

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 708**

51 Int. Cl.:

C08F 220/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06764242 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1913038**

54 Título: **Copolímeros anfolíticos, su producción y aplicación**

30 Prioridad:

22.07.2005 DE 102005034412

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

02.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NGUYEN-KIM, SON;
GARCIA CASTRO, IVETTE;
MATHAUER, KLEMENS;
WENDEL, VOLKER;
VÖLLMAR, HELMUTH y
KAISER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 416 708 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).

ES 2 416 708 T3

DESCRIPCIÓN

Copolímeros anfolíticos, su producción y aplicación

5 La presente invención se refiere a un copolímero anfolítico, un método para su producción, agentes cosméticos o farmacéuticos que contienen por lo menos uno de tales copolímeros anfolíticos así como otras aplicaciones de estos copolímeros.

10 Los polímeros con un número grande de grupos que pueden ser disociados iónicamente en la cadena principal y/o una cadena lateral son denominados como polielectrolitos. Si estos polímeros exhiben tanto grupos aniónógenos/aniónicos como también grupos cationógeno/catiónicos, entonces son polielectrolitos anfóteros o bien polímeros anfolíticos. Los polímeros anfolíticos con un número suficiente de grupos que pueden ser disociados son solubles en agua o pueden ser dispersados en agua y tienen múltiples aplicaciones en el ámbito de los materiales de cobertura, agentes auxiliares para el papel, agentes para la higiene, en la producción de textiles así como en especial en la farmacia y los cosméticos.

15 Los polímeros insolubles en agua cosmética y farmacéuticamente aceptables sirven por ejemplo como agentes de formulación en jabones, cremas y lociones, por ejemplo como espesantes, estabilizantes de espuma o agentes para la absorción de agua o también para atenuar el efecto irritante de otros ingredientes o para mejorar la aplicación dérmica de aditivos. Su objetivo en los cosméticos para el cabello consiste en influir en las propiedades del cabello. En la farmacia sirven por ejemplo como agentes de revestimiento o agentes ligantes para formas medicinales sólidas. Para la cosmética del cabello se emplean polímeros con grupos iónicos que forman película, por ejemplo acondicionadores, para mejorar la capacidad de peinar el cabello en seco y húmedo, la sensación al tacto, el brillo y la apariencia del cabello así como conferir al cabello propiedades antiestáticas. Dependiendo del propósito de aplicación se emplean en ello polímeros solubles en agua con grupos funcionales catiónicos o aniónicos. De este modo los polímeros con grupos catiónicos funcionales exhiben una elevada afinidad condicionada estructuralmente hacia las superficies cargadas negativamente del cabello. Los polímeros con grupos funcionales aniónicos, como por ejemplo dado el caso ácido poliacrílico entrelazado, sirven por ejemplo como agentes espesantes, además se emplean polímeros que contienen grupos carboxilato, por ejemplo para fijar los peinados del cabello.

25 La preparación de productos con un perfil complejo de propiedades causa frecuentemente dificultades. De este modo existe una necesidad por polímeros para cosméticos y otros agentes que dispongan de unas buenas propiedades de formación de película y simultáneamente hagan posible un ajuste de las propiedades reológicas del agente. Además para los productos cosméticos y farmacéuticos, el consumidor coloca crecientes requerimientos estéticos. De este modo para tales productos se observa actualmente una preferencia por formulaciones claras, opacas en forma de geles. En muchos casos, el perfil deseado de propiedades se alcanza sólo mediante el empleo de varios polímeros con grupos iónicos. Sin embargo, en ello se muestra frecuentemente una incompatibilidad mutua de los diferentes polímeros, lo cual puede conducir por ejemplo a una indeseada separación por salado. De allí que existe necesidad por polímeros anfolíticos compatibles desde el punto de vista cosmético y farmacéutico, que sean adecuados para el uso como un componente polimérico único, suministren un determinado perfil de propiedades respecto a la formación de película y la reología y/o que sean bien compatibles con una multiplicidad de diferentes polielectrolitos.

30 Además se formulan y aplican principios activos en forma de preparaciones acuosas de principios activos, para los cosméticos pero también para los medicamentos, productos de higiene, la protección de materiales, etc., es decir sustancias que frecuentemente también ya a baja concentración despliegan un efecto, por ejemplo un efecto cosmético para la piel o el cabello, efecto farmacológico en un organismo, etc. De modo alternativo también es posible una formulación y administración en forma sólida, por ejemplo como polvo o comprimidos (tabletas, etc.), donde sin embargo el transporte al verdadero sitio de efecto incluye la transformación a una forma acuosa. Un problema principal para las preparaciones acuosas de principios activos es la baja solubilidad en agua de muchos principios activos, que frecuentemente es inferior a 5 g/l a 23 °C/1013 mbar. También aquí existe una constante necesidad por polímeros anfolíticos compatibles desde el punto de vista cosmético y farmacéutico, que sirvan simultáneamente como agentes que solubilizan componentes que no son o son sólo muy poco solubles en agua.

40 La US 3,915,921 describe copolímeros que contienen copolimerizados un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, un alquil(met)acrilato C₁₀-C₃₀ y dado el caso un monómero que entrelaza, con por lo menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados. En forma neutralizada ellos sirven como agentes espesantes para diversas aplicaciones.

45 La WO 97/21744 describe copolímeros aniónicos entrelazados y su empleo como agente espesante y agente dispersante en sistemas acuosos.

La EP-A-0 982 021 describe el empleo de copolimerizados neutralizados (parcialmente) de

- 55 A) 50 a 99 % en peso de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y
B) 1 a 50 % en peso de al menos un comonómero, elegido de entre

ES 2 416 708 T3

- a) ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₈-C₃₀ saturados,
- b) N-alquil-C₈-C₁₈- y N,N-di-alquil-C₈-C₁₈-carboxamidas,
- c) vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₃₀ alifáticos.
- d) alquil C₈-C₁₈-vinilésteres,

5 y mezclas de ellos como agentes espesantes para la producción de agentes para el lavado del cabello.

La WO 01/62809 describe un agente cosmético que contiene por lo menos un polímero soluble en agua o que puede ser dispersado en agua, el cual contiene incorporados

- a) 5 a 50 % en peso de por lo menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado con un grupo tert.-butilo,
- b) 25 a 90 % en peso de por lo menos una N-vinilamida y/o N-vinillactama,

10 c) 0,5 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y al menos un grupo catiónico y/o catiónico por molécula, y

- d) 0 a 30 % en peso de por lo menos otro compuesto α,β -etilénicamente insaturado, donde puede ser un compuesto con al menos un grupo aniónico y/o aniónico por molécula.

