP N-vinilpirrolidona

MMA metacrilato de metilo

DMAEMA metacrilato de dimetilaminoetilo

t-BMA metacrilato de ter.-butilo

20 i-BMA metacrilato de isobutilo

EMA metacrilato de etilo

SMA metacrilato de estearilo

UDA diacrilato de uretano ¹⁾

UA3 acrilato de uretano 3

25 Si-UA DE 198 38 852, Tab.1, ejemplo No. 2

iPrOH iso-propanol

EtOH etanol

CD completamente desmineralizada

V59 iniciador Wako®V59

30 TBPP perpivalato de ter.-butilo

TBPO peroctoato de ter.-butilo

NaPS peroxodisulfato de sodio

AMP 2-amino-2-metilpropanol

Preparación de acrilato de uretano 3

5 En un matraz redondo se introdujeron inicialmente 672,0g de un poliéster de ácido adípico y neopentilglicol con un número OH de aproximadamente 200, 140,0g de acrilato de hidroxietilo, 0,6g de éter monometílico de hidroquinona, 1,21 g de 2,6-di-ter. butil-4-metilfenol y se calentó a 50°C. Luego se adicionaron gota a gota 400,0g de diisocianato de isofoforona durante 30 minutos. Se dejó reaccionar por 20 horas más a 90-95°C, en cuyo caso el contenido de NCO cayó a 0,1%. Se enfrió a 60°C, luego se adicionaron 10,0 g de metanol y se dejó seguir reaccionando por cerca de 4 horas a 90-95°C hasta que el contenido de isocianato (valor NCO) cayó a 0. La resina obtenida se mezcló a temperatura ambiente con 510,0g de diacrilato de tripropilenglicol y se filtró a través de un filtro de 50 µm y se embotelló.

Preparación de acrilato de uretano A

10 En un matraz redondo se introdujeron previamente 672,0g de un poliéster de ácido adípico y neopentilglicol con un número de OH de cerca de 200, 140,0g de acrilato de hidroxietilo, 0,6 g de éter monometílico de hidroquinona, 1,20g de 2,6-di-ter. butil-4-metilfenol, 0,12 g orto-titanato de tetrabutilo y se calentó a 50°C. Luego se adicionaron gota a gota 400, 0 g de diisocianato de isofoforona durante 30 minutos. Se dejó reaccionar por otras 7 horas a 90-95°C, en cuyo caso el contenido de NCO cayó a 0,56%. Se enfrió a 60°C, luego se adicionaron 520,0 g de etanol y se dejó seguir reaccionado por cerca de 2 horas a 65-70°C hasta que el contenido de isocianato (valor NCO) cayó a 0. La resina obtenida se filtró a través de un filtro de 50 µm y se embotelló.

Preparación de copolímero según el ejemplo 1:

Polímero de t-BA, MAS y AS en relación de peso 75: 20: 5

	Carga inicial	100 g de agua CD
20		200 g de etanol
		35 g de alimentación 1
		5 g de alimentación 2
	Alimentación 1	300 g de acrilato de ter.-butilo
		80 g de MAS
25		20 g de AS
		225 g de etanol
	Alimentación 2	120 g de etanol
		6 g de Wako®V59 (productor: Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
	Alimentación 3	180 g de etanol
30		8 g de perpivalato de ter.- butilo
	Alimentación 4	118 g de AMP (90%ig)
		112 g de agua

35 La carga se calentó a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Las alimentaciones 1 y 2 se adicionaron durante 3 horas. La solución de polímero siguió revolviéndose por otras 2 horas a 78°C. La alimentación 3 se dosificó en 30 min. y a continuación se revolió por 5 h más a 80°C. Finalmente se adicionó la alimentación 4 y se neutralizó durante 30 min.

Aproximadamente 10 % en peso del etanol empleado se destilaron a una temperatura de baño de 120°C y una temperatura de transición de aproximadamente 80°C. A la solución se adicionó nuevamente a continuación la cantidad retirada de etanol mediante destilación en forma de etanol fresco.