15 La EP-A-670 333 describe dispersiones de polímeros entrelazados solubles en agua, que son obtenibles mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un monómero soluble en agua, por lo menos un agente que entrelaza así como dado el caso monómeros hidrófobos y/o anfífilos en presencia de un agente dispersante polimérico. Como monómeros solubles en agua pueden emplearse aparte de una multiplicidad de otros, también N-vinilpirrolidonas así como monómeros con grupos catiónicos/que pueden ser transformados en catiónicos, como N-vinilimidazol. Los agentes dispersantes poliméricos pueden ser polielectrolitos, que contienen por ejemplo sales del ácido (met)acrílico como elemento unitario monomérico aniónico o derivados de N,N-dimetilaminoetil-(met)acrilato transformados en cuaternarios, como elemento unitario catiónico. No se describe un uso de la dispersión de polímero en los cosméticos.

20 La EP-A-929 285 enseña el empleo de copolímeros solubles en agua, que contienen copolimerizadas unidades de vinilcarboxamida y unidades de vinilimidazol como componentes de agentes cosméticos. Los complejos de polielectrolito de estos copolímeros con polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico no son manifestados en este documento.

30 La WO 00/27893 describe dispersiones acuosas de polímero a base N-vinilcarboxamidas y dado el caso comonomeros, donde aparte de un gran número de otros se menciona también N-vinilpirrolidona, N-Vinilimidazol y derivados de N-vinilimidazol. La polimerización ocurre en presencia de por lo menos un agente polimérico dispersante. Un empleo de esta dispersión de polímeros en los cosméticos es descrito sólo muy generalmente y sin evidencia mediante un ejemplo de ejecución.

La EP-A-1038891 describe sales de polímeros solubles en agua o dispersables en agua de por lo menos un polímero y por lo menos un agente de neutralización cargado contrariamente.

35 La WO 02/41856 describe el empleo de dispersiones de polímeros que son obtenibles mediante polimerización de por lo menos un monómero soluble en agua en una solución salina acuosa, que contiene por lo menos un polielectrolito como agente dispersante, para el tratamiento cosmético de materiales queratinosos. Adicionalmente las dispersiones contienen por lo menos un agente para el ajuste de la viscosidad, por ejemplo un ácido policarboxílico o una sal del mismo. Como monómeros solubles en agua pueden emplearse monómeros catiónicos, aniónicos y no iónicos, se prefieren mezclas de monómeros que contienen por lo menos un monómero catiónico así como dado el caso adicionalmente ácido acrílico y/o acrilamida.

40 La WO 2005/004821 describe un agente cosmético o farmacéutico que contiene por lo menos un complejo de polielectrolitos, el cual incluye por lo menos un copolímero A1) soluble en agua o dispersable en agua con grupos catiónicos, el cual contiene copolimerizado vinilimidazol y/o un derivado del mismo y por lo menos otro monómero que puede ser copolimerizado con él, y por lo menos un polímero A2) que contiene grupos ácido.

La WO 2005/005497 describe una dispersión acuosa de polímeros Pd), que es obtenible de mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros M), que contiene

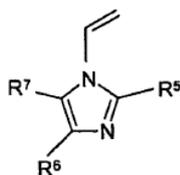
- a) por lo menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amida de la fórmula general I



donde

- 5 R^2 representa un grupo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^4$ - y R^1 y R^3 independientemente uno de otro representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, o R^1 y R^3 conjuntamente con el grupo amido al cual están unidos representan una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo,
- b) por lo menos un compuesto que entrelaza que puede ser polimerizado por radicales libres con por lo menos dos dobles enlaces α,β -etilénicamente insaturados por molécula,
- c) por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y al menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,
- 10 en un medio acuoso en presencia de por lo menos un agente dispersante aniónico polimérico D). Se describen además agentes cosméticos o farmacéuticos que contienen una tal dispersión de polímeros o un polímero obtenible mediante secado de una dispersión tal.
- 15 La WO 00/39176 describe un copolímero anfófilo hidrófilo, catiónico, que contiene copolimerizado 0,05 a 20 % molar de un monómero aniónico con por lo menos un grupo carboxi, 0 a 45 % molar de un monómero catiónico con por lo menos un grupo amino así como dado el caso un monómero hidrófobo y/o entrelazador, donde la relación molar de monómero catiónico a monómero aniónico es aproximadamente 2 : 1 a 16 : 1. Estos copolímeros anfófilos pueden ser empleados entre otras para la modificación de propiedades reológicas de agentes para el cuidado corporal.
- 20 La WO 04/058837 describe un copolímero anfófilo, el cual es obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
- a) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico,
- b) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico,
- 25 c) por lo menos un compuesto insaturado que contiene grupos amido así como dado el caso otros comonomeros. Se describen además complejos de polielectrolitos, que contienen un copolímero anfófilo tal así como agentes cosméticos o farmacéuticos a base de estos copolímeros anfófilos y complejos de polielectrolitos.
- 30 La US 2006/0084586 A1 describe resinas para fijar el cabello que modifican la reología, que contienen un copolímero entrelazado a base de monómeros de vinilamida y ácido carboxílico. No se describen polímeros que contienen por lo menos un compuesto catiónico que es elegido de entre compuestos de N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-(3-(dimetilamino) propil]metacrilamida y mezclas de ellos.
- La WO 93/22358 describe copolímeros de ácidos carboxílicos y compuestos de amonio cuaternario y su aplicación como agentes espesantes o dispersantes.
- 35 Existe todavía necesidad de polímeros que, aparte de buenas propiedades de formación de película, también permitan un ajuste de las propiedades reológicas de los productos, de modo que ellos puedan ser formulados por ejemplo en forma de espumados o geles. Además son deseables polímeros, que son adecuados como agentes que aportan solubilidad para componentes que no son o son sólo poco solubles en agua y/o se distinguen por una buena compatibilidad con otros componentes de la formulación. Los polímeros para un uso en los cosméticos del cabello deberían distinguirse además por otras propiedades ventajosas, como por ejemplo la generación de peinados elásticos con una simultánea fuerte fijación también para una elevada humedad del aire, buena capacidad para ser lavado y por buena sensación al tacto del cabello tratado con ellos.
- 40 Un primer objetivo de la invención es un copolímero anfófilo A), obtenible mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación, que contiene copolimerizados compuestos consistentes en
- a) 2 a 96 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 45 b) 2 a 96 % en peso por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)

ES 2 416 708 T3



(II)

donde R⁵ a R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, o los compuestos obtenibles mediante adición de un protón o transformación en cuaternario de los compuestos de N-vinilimidazol,

- 5 c) 0,05 a 5 % en peso de etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- d) 0 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vnilcaprolactama,
- e) 0 a 40 % en peso de por lo menos un compuesto que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilveriléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados en grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados en grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,
- 10 g) 0 a 40 % en peso de por lo menos un monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos,

donde para la copolimerización se emplean monómeros con grupos ionógenos o iónicos en tales cantidades que el copolímero A) exhibe un exceso molar de grupos anionógenos/aniónico frente a los grupos cationógenos/catiónicos o un exceso molar de grupos cationógenos/catiónicos frente a los grupos anionógenos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1.

15

Otro objetivo de la invención es un método para la producción de un copolímero anfóptico A), como se define en lo que sigue, mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación.

Otro objetivo de la invención es un agente cosmético o farmacéutico que contiene

- A) por lo menos un copolímero anfóptico como se definió antes y en lo que sigue,
- 20 B) por lo menos un principio activo o sustancia efectiva cosmética o farmacéuticamente aceptables, y
- C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar farmacéutica o cosméticamente aceptable diferente de B).

En particular se emplea por lo menos una parte de los compuestos a) y b) en forma de un par de monómeros, donde la relación molar de grupos anionógenos del componente a) a los grupos cationógenos del componente es de b) 1:1.

- 25 La producción de los copolímeros anfópticos A) acordes con la invención ocurre mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación. En una forma especial de conducción para la producción de los copolímeros acordes con la invención se emplean por lo menos dos iniciadores por radicales, cuyas temperaturas de descomposición y/o sus tiempos de vida media son diferentes para una determinada temperatura de polimerización. En ello pueden obtenerse copolímeros con contenidos de monómero residual particularmente bajos. Este es el caso particular cuando se añade el iniciador que se descompone a elevada temperatura antes de la terminación, preferiblemente al comienzo de la precipitación del polímero.

30

Para la polimerización por precipitación, los monómeros empleados son solubles en el medio de reacción (monómero, solvente), pero no el correspondiente polímero. Bajo las condiciones elegidas de polimerización, el polímero que surge es insoluble y precipita de la mezcla de reacción.

- 35 En el marco de la presente invención, la expresión alquilo incluye grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Son grupos alquilo de cadena corta adecuados por ejemplo alquilo C₁-C₇ de cadena recta o ramificada, preferiblemente alquilo, preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆ y particularmente preferido grupos alquilo C₁-C₄. Para ello, se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 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.

40

ES 2 416 708 T3

- Grupos alquilo C₈-C₃₀ o bien grupos alqueno C₈-C₃₀ adecuados de cadena larga son grupos alquilo o bien alqueno de cadena recta y ramificada. En ello se prefieren radicales alquilo predominantemente lineales, como ocurren también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos así como oxoalcoholes, los cuales pueden ser dado el caso adicionalmente mono, di o poliinsaturados. Para ello, se cuentan por ejemplo n-hexil(eno), n-heptil(eno), n-octil(eno), n-nonil(eno), n-decil(eno), n-undecil(eno), n-dodecil(eno), n-tridecil(eno), n-tetradecil(eno), n-pentadecil(eno), n-hexadecil(eno), n-heptadecil(eno), n-octadecil(eno), n-nonadecil(eno), araquinil(eno), behenil(eno), lignocerinil(eno), melisinil(eno), etc.
- Cicloalquilo representa preferiblemente cicloalquilo C₅-C₈, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.
- Arilo incluye grupos arilo no sustituidos y sustituidos y representa preferiblemente fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantrenilo, naftaceno y en particular fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.
- En lo que sigue, los compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico se denominan de manera parcialmente abreviada mediante la introducción de la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.
- Los copolímeros A) acordes con la invención se formulan bajo condiciones normales (20 °C) de manera ventajosa como geles. Muestran "consistencia en forma de gel" las formulaciones que exhiben una viscosidad superior a la de un líquido y que son auto-soportantes, es decir que mantienen una forma conferida a ellos sin envoltura que estabilice la forma. En contraste con las formulaciones sólidas sin embargo las formulaciones en forma de gel se deforman fácilmente bajo la aplicación de fuerzas de corte. La viscosidad de los agentes en forma de gel está preferiblemente en un rango superior a 600 a aproximadamente 60000 mPas, particularmente preferido de 6000 a 30000 mPas. Preferiblemente los geles son geles para el cabello.
- En el marco de la presente invención, se entiende por monómeros y polímeros solubles en agua, monómeros y polímeros, que se disuelven en al menos 1 g/l a 20 °C en agua. Se entiende por monómeros y polímeros que se pueden dispersar en agua, monómeros y polímeros que mediante la aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo mediante agitación, se desintegran en partículas que pueden dispersarse. Los monómeros hidrófilos son preferiblemente solubles en agua o por lo menos pueden ser dispersados en agua. Los copolímeros A) acordes con la invención son en general solubles en agua.
- Los copolímeros anfólicos A) acordes con la invención exhiben tanto grupos aniónógenos y/o aniónicos como también grupos cationógenos y/o catiónicos. Para su producción, se emplean preferiblemente una parte de los monómeros a) y b) conjuntamente, es decir en forma de un par de monómeros ("sales de monómeros"). En esta mezcla de monómeros la relación molar de grupos aniónógenos y aniónicos del componente a) a grupos cationógenos y catiónicos del componente b), es de 1:1 (es decir se emplean monómeros monovalentes en forma esencialmente equimolar). En ello, los pares de monómeros pueden ser producidos de manera separada antes de su empleo para la polimerización. Sin embargo, para la producción del copolimerizado se prefiere la producción "in situ" de los pares de monómeros mediante el uso conjunto (por ejemplo adición conjunta).
- Preferiblemente la fracción de los pares de monómeros en los compuestos empleados para la polimerización es de por lo menos 1 % en peso, preferiblemente por lo menos 2 % en peso, en particular por lo menos 3 % en peso.
- Otros monómeros con grupos ionógenos/iónicos, que no son empleados para la polimerización en forma del par de monómeros, son empleados preferiblemente en forma inicialmente no cargada, es decir con grupos aniónógenos o cationógenos. En caso de desearse, para la producción de los copolímeros anfólicos acordes con la invención, en lugar de monómeros no cargados o adicionalmente a monómeros no cargados o adicionalmente a los pares de monómeros, pueden emplearse monómero ya cargados, es decir monómeros con grupos aniónicos y catiónicos. Los iones contrarios que portan estos monómeros se derivan entonces preferiblemente de ácidos o bases, como se describe en lo que sigue, para el ajuste del valor de pH en la polimerización o el polimerizado obtenido. Además, los monómeros catiónicos pueden ser empleados en forma parcialmente o completamente transformada en cuaternaria.
- Los copolímeros A) exhiben un claro exceso de grupos aniónógenos/aniónicos o de grupos cationógenos/catiónicos. De acuerdo con la invención, para la copolimerización se emplean los monómeros con grupos ionógenos o iónicos en cantidades tales que el copolímero A) exhibe un exceso molar de grupos aniónógenos/aniónicos respecto a los grupos cationógenos/catiónicos o un exceso molar de grupos cationógenos/catiónicos respecto a los grupos aniónógenos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1.
- Los copolímeros A) acordes con la invención no contienen en particular ningún grupo que contenga incorporados átomos de silicio.
- Monómeros a)
- Los copolímeros A) acordes con la invención contienen copolimerizado como compuesto a), compuestos con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y con al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por 2 a 96 % en peso, como 2 a 90 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización, ácido acrílico y/o ácido metacrílico. El componente a) es empleado

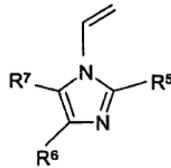
ES 2 416 708 T3

preferiblemente en una cantidad de 2 a 70 % en peso, preferiblemente 3 a 60 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización (es decir componentes a), b), c) y, en caso de estar presentes, d), e) y g).