40 De modo análogo se prepararon los polímeros según los ejemplos 2, 3 y 9.

Preparación de copolímero según el ejemplo 5:

Polímero de t-BA, MAS, VP, DMAEMA en relación de peso 52: 3: 27:18

	Carga inicial	200 g de agua CD
		265 g de etanol
5		35 g de alimentación 1
		5 g de alimentación 2
	Alimentación 1	156 g de t-BA
		108 g de VP
		72 g de DMAEMA
10		12 g de MAS
		200 g de etanol
	Alimentación 2	80 g de etanol
		4 g de Wako®V59
	Alimentación 3	120 g de etanol
15		6 g de perpivalato de ter.- butilo
	Alimentación 4	115 g de ácido láctico (al 90%)
		67 g de agua
	Alimentación 5	400 g de etanol
20	La carga inicial se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno a 75°C. La alimentación 1 se adicionó en el transcurso de 4 horas y la alimentación 2 en el transcurso de 5 horas. La solución de polímero se revolvió entonces a 75°C por 2 horas más. La alimentación 3 se dosificó luego en 30 min. y a continuación la solución se revolvió por otras 4 horas a 80°C. Finalmente se neutralizó adicionando la alimentación 4 durante 20 min.	
25	A una temperatura de baño de 120°C destiló el etanol hasta que se hubo logrado una temperatura interior de 85°C. A continuación se destiló con vapor de agua hasta alcanzar una temperatura interior de cerca de 100°C. Finalmente se enfrió a cerca de 40°C, luego se dosificó la alimentación 5 y se revolvió hasta la presentación de una fase homogénea. Se adicionó agua hasta lograr un contenido de sólidos de 30 % en peso.	

De modo análogo a lo anterior se prepararon los polímeros según los ejemplos 6 y 7.

3.) Preparación de copolímero según el ejemplo 4:

Polímero de MMA, MAS, AS y DMAEMA en relación de peso 73: 12: 12: 3

30	Carga inicial	215 g de agua CD
		200 g de iso-propanol
		35 g de alimentación 1
		5 g de alimentación 2

(continuación)

- Alimentación 1 292 g metacrilato de metilo
48 g de MAS
48 g de AS
- 5 12 g de DMAEMA
225 g de iso-propanol
- Alimentación 2 75 g de iso-propanol
7,8 g de Wako®V59
- Alimentación 3 230 g de iso-propanol
- 10 4 g de perpivalato de ter.-butilo
- Alimentación 4 55 g de AMP
55 g de agua
- Alimentación 5 400 g de etanol
- 15 La carga inicial se calentó a 75°C bajo atmósfera de nitrógeno. La alimentación 1 se adicionó en el transcurso de 4 horas y la alimentación 2 en el transcurso de 5 horas. La solución de polímero se revolvió luego a 75°C por dos horas más. La alimentación 3 se dosificó luego en 30 min. y la solución se revolvió luego por 4 horas más a 80°C. Finalmente se neutralizó adicionando la alimentación 4 durante 30 min.
- A una temperatura de baño de 120°C se destiló iso-propanol hasta alcanzar una temperatura interior de 85°C. A continuación se destiló con vapor de agua hasta alcanzar una temperatura interior de cerca de 100°C.
- 20 Finalmente se enfrió a cerca de 40°C, luego se dosificó la alimentación 5 y se revolvió hasta la presentación de una fase homogénea. Se adicionó agua hasta alcanzar un contenido de sólidos de 30 % en peso.
- De modo análogo a lo anterior, se prepararon los polímeros según los ejemplos 8 y 10.
- Preparación de copolímero según el ejemplo 11:
- Polímero de MMA, MAS, AS y diacrilato de uretano (Laromer®UA 19T) en relación de peso 74: 12: 12: 2
- 25 Carga inicial 327 g de agua CD
200 g de etanol
35 g de alimentación 1
5 g de alimentación 2
- Alimentación 1 296 g de metacrilato de metilo
- 30 48 g de MAS
48 g de AS
8 g de Laromer®UA 19T
105 g de etanol

(continuación)

Alimentación 2 58 g de etanol

3.9 g de Wako®V59

Alimentación 3 60 g de etanol

5 2 g de perpivalato de ter.- butilo

Alimentación 4 55 g de AMP

55 g de agua

Alimentación 5 400 g de etanol

10 La carga inicial se calentó a 75°C bajo atmósfera de nitrógeno. La alimentación 1 se adicionó en el transcurso de 4 horas y la alimentación 2 en el transcurso de 5 horas. La solución de polímero revolvió luego a 78°C por 2 horas más. La alimentación 3 se dosificó luego en 30 min. y la solución se revolvió a continuación por 4 horas más a 80°C. Finalmente se neutralizó adicionando la alimentación 4 durante 30 min.