Monómeros b)

- 5 Los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizado 2 a 96 % en peso, particularmente preferido 2 a 90 % en peso, en particular preferiblemente 3 a 70 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero b).

De acuerdo con la invención, el copolímero contiene copolimerizado como monómero b) por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

10

donde R⁵ a R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo.

En la siguiente tabla 1 se toman ejemplos para compuestos de la fórmula general (II):

Tabla 1

R ⁵	R ⁶	R ⁷
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me

ES 2 416 708 T3

(continuación)

R ⁵	R ⁶	R ⁷
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
Me	H	Ph
Me = Metilo		
Ph = Fenilo		

Se prefiere como monómero b) 1-vinilimidazol (N-vinilimidazol).

- 5 Son monómeros adecuados b) también los obtenibles mediante adición de protón o transformación en cuaternarios de los compuestos de N-vinilimidazol previamente mencionados. Son ejemplos de tales monómeros b) cargados los vinilimidazoles transformados en cuaternarios, en particular cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazol. Son ácidos y agentes para la adición de grupos alquilo adecuados los ácidos carboxílicos, como ácido láctico o ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o como agentes para la adición de grupos alquilo los halogenuros o sulfatos de alquilo C₁-C₄, como cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

Una conducción especial son copolímeros A), que contienen copolimerizado como monómero único b) por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol, en especial N-vinilimidazol. Si como único monómero b) se emplea por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol, en especial N-vinilimidazol, entonces la proporción es preferiblemente 3 a 96 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

15 Entrelazador c)

Los copolímeros A) contienen copolimerizados por lo menos un entrelazador, es decir un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados.

Preferiblemente se emplean los entrelazadores en una cantidad de 0,1 a 4 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

20 Otros entrelazadores c) adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los compuestos c) previamente mencionados.

De acuerdo con la invención son entrelazadores c) etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritroltrialiléter.

Monómeros d)

ES 2 416 708 T3

En una forma preferida de operar los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados adicionalmente a los monómeros a) a c) previamente mencionados, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

Los copolímeros A) acordes con la invención contienen copolimerizado por lo menos un monómero d) preferiblemente 5 a 95 % en peso, particularmente preferido 10 a 90 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

5

Monómeros e)

Los copolímeros A) acordes con la invención contienen copolimerizado por lo menos un monómero hidrófobo e) (y/o por lo menos un monómero hidrófobo g) preferiblemente 0,2 a 40 % en peso, particularmente preferido 0,5 a 40 % en peso, en particular 1 a 30 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

10 Son monómeros e) adecuados por ejemplo n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitoleil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato y mezclas de ellos.

15 Son monómeros e) adecuados por ejemplo n-octilviniléter, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléter, etilhexilviniléter, n-nonilviniléter, n-decilviniléter, n-undecilviniléter, tridecilviniléter, miristilviniléter, pentadecilviniléter, palmitilviniléter, heptadecilviniléter, octadecilviniléter, nonadecilviniléter, araquinilviniléter, behenilviniléter, lignocerenilviniléter, cerotinilviniléter, melisinilviniléter, palmitoleilviniléter, oleilviniléter, linoleilviniléter, linolenilviniléter, estearilviniléter, laurilviniléter y mezclas de ellos.

20 Son poliéteracrilatos e) adecuados por ejemplo los productos de policondensación de los previamente mencionados ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus cloruros de acilo, amidas y anhídridos con poliéteroles. Los poliéteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epiclorhidrina con una molécula iniciadora, como agua o un alcohol R^9-OH de cadena corta. Para la producción de los polímeros empleados de acuerdo con la invención, los óxidos de alquileno pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezcla. Los poliéteracrilatos e) pueden ser aplicados solos o en mezcla.

25

Son alilalcoholalcoxilatos e) adecuados por ejemplo los productos de eterificación de cloruro de alilo con los correspondientes poliéteroles. Los poliéteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente por reacción de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R^9-OH . Los óxidos de alquileno pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezcla. Los alilalcoholalcoxilatos e) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros utilizados de acuerdo con la invención.

30

Son monómeros e) adecuados vinilésteres de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} . Para ello se cuentan por ejemplo n-octilviniléter, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléter, etilhexilviniléter, n-nonilviniléter, n-decilviniléter, n-undecilviniléter, tridecilviniléter, miristilviniléter, pentadecilviniléter, palmitilviniléter, heptadecilviniléter, octadecilviniléter, nonadecilviniléter, araquinilviniléter, behenilviniléter, lignocerenilviniléter, cerotinilviniléter, melisinilviniléter, palmitoleilviniléter, oleilviniléter, linoleilviniléter, linolenilviniléter, estearilviniléter, laurilviniléter y mezclas de ellos.

35

Monómero g)

40 Los copolímeros A) acordes con la invención pueden contener copolimerizado adicionalmente por lo menos un monómero g) que puede ser copolimerizado con ellos, diferente de los componentes a) a e).

De acuerdo con la invención, la proporción de los monómeros g) es de hasta 40 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Una cantidad adecuada de uso para monómeros adicionales g) está en un rango de 0,1 a 25 % en peso, en particular 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

45

Los copolímeros anfólicios A) aniónicos particularmente preferidos son obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

50

- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,

- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,

ES 2 416 708 T3

- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona,

- 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos.

5

En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama.

Los copolímeros anfóliticos A) aniónicos particularmente preferidos son además obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

10

- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,

- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritroltrialiléter,

- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona,

- 5 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre (met)acrilatos C₁-C₆, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.

15

En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama.

Los copolímeros anfóliticos A) aniónicos particularmente preferidos son obtenibles además mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total de los monómero empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

20

- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,

- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritroltrialiléter,

- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona,

- 1 a 20 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₃₀, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₃₀ y mezclas de ellos, en particular de entre estearilmetacrilato, polietilenglicol(met)-acrilatos terminados con grupos alquilo C₁₈-C₂₂ y mezclas de ellos.

25

En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama.

En una conducción especial, todos los copolímeros anfóliticos A) aniónicos previamente mencionados, que contienen copolimerizado por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto de vinilimidazol, son sometidos a una transformación total o parcial en cuaternarios. A continuación se mencionan los agentes adecuados de transformación en cuaternarios.

30

Otra forma especial de operar de los copolímeros A) acordes con la invención son los copolímeros anfóliticos catiónicos.

Son copolímeros anfóliticos A) catiónicos preferidos los obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de

35

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a),

- N-vinilimidazol b),

- etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritroltrialiléter c),

donde la relación molar de los grupos cationógenos/catiónicos a los grupos anionógenos/aniónicos es de por lo menos 6 : 1.

40 Copolímeros anfóliticos A) catiónicos preferidos son obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a),

ES 2 416 708 T3

- N-vinilimidazol b),
 - etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter c),
 - 3 a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero g)
- 5 donde la relación molar de grupos cationógenos/catiónicos a grupos anionógenos/aniónicos es de por lo menos 6 : 1.
- Copolímeros anfófilicos A) catiónicos preferidos son obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de
- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a),
 - N-vinilimidazol b),
- 10 - por lo menos un entrelazador c), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilveriléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,
- 15 donde la relación molar de grupos cationógenos/catiónicos a grupos anionógenos/aniónicos es de por lo menos 6 : 1.
- Los copolímeros anfófilicos A) catiónicos particularmente preferidos son obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómero de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 20 - 3 a 70 % en peso por lo menos uno.
- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
 - 0 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
 - 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilveriléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos.
- 25 Copolímeros anfófilicos A) catiónicos particularmente preferidos son además obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 30 - 3 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,
- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
 - 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama;
 - 5 a 40 % en peso de por lo menos otros monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.
- 35 Copolímeros anfófilicos A) catiónicos particularmente preferidos son además obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 40 - 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,
- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicol-di(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,

ES 2 416 708 T3

- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

- 1 a 20 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₃₀, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₃₀ y mezclas de ellos, en particular de entre estearilmetacrilato, polietilenglicol(met)-acrilatos terminados con grupos alquilo C₁₈-C₂₂ y mezclas de ellos.

- 5 En una conducción especial, todos los copolímeros anfófilicos A) catiónicos previamente mencionados son sometidos a una transformación parcial o total en cuaternarios. Los agentes adecuados de transformación en cuaternario son mencionados en lo que sigue.

- 10 En una conducción especial, la copolimerización por radicales libres de los previamente mencionados componentes a) a c) y, en caso de estar presentes, d) a g) ocurre en presencia de por lo menos un compuesto que contiene poliéter, que no exhibe ningún doble enlace que pueda copolimerizar. En ello se obtienen copolímeros anfófilicos especiales con propiedades ventajosas. Esto puede ser atribuido por ejemplo a un efecto de los componentes del poliéter como coloide protector o un emulsificante. Esto puede resultar por ejemplo también de un injerto al menos parcial en los componentes de poliéter como base del injerto. Sin embargo son imaginables también otros mecanismos diferentes a un injerto. Los copolímeros anfófilicos acordes con la invención incluyen muy generalmente
15 los productos del método de la copolimerización por radicales libres, bajo lo cual se entienden por ejemplo polimerizados injertos puros, mezclas de polimerizados injertos con compuestos no injertos de los componentes de poliéter así como cualquier mezcla.

- 20 Preferiblemente la cantidad usada de componente de poliéter (en caso de estar presente) es de 0,1 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 25 % en peso, referida al peso total de los componentes empleados para la polimerización.

- Son compuestos adecuados que contienen poliéter por ejemplo polímeros no iónicos solubles en agua o que pueden ser dispersados en agua, que exhiben unidades de repetición de óxido de alquileo. Preferiblemente la fracción de unidades de repetición de óxido de alquileo es de al menos 30 % en peso, referida al peso total del compuesto. Son compuestos adecuados que contienen poliéter por ejemplo polialquilenglicoles, como se emplean comúnmente
25 también como surfactantes no iónicos. Los polialquilenglicoles adecuados exhiben en general un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 150 a 100000, preferiblemente 300 a 50000, particularmente preferido 500 a 40000. Son polialquilenglicoles adecuados por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahydrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Son óxidos de alquileo adecuados para la producción de copolímeros de óxido de alquileo por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, óxidos de 1,2- y
30 2,3 butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden contener las unidades de óxido de alquileo distribuidas aleatoriamente o copolimerizadas en forma de bloques. De modo ventajoso se emplean homopolimerizados de óxido de etileno o copolimerizados, que contienen óxido de etileno. Preferiblemente la proporción de unidades de repetición derivadas de óxido de etileno es de 40 a 99 % en peso. Son adecuados por ejemplo copolimerizados de óxido de etileno y óxido de propileno, copolimerizados de óxido de etileno y óxido de butileno así como
35 copolimerizados de óxido de etileno, óxido de propileno y al menos un óxido de butileno.

La producción de los copolímeros A1) mediante polimerización por precipitación.

- La polimerización por precipitación ocurre preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes anhidros o apróticos, preferiblemente en acetato de etilo y/o acetato de n-butilo. Preferiblemente la polimerización por precipitación ocurre a una temperatura en el rango de 70 a 140°C, preferiblemente 75 a 100°C, en particular de 80 a
40 95 °C. Las partículas resultantes de polímeros precipitan de la solución de reacción y pueden ser aisladas mediante métodos comunes, como filtración por medio de presión reducida. Para la polimerización por precipitación pueden emplearse compuestos poliméricos superficialmente activos, preferiblemente a base de polisiloxano. En la polimerización por precipitación se obtienen por regla general polímeros con pesos moleculares más elevados que en la polimerización en solución.

- 45 La polimerización ocurre comúnmente bajo presión atmosférica, sin embargo ella puede transcurrir también bajo presión reducida o elevada. Un rango adecuado de presión está entre 1 y 5 bar.

Para la producción del polimerizado pueden polimerizarse los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.

- 50 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los comunes aquí peroxo-compuestos y/o azocompuestos, por ejemplo peroxidisulfatos alcalinos o de amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleinato, cumolhidroperóxido, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilauroilperóxido, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperacetato, di-tert.-amilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis-(2-amidinopropano) o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son adecuadas también mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores redox, como
55 por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/ peroxidisulfato de sodio, tert.-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, tert.-butilhidroperóxido/hidroximetanosulfonato de sodio, H₂O₂/Cul.

ES 2 416 708 T3

En una conducción especial, para la producción de los copolímeros acordes con la invención se emplean por lo menos dos iniciadores por radicales, que hacen posible una iniciación esencialmente independiente en por lo menos dos fases. En ello pueden obtenerse copolímeros con contenido particularmente bajo de monómeros residuales.

5 Preferiblemente para la copolimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición se diferencian mutuamente en por lo menos 10°C. En el marco de la invención, se define como temperatura de descomposición la temperatura a la cual el 50 % de las moléculas se descomponen en radicales libres dentro de 2,5 horas. Preferiblemente, la copolimerización ocurre en este procedimiento hasta la terminación de la precipitación del copolímero a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición más baja e inferior a la temperatura de descomposición más alta, y después de la precipitación ocurre otra reacción a una
10 temperatura superior o igual a la temperatura de descomposición más alta.

Preferiblemente, el método acorde con la invención incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por
15 lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores no se descompone esencialmente en radicales durante la primera fase de polimerización y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización. En este procedimiento, preferiblemente la segunda fase de polimerización comienza esencialmente después de la precipitación del copolímero. Se entiende por "esencialmente" después de la precipitación del copolímero que el copolímero se
20 presenta en forma de precipitado preferiblemente en al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso, referido al peso total del copolímero.