15 A una temperatura de baño de 120°C se destiló etanol hasta que se hubo alcanzado una temperatura interior de 85°C. A continuación se destiló con vapor de agua hasta alcanzar una temperatura interior de cerca de 100°C. Finalmente se enfrió a cerca de 40°C, luego se dosificó la alimentación 5 y se revolvió hasta la presentación de una fase homogénea. Se adicionó agua hasta alcanzar un contenido de sólidos de 30 % en peso.

De modo análogo a lo anterior se preparó el polímero según el ejemplo 12.

Preparación de Copolímero según el ejemplo 13:

Alimentación 1 657g de metacrilato de metilo

20 180g de ácido metacrílico

45g de ácido acrílico

18g de Laromer®UA 19 T

Alimentación 2 23g de peroctoato de ter.-butilo

1015g de etanol cosm.

25 405g de agua CD

30 Como carga inicial se mezclaron en un reactor de acero inoxidable de 5 litros 45 g de alimentación 1 con 450 g de etanol cosmético y 180 g de agua CD. Esta carga inicial se comprimió con atmósfera de nitrógeno 3 veces (5,0 bar) y luego se calentó a 0,5 bar a 90°C. Después se adicionaron 72.20 g de la alimentación 2. Después de 10 min se iniciaron conjuntamente las alimentaciones 1 y 2. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas y la alimentación 2 en 4 horas a 90°C bajo su propia presión. La mezcla de reacción siguió polimerizando 2 horas a 90°C bajo su propia presión. Después se dosificó la alimentación 3 (3.44 g de peroctoato de ter.-butilo, 43.00 g de etanol cosm., 17.00 g de agua CD) en 30 minutos y siguió polimerizando por 2 horas bajo su presión propia a 90°C. A continuación se dosificó la alimentación 4 (3.44 g de peroctoato de ter.-butilo, 43.00 g de etanol cosm., 17.00 g de agua CD) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 90°C.

35 Preparación de copolímero según el ejemplo 14:

Alimentación 1 2100,0 g de metacrilato de metilo (MMA)

269,00 g de ácido metacrílico (MAS)

269,00 g de ácido acrílico (AS)

(continuación)

54,00 g de acrilato de uretano A (UA A)

874,00 g de isopropanol

Alimentación 2 270,00 g de agua CD (CD = completamente desmineralizada)

5 40,00 g de Wako®V-59

360,00 g de isopropanol

10 Como carga inicial se mezclaron en un reactor de acero inoxidable de 5 litros 190,00 g de la alimentación 1 con 3500,0 g de isopropanol y 1075,0 g de agua CD. Esta carga inicial se comprimió con atmósfera de nitrógeno 3 veces (5,0 bar) y luego se calentó a 85 °C a 0,5 bar. Después se adicionaron 20,0 g de la alimentación 2. Después de 10 minutos las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas y la alimentación 2 en 4 horas a 85°C bajo presión propia. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas a 85°C bajo presión propia.

15 2000,0 g de la solución obtenida (contenido de sólidos de 31,5 % en peso) se calentaron a 110°C de temperatura bajo presión propia y la alimentación 3 (1,90 g de peroxoato de ter.-butilo, 25,00 g de isopropanol) se dosificaron en 30 minutos y siguieron polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 110°C. A continuación se dosificó la alimentación 4 (1,90 g de peroxoato de ter.-butilo, 26,00 g de isopropanol) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 110°C.

20 900,00 g de la solución obtenida (contenido de sólidos de 30,0 % en peso) se diluyeron con 96,0 g de agua CD y se neutralizaron parcialmente con 41,70 g de 2-amino-2-metil-1-propanol y se sometió a una destilación con vapor de agua. La mezcla se diluyó después con etanol cosm. a un contenido de sólidos de cerca de 30,8 % en peso. La solución resultante contenía cerca de 1,3 % en peso de isopropanol.

Preparación de Copolímero según el ejemplo 15:

Alimentación 1 2100,0 g de metacrilato de metilo (MMA)

269,00 g de ácido metacrílico (MAS)

25 269,00 g de ácido acrílico (AS)

54,00 g de acrilato de uretano A (UA A)

874,00 g de isopropanol

270,00 g de agua CD

Alimentación 2

30 40,00 g de Wako®V-59

360,00 g de isopropanol

35 Como carga inicial en un reactor de acero inoxidable de 5 litros se mezclaron 190,00 g de la alimentación 1 con 3500,0 g de isopropanol y 1075,0 g de agua CD. Esta carga inicial se comprimió con atmósfera de nitrógeno 3 veces (5,0 bar) y luego se calentó a 85°C a 0,5 bar. Después se adicionaron 20,0 g de alimentación 2. Después de 10 minutos las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas y la alimentación 2 en 4 horas a 85°C bajo presión propia. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas a 85° C bajo presión propia.