El tiempo de vida media de un iniciador puede ser determinado según métodos conocidos por los expertos, como por ejemplo se describe en el impreso "Initiators for high polymers", Akzo Nobel, Nr. 10737. Preferiblemente el tiempo de vida media del primer iniciador de polimerización a la primera temperatura de polimerización y el segundo
25 iniciador de polimerización a la segunda temperatura de polimerización está en un rango de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, particularmente preferido 5 minutos a 2,5 horas. En caso de desearse pueden emplearse también menores tiempos de vida media, por ejemplo de 1 segundo a 1 minuto o tiempos de vida media más largos a 3 horas, en tanto se asegure que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a la mayor temperatura, se descomponen esencialmente en radicales durante la segunda fase de polimerización.

Adicionalmente a la primera y segunda fase de polimerización, pueden aplicarse otras fases de polimerización, a temperaturas de polimerización diferentes de ellas. De este modo es posible por ejemplo, ejecutar una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización, que es elegida de modo que ocurre una polimerización controlada (es decir por ejemplo evitando un indeseado aumento de la temperatura por el calor de
35 reacción, una muy elevada velocidad de reacción, etc.). Luego puede seguir por ejemplo una post-polimerización a una temperatura que está por encima de la primera y por debajo de la segunda temperatura de polimerización y que es elegida de modo que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a la temperatura más alta, esencialmente no se descomponen en radicales. Después de terminada esta post-polimerización, a la cual en caso de desearse pueden añadirse una vez más el iniciador que se descompone a la temperatura más baja y/u otro iniciador que se descompone bajo las condiciones de la post-polimerización, puede seguir entonces la segunda fase de
40 polimerización.

Preferiblemente el sistema iniciador empleado contiene por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición se diferencian una de otra en por lo menos 15 °C.

El iniciador que se descompone a la temperatura más baja exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 50 a 100 °C.

45 El iniciador que se descompone a la temperatura más alta exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 80 a 150 °C.

Preferiblemente el iniciador que se descompone a la temperatura más alta está presente al comienzo de la copolimerización o es añadido antes o durante la precipitación del copolímero.

50 Preferiblemente el iniciador que se descompone a temperatura más alta está presente al comienzo de la copolimerización o es añadido antes de la precipitación del copolímero.

Una combinación preferida de iniciador es el iniciador que se descompone a la temperatura más baja Trigonox® EHP (bis(2-etilhexil)peroxidicarbonato, CAS-Nr. 16111-62-9) y el iniciador que se descompone a la temperatura más alta elegido de entre tert.-butilperoxipivalato (por ejemplo Luperox 11 M75 de la compañía Atochem), tert.-butilperoxoato, laurilperóxido (LPO, CAS-Nr. 105-74-8) o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

55 Para la obtención de polímeros tan puros como sea posible, los polímeros pueden ser sometidos por ejemplo a una etapa de lavado con un solvente adecuado, por ejemplo el solvente empleado también para la polimerización.

ES 2 416 708 T3

Los grupos aniónógenos (grupos ácidos) de los copolímeros A) pueden ser neutralizados total o parcialmente con una base. Como base para la neutralización de los polímeros pueden utilizarse bases de metales alcalinos como soda cáustica, potasa cáustica, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio y bases de metales alcalinotérreos como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio así como aminas. Son aminas adecuadas por ejemplo alquilaminas C₁-C₆, preferiblemente n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas, preferiblemente dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trialquilaminas, preferiblemente trietilamina y triisopropilamina. Se prefieren aminoalcoholes, por ejemplo trialcanolaminas, como trietanolamina, alquildialcanolaminas, como metil- o etildietanolamina y dialquialcanolaminas, como dimetiletanolamina así como 2-amino-2-metil-1-propanol. Para el uso en agentes para el tratamiento del cabello han probado ser particulares para la neutralización de los polímeros que contienen grupos ácidos, NaOH, KOH, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol, dietilaminopropilamina y triisopropanolamina. La neutralización de los grupos ácidos puede ser hecha también con ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclas de soda cáustica y triisopropanolamina. Dependiendo del propósito de aplicación, la neutralización puede ocurrir parcial o completamente.

Se generan grupos con carga catiónica a partir de los grupos cationógenos presentes que contienen nitrógeno bien sea mediante adición de protones, por ejemplo con ácidos carboxílicos mono o polivalentes, como ácido láctico o ácido tartárico o con ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o mediante transformación en cuaternario, por ejemplo con agentes de adición de grupos alquilo, como halogenuros o sulfatos de alquilo C₁-C₄ o. Son ejemplos de agentes de adición de grupos alquilo el cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

Si los copolímeros A) acordes con la invención debieran tanto ser transformados en cuaternarios como también neutralizados, entonces preferiblemente ocurre primero la transformación en cuaternario y a continuación la neutralización.

Los copolímeros anfóliticos A) acordes con la invención son adecuados de modo ventajoso para la modificación de propiedades reológicas de mezclas acuosas de principios activos o sustancias efectivas. En ello, de modo muy general pueden ser por ejemplo mezclas cosméticas, mezclas farmacéuticas, productos para la higiene, agentes de cobertura, mezclas a la industria del papel así como la industria de los textiles. En una forma preferida de operar, las mezclas contienen por lo menos un principio activo o sustancia efectiva solubles en agua o que por lo menos pueden ser dispersadas en agua. Evidentemente los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados también para la modificación de las propiedades reológicas de mezclas que contienen por lo menos un principio activo o sustancia efectiva insoluble en agua (hidrófobo).

En el marco de la presente invención "modificación de propiedades reológicas", es entendido de manera amplia. Los copolímeros A) empleados de acuerdo con la invención son adecuados en general para el espesamiento de la consistencia de mezclas acuosas en un amplio rango. Dependiendo de la consistencia base de las mezclas líquidas pueden obtenerse, dependiendo de las cantidades de uso del copolímero A), por regla general propiedades de fluidez desde altamente fluidas hasta sólidas (en el sentido de "ya no fluyen"). De allí que por "modificación de las propiedades reológicas" se entiende entre otras la elevación de la viscosidad de líquidos, el mejoramiento de las propiedades tixotrópicas de geles, de la fijación de geles y ceras etc. Los agentes acordes con la invención son administrados preferiblemente para la formulación de productos cosméticos y farmacéuticos acuosos. En ello en general se prefieren las mezclas claras de los copolímeros A). Con ello, de modo ventajoso pueden colorearse formulaciones, en particular formulaciones cosméticas, sin interferencia por el color propio de la mezcla. Además, pueden formularse las mezclas en forma de geles opacos a claros.

Los copolímeros anfóliticos A) acordes con la invención son adecuados en especial como agentes modificadores de la reología con propiedades que pueden ser controladas por los valores de pH. De este modo son adecuados por ejemplo los copolímeros anfóliticos A) aniónicos previamente mencionados, como agentes espesantes que pueden estar acoplados al pH para un rango de pH mayor o igual a 6. Los previamente mencionados copolímeros anfóliticos A) catiónicos son adecuados como agentes espesantes que puede ser acoplados al pH para un rango de pH inferior o igual a 6,5. Los copolímeros anfóliticos A) transformados en cuaternarios, que esencialmente no exhiben ningún grupo al que se le puedan añadir protones, son adecuados independientemente del valor de pH como agentes modificadores de la reología en un rango de pH de aproximadamente 2 a 10.

Los copolímeros anfóliticos A) acordes con la invención son adecuados en especial también como agentes modificadores de la reología para mezclas que contienen sal.

De modo ventajoso los copolímeros anfóliticos A) acordes con la invención actúan también como agentes modificadores de la reología con efecto de formación de película y/o de acondicionamiento. Con ello ellos son adecuados en especial para agentes cosméticos y dermatológicos, especialmente en el fijado del cabello como "espesantes que fijan" y en agentes para el cuidado del cabello como "espesantes que acondicionan".

Los copolímeros anfóliticos A) son adecuados tanto para la producción de mezclas acuosas de fase homogénea como también para la formulación de mezclas de fase heterogénea, que incluyen adicionalmente por lo menos un compuesto insoluble en agua (hidrófobo) líquido o sólido. Las "mezclas de fase homogénea" exhiben independientemente del número de sus componentes sólo una fase única. Las "mezclas de fase heterogénea" son sistemas dispersos de dos o varios componentes que no son mutuamente miscibles. Para ello se cuentan mezclas

ES 2 416 708 T3

- sólido/líquido, líquido/líquido y sólido/líquido/líquido, como dispersiones y emulsiones, por ejemplo formulaciones aceite en agua y agua en aceite, que exhiben por lo menos uno de los componentes de aceite o bien grasa descritos en detalle en lo que sigue y agua, como fases no miscibles. En principio los copolímeros A) pueden emplearse tanto en la fase acuosa como también en la fase oleosa. En general las mezclas de fase heterogénea líquido/líquido contienen los copolímeros A) esencialmente en la fase acuosa.
- Los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados además como agentes que ayudan a disolver compuestos esencialmente insolubles en agua. De allí que es otro objetivo de la invención el empleo de un copolímero anfófilo A), como se definió previamente, como agente para ayudar a disolver para la producción de formulaciones acuosas de principios activos y sustancias efectivas, que exhiben en agua a 25 °C y 1013 mbar una solubilidad por debajo de 10 g/l.
- Además se encontró que los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados de manera ventajosa como coloides protectores. De allí que otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero anfófilo A), como se definió previamente, como coloide protector en la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.
- Debido a las propiedades previamente mencionadas, los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados muy generalmente para la producción de mezclas de principios activos o sustancias efectivas, que contienen
- A) por lo menos un copolímero anfófilo, como se definió previamente,
 - B) por lo menos un principio activo o sustancia efectiva y
 - C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar diferente de A) y B).
- Los principios activos para los cosméticos, medicamentos, agentes de higiene, agentes para el tratamiento textil, etc., es decir sustancias que en general desarrollan un efecto ya a baja concentración, por ejemplo un efecto cosmético sobre la piel y/o cabello, un efecto farmacológico en un organismo, un efecto limpiador y/o desinfectante, una modificación de un material textil, por ejemplo un acabado libre de arrugas, así como las sustancias efectivas que imparten a los seres vivos o sustratos inanimados una determinada propiedad, por ejemplo pigmentos de color para maquillaje o colores en dispersión, son formulados y aplicados frecuentemente en forma de mezclas acuosas de principios activos o sustancias efectivas.
- Las mezclas de principios activos y sustancias efectivas contienen los componentes de polímero A) preferiblemente en una proporción de aproximadamente 0,001 a 50 % en peso, particularmente preferido 0,01 a 30 % en peso, en particular 0,1 a 20 % en peso, referido al peso total del agente.
- Los componentes B) y C) son elegidos según el ámbito deseado de uso de la mezcla. Aparte de los componentes típicos del ámbito de uso (por ejemplo determinados principios activos farmacéuticos) ellos son elegidos de entre soportes, excipientes, emulsificantes, surfactantes, conservantes, perfumes, agentes diferentes del componente A) como espesantes, polímeros, formadores de gel, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la luz, aportadores de consistencia, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, resinas, solventes, promotores de disolución, agentes de neutralización, estabilizantes, esterilizantes, propelentes, agentes de secado, enturbiantes, etc.
- Preferiblemente las mezclas exhiben un componente de soporte C) que es elegido de entre agua, componentes hidrófilos, componentes hidrófobos y mezclas de ellos.
- Son soportes hidrófilos adecuados C) por ejemplo alcoholes mono, di o polivalentes con preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.
- Los soportes hidrófobos adecuados C) son elegidos preferiblemente de entre
- i) aceites, grasas, ceras,
 - ii) ésteres, diferentes de iii), de ácidos monocarboxílicos C₆-C₃₀ con alcoholes mono, di o trivalentes,
 - iii) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,
 - iv) ácidos grasos,
 - v) alcoholes grasos,
 - vi) gases propelentes,
- y mezclas de ellos.