40 1815,0 g de la solución obtenida se diluyeron en un reactor de acero inoxidable de 5 litros con 355,0 g de agua CD y se calentó a 90°C de temperatura bajo presión propia y la alimentación 3 (1,70 g de peroxodisulfato de sodio, 25,0 g de agua CD) se dosificó en 30 minutos y siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 90°C. A continuación se dosificó la alimentación 4 (1,70 g de peroxodisulfato de sodio, 25,0 g de agua CD) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 90°C.

900,00 g de la solución obtenida (contenido de sólidos de 30,0 % en peso) se diluyeron con 96.0 g de agua CD, se neutralizó parcialmente con 41,70 g de 2-amino-2-metil-1-propanol y se sometió a una destilación con vapor de agua. La mezcla se diluyó después con etanol cosm. a un contenido de sólidos de cerca de 29,7 % en peso. La solución inodora contenía 0.4 % de isopropanol.

5 Preparación de copolímero según el ejemplo 16

Alimentación 1 234,0g de metacrilato de metilo

30,00g de ácido metacrílico

30,00g de ácido acrílico

100,00g de etanol cosm.

10 6,00g de acrilato de uretano A

Alimentación 2 6,0 g de Wako®V-59

412,50 g de etanol cosm.

68,40 g de agua CD

15 Como carga inicial en un reactor de vidrio de 2 litros se mezclaron 15,0 g de la alimentación 1 y 24,3 g de la alimentación 2 con 171,50 g de etanol cosmético y 28,60 g de agua CD. Esta carga inicial se calentó hasta reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura de reflujo las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas bajo reflujo y la alimentación 2 en 4 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo. Después se dosificó la alimentación 3 (1,50 g de perpivalato de ter.-butilo, 3,0 g de agua CD y 17,0 g de etanol cosm.) en 30 minutos y siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo. A continuación se dosificó la alimentación 4 (1,50 g de perpivalato de ter.-butilo, 3,0 g de agua CD y 17,0 g de etanol cosm.) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo.

Preparación de copolímero según el ejemplo 17

Alimentación 1 234,0 g de metacrilato de metilo

30,00 g de ácido metacrílico

25 30,00 g de ácido acrílico

6,00 g de acrilato de uretano A

Alimentación 2 6,0 g de Wako®V-59

412,50 g de etanol cosm.

30 Como carga inicial en un reactor de vidrio de 2 litros se mezclaron 15,0 g de alimentación 1 y 21,0 g de alimentación 2 con 171,50 g de etanol cosmético y 103,0 g de agua CD. Esta carga inicial se calentó hasta reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura de reflujo las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas bajo reflujo y la alimentación 2 en 4 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo. Después la alimentación 3 (1,50 g de perpivalato de ter.-butilo y 17,0 g de etanol cosm.) se dosificó en 30 minutos y siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo. A continuación se dosificó la alimentación 4 (1,50 g de perpivalato de ter.-butilo y 17,0 g de etanol cosm.) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo reflujo.

Preparación de copolímero según el ejemplo 18

Alimentación 1

2100,0 g de metacrilato de metilo (MMA)

40 269,00 g de ácido metacrílico (MAS)

269,00 g de ácido acrílico (AS)

54,00 g de acrilato de uretano A (UA A)

640,00 g de isopropanol

500,00 g de agua CD

5 Alimentación 2

40,00 g de Wako®V-59

360,00 g de isopropanol

10 Como carga inicial en un reactor de acero inoxidable de 5 litros se mezclaron 190,00 g de la alimentación 1 con 3300,0 g de isopropanol y 1300,00 g de agua CD. Esta carga inicial se comprimió con atmósfera de nitrógeno 3 veces (5,0 bar) y luego a 0,5 bar se calentó a 85°C. Después se adicionaron 20,0 g de alimentación 2. Después de 10 minutos las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas y la alimentación 2 en 4 horas a 80°C bajo presión propia. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas a 85°C bajo presión propia.