ES 2 416 708 T3

- 5 Son aceites de silicona C) adecuados por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de ellos. El peso molecular promedio aritmético de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) está preferiblemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol. Los siloxanos cíclicos preferidos exhiben anillos de 4 a 8 miembros. Los siloxanos cíclicos adecuados son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo la denominación Cyclomethicon.
- 10 Los componentes preferidos de aceite o bien de grasa C) son elegidos de entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales, aceite de castor, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendra, aceite de almendra de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, esperma de ballena, aceite de espermaceti, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos, como laurilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol, oleilalcohol, cetilalcohol; ácidos grasos, como ácido mirístico, esteárico, palmítico, oleico, linoleico, linoléico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos diferentes de ellos; ceras, como cera de abejas, cera carnauba, cera candillilla, esperma de ballena así como mezclas de los previamente mencionados componentes de grasa o bien aceite.
- 15 Los componentes de aceite o bien de grasa C) adecuados compatibles desde el punto de vista cosmético y farmacéutico son descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig, Heidelberg, pp. 319 - 355, sobre el cual se hace aquí referencia.
- 20 Las mezclas acordes con la invención pueden contener como principio activo, por ejemplo como principio activo B) cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como sustancia auxiliar C)) por lo menos un polímero que se diferencia de los copolímeros anfóteros A) acordes con la invención. Para ello se cuentan muy generalmente polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros.
- 25 Son ejemplos de polímeros aniónicos los polímeros homo y copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico o sus sales, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxycarboxílicos, poliésteres solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, poliuretanos, por ejemplo Luviset PUR® de la compañía BASF, y poliureas. Son polímeros particularmente adecuados copolímeros de t-butilacrilato, etilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® 100P), copolímeros de etilacrilato y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-tert.-butilacrilamida, etilacrilato, ácido acrílico (Ultrahold® 8, strong), copolímeros de vinilacetato, ácido crotonico y dado el caso otros vinilésteres (por ejemplo marcas Luviset®-Marken), copolímeros de anhídrido maleico que reaccionan dado el caso con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo con grupo funcional carboxi, t-butilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófobos, como por ejemplo alquilésteres C₄-C₃₀ del ácido (met)acrílico, alquilvinilésteres C₄-C₃₀, alquilvinilésteres C₄-C₃₀ y ácido hialurónico. Son ejemplos de polímeros aniónicos además copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, como están por ejemplo en el mercado bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, obtenibles por ejemplo bajo
- 30 la marca comercial Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son el terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato obtenibles bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF) y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio. Además son adecuados copolímeros de vinilpirrolidona/etilmetacrilato/ácido metacrílico como son distribuidos por la compañía Stepan bajo las denominaciones Stepanhold-Extra y -R1 y las marcas Carbofet® de la compañía BF Goodrich.
- 35
- 40 Son polímeros catiónicos adecuados por ejemplo polímeros catiónicos con la denominación Polyquaternium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviset Clear®, Luviquat Supreme®, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato transformado en cuaternario con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados
- 45 catiónicos de celulosa (Polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyquaternium-7) y quitosano. Son también adecuados polímeros catiónicos (transformados en cuaternarios) Merquat® (polímero a base de cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat® (polímeros cuaternarios que surgen por reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternario), polímeros JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos de base vegetal, por ejemplo polímeros de guar, como las marcas Jaguar® de la compañía Rhodia.
- 50 Son polímeros muy particularmente adecuados los polímeros neutros, como polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietileniminas y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de ácido poliasparagínico y derivados. Para ello se cuenta por ejemplo Luviflex® Swing (copolimerizado parcialmente saponificado de acetato de polivinilo y polietilenglicol, compañía BASF).
- 55 También son adecuados los polímeros u oligómeros no iónicos, solubles en agua o bien que pueden dispersarse en agua, como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol® Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, en particular con vinilésteres, como vinilacetato, por ejemplo Luviskol® VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, como se describen por ejemplo en la DE-A-43 33 238.
- 60 Son también polímeros adecuados los polímeros anfóteros o zwitteriónicos, como los copolímeros de octil acrilamida/metilmetacrilato/tert.-butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxiopropilmetacrilato obtenibles bajo la denominación Anfomer® (National Starch) así como polímeros zwitteriónicos, como se manifiestan por ejemplo en las inscripciones

ES 2 416 708 T3

alemanas de patentes DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Los copolimerizados de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/ácido acrílico- o bien -ácido metacrílico y sus sales alcalinas y de amonio son polímeros zwiteriónicos preferidos. Además son polímeros zwiteriónicos adecuados copolímeros de metacroleilbetaina/metacrilato, que son obtenibles en el comercio bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL),
5 y copolímeros de hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y ácido acrílico (Jordapon®).

Son polímeros adecuados también polímeros no iónicos, que contienen siloxano, solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, por ejemplo polietersiloxanos, como Tegopren® (compañía Goldschmidt) o Belsil® (compañía Wacker).

- 10 Como ya se explicó, los copolímeros A) son adecuados de manera ventajosa, para estabilizar en la fase acuosa principios activos y sustancias efectivas B) insolubles en agua (o bien sólo muy poco solubles en agua) y de allí hacer posible la producción de formulaciones acuosas de tales principios activos y sustancia efectivas. Ellos son adecuados también para la producción de formulaciones sólidas de estos principios activos y sustancias efectivas,
15 efectiva. Esto puede ocurrir también sólo hasta la aplicación de la mezcla sólida (por ejemplo en el tracto digestivo de un organismo, etc.).

- De allí que el "mejoramiento de la solubilidad" alcanzado con los polímeros A) empleados de acuerdo con la invención es ampliamente entendido en el marco de la presente invención. Para ello se cuenta por un lado la estabilización de sistemas heterogéneos, en los cuales el principio activo está presente como fase emulsificada o
20 bien dispersa (*disperse phase*) en un medio acuoso como fase continua. Para ello se cuenta además la estabilización de pasos de transición a solución homogénea, como soluciones coloidales, etc., hasta soluciones disperso-moleculares. Para ello se cuenta también un mejoramiento de la solubilidad en el sentido de una disolución, por la cual los materiales con mala solubilidad en agua o mala capacidad para dispersarse en agua se transforman en soluciones acuosas claras, altamente opalescentes. Entre ellos se cuenta finalmente también la capacidad para
25 la formación de las denominadas "soluciones sólidas".

En el marco de esta invención, una solubilidad baja (mala) significa una solubilidad del principio activo o bien sustancia efectiva en agua inferior a 10 g/l, en particular inferior a 1 g/l y especialmente inferior a 0,1 g/l a 25°C y 1013 mbar.

- 30 Las mezclas acuosas de principios activos, de principios activos o bien sustancia efectivas insolubles en agua, producidas empleando los copolímeros A) incluyen además de un medio acuoso como fase continua, por lo menos un principio activo y/o sustancia efectiva B) disuelto o disperso en la fase continua, el cual exhibe en agua a 25 °C/1013 mbar una solubilidad por debajo de 10 g/l, en particular por debajo de 1 g/l y especialmente por debajo de 0,1 g/l, así como por lo menos un copolímero anfófilo A).

- El principio activo está presente en la fase acuosa continua en forma dividida extremadamente fina. Esto puede ser atribuido por ejemplo a que el principio activo forma agregados en la fase acuosa con los polímeros A). Por regla general estos agregados exhiben un tamaño promedio de partícula inferior a 1 µm, frecuentemente inferior a 500 nm, en particular inferior a 400 nm, especialmente inferior a 300 nm. Según el tipo de polímero y el tipo de principio activo o bien sustancia efectiva así como dependiendo de las relaciones de concentración, los agregados pueden también ser tan pequeños que ellos ya no están presentes en forma de partículas discretas detectables sino en
40 forma disuelta (tamaño de partícula < 10 nm).

- Los tamaños de partícula determinados así son tamaños de partícula promedio ponderado, como puede ser determinado mediante dispersión dinámica de luz. Para esto son familiares los métodos para los expertos, por ejemplo de H. Wiese en D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, pp. 40 y siguientes y la literatura allí citada así como H. Auweter, D. Horn, J. *Colloid Interf. Sci.* 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, *Colloid Polim. Sci.* 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. *Chem. Phys.* 94 (1991) 6429.

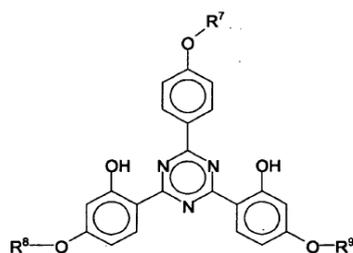
De modo ventajoso pueden emplearse los copolímeros A) como agentes que mejoran la solubilidad de sustancias que absorben UV difícilmente solubles o insolubles en agua.

En el marco de la presente invención, el concepto de sustancia que absorben UV incluye filtros UV-A, UV-B y/o de banda ancha.

- 