15 1800,00 g de la solución obtenida (contenido de sólidos de 31,5% en peso) se diluyó con 280,00 g de agua CD. Después la temperatura bajo presión propia se elevó a 105°C y la alimentación 3 (1,70 g de peroxodisulfato de sodio, 22,50 g de agua CD) se dosificó en 30 minutos y siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 105°C. A continuación se dosificó la alimentación 4 (1,70 g de peroxodisulfato de sodio, 22,50 g de agua CD) en 30 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 105°C. 900,00 g de la solución obtenida (contenido de sólidos de 30,0% en peso) se neutralizaron parcialmente con 41,70 g de 2-amino-2-metil-1-propanol y se sometió a destilación con vapor de agua. La mezcla se diluyó después con etanol cosm. a un contenido de sólidos de 25,0%. La solución inodora contenía 0,5 % en peso de isopropanol.

Preparación de copolímero según el ejemplo 19

Alimentación 1

891.6 g de metacrilato de metilo

25 114.3g de ácido metacrílico

114.3g de ácido acrílico

22.9 g de acrilato de uretano A

272.0 g de iso-propanol

307.8 g de agua CD

30 Alimentación 2

14.3 g de Wako V 59

103.0 g de iso-propanol

35 Como carga inicial en un reactor de acero inoxidable de 5 litros se mezclaron 86.1 g de la alimentación 1 con 1018.3 g de isopropanol y 702.5 g de agua CD. Esta carga inicial se comprimió 3 veces con atmósfera de nitrógeno (5,0 bar) y luego a 0,5 bar se calentó a 85°C. Después se adicionaron 5.9 g de la alimentación 2. Después de 10 minutos las alimentaciones 1 y 2 iniciaron conjuntamente. La alimentación 1 se dosificó en 3 horas y la alimentación 2 en 4 horas a 85°C bajo presión propia. La mezcla de reacción siguió polimerizando por 2 horas a 85°C bajo presión propia.

40 Después se adicionaron 134.9 g de agua CD y la temperatura se elevó bajo presión propia a 110°C. La alimentación 3 (3.4 g de peroxodisulfato de sodio, 44.6 g de agua CD) se dosificó en 45 minutos y por 2 horas bajo presión propia

a 110°C siguió polimerizando. A continuación se dosificó la alimentación 4 (3.4 g de peroxodisulfato de sodio, 44.6 g de agua CD) en 45 minutos y una vez más siguió polimerizando por 2 horas bajo presión propia a 110°C.

5 La solución obtenida se neutralizó parcialmente con 70,0 g de 2-amino-2-metil-1-propanol (95%) y se diluyó con 505 g de agua, después la mezcla se sometió a una destilación con vapor de agua. La mezcla se neutralizó parcialmente después con 105,8 g de 2-amino-2-metil-1-propanol (95%) y se diluyó con etanol cosm. y agua a un contenido de sólidos de 34,3 % en peso.

Determinación del valor K

10 Los valores K de los copolímeros se midieron según Fikentscher, Cellulosechemie (Química de la celulosa), vol. 13, páginas 58 a 64 (1932) a 25°C en solución de N-metilpirrolidona (NMP) o etanol y representan una medida para el peso molecular. Las respectivas soluciones de los polímeros contenían de a 1 g de polímero en 100 ml de solución. La medición se efectuó en un capilar micro-Ubbelohde tipo M 1c de Schott.

Copolímero	t-BA	EMA	MMA	SMA	MAA	AA	VP	NiB-EMA	DMA EMA	UDA	SI-UA	Alcohol-agua (rel. en peso)	Valor K
1	75				20	5						EtOH: H ₂ O 2.5:1 1	37.4
2		75			15	10						EtOH: H ₂ O 2.5 : 1	35.6
3	72			3	25							EtOH: H ₂ O 3.5 : 1	36.1
4			73		12	12			3			iPrOH: H ₂ O 2.7 : 1	32.5
5	52				3		27		18			EtOH:H ₂ O 2.5 : 1	36.6
6	50				18	-	27	5				EtOH: H ₂ O 2.5 : 1	36.9
7	50						30		20			EtOH: H ₂ O 2.5 : 1	38.6
8			74	74 12	12	12				2*		iPrOH: H ₂ O 2.7 : 1	33.3
9	72	-	-	1	25						2	EtOH: H ₂ O 3.5 : 1	37.2
10	-	-	76	-	11	11					2	iPrOH: H ₂ O 2.7 : 1	32.9
11			74		12	12				2*		EtOH: H ₂ O 1.3: 1	42.5
12	-	-	76	-	11	11					2	EtOH:H ₂ O 1.3 : 1	44.7
13	-	-	73		20	5				2*		EtOH: H ₂ O 2.5: 1	36.6
14	-	-	78		10	10				2**		iPrOH: H ₂ O [1]: 3.5:1 [2]: 1.2:1	33.1
15	-	-	78	-	10	10				2**		iPrOH: H ₂ O [1]:3.5:1 [2]: 1.4:1	33.1
16	-	-	78	-	10	10				2**		EtOH:H ₂ O 5.5:1	
17	-	-	78	-	10	10				2**		EtOH:H ₂ O 5.3:1	
Copolímero	t-BA	EMA	MMA	SMA	MAS	AS	VP	NiB-EMA	DMA EMA	UDA	SI-UA	Alcohol-agua (rel. en peso)	Valor K
18	-	-	78	-	10	10				2**		iPrOH: H ₂ O [1]: 2,5 : 1 [2]: 1,2:1	34,7
19			78	-	10	10				2**		iPrOH: H ₂ O [1]: 1,3 : 1	31,0****
Copolímero	t-BA	EMA	MMA	SMA	MAS	AS	VP	NiB-EMA	DMA EMA	UDA	SI-UA	Alcohol-agua (rel. en peso)	Valor K
												[2]: 1,1 : 1	

* Laromer®UA 19T; se obtuvieron polímeros igualmente adecuados empleando en lugar de Laromer®UA 19T un diacrilato de uretano de PEG-1000 (4,5 mol), Neopentilglicol (1 mol), metacrilato de t-butilaminoetil (1mol) y IPDI (6mol) (preparado de modo análogo a DE 198 38 825).

** acrilato de uretano A

*** Relación de peso entre alcohol y agua en el solvente durante la polimerización principal [1], o la post-polimerización [2]

**** valor K medido en solución etanólica al 1 % en peso

[1] Polimerización principal

[2] Post- Polimerización

Polímero	MMA [%]*	MAS [%]*	AS [%]*	Uretano [%]*	Valor K	Iniciador	Agua [%]*	MMA [mg/kg]**	MAS [mg/kg]**	AS [mg/kg]**
16	78	10	10	Acilato de uretano A 2		V59[1] /TBPP[2]	14 [1]/[2]			
17	78	10	10	Acilato de uretano A 2		V59[1] /TBPP[2]	15 [1]/[2]			
14	78	10	10	Acilato de uretano A 2	33,3	V59[1] /TBPO[2]	15 [1]/[2]	4	20	70
13	73	20	5	Laromer@JA 19T 2	36,6	TBPO [1]/[2]	20 [1]/[2]	190	60	40
15	78	10	10	Acilato de uretano A 2	33,3	V59[1] /NaPS[2]	15[1] 30[2]	15	20	190
18	78	10	10	Acilato de uretano A 2	34,7	V59[1] /NaPS[2]	30[1] 46[2]	=	=	90
19	78	10	10	Acilato de uretano A 2	31,0	V59[1] /NaPS[2]	42[1] 48 [2]	3	11	16

*[%] % en peso
** [mg/kg]: mg monómero residual por kg de toda la mezcla de polimerización

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de polímeros que comprenden incorporados por polimerización al menos 50 % en peso de compuestos a) etilénicamente insaturados, seleccionados del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₈, mediante polimerización por radicales libres en solución, **caracterizado porque** al menos un iniciador de la polimerización es un iniciador soluble en etanol y la polimerización se realiza en un solvente que comprende alcohol, el cual comprende 5 a 50 % en peso de agua respecto del solvente y en cuyo caso la polimerización de la mezcla de polimerización se realiza hasta alcanzar un contenido residual de monómero de máximo 10 % en peso, respecto del contenido de sólidos de la mezcla de polimerización, en presencia de al menos un iniciador soluble en etanol y se lleva a cabo otra polimerización a continuación de la mezcla de polimerización en presencia de al menos un iniciador hidrosoluble.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el solvente contienen agua en el rango de 15 a 45 % en peso.
3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el solvente contiene alcohol en el rango de 55 a 85 % en peso.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el alcohol se selecciona del grupo constituido por etanol, isopropanol y mezclas de los mismos.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**
 - a) se selecciona del grupo constituido por (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de ter.-butilo y sus mezclas.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el iniciador de polimerización soluble en etanol se selecciona del grupo constituido por compuestos diazoicos y de peróxido solubles en etanol.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el iniciador de polimerización soluble en etanol se selecciona del grupo constituido por peróxido de benzoilo, peroxipivalato de ter.-amilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida).
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la temperatura a la que se realiza la polimerización se encuentra en el rango de 30 a 120°C.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el alcohol empleado como solvente se retira en gran medida después de la polimerización.
10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el polímero es neutralizado antes de la destilación en un rango de 20% a 100%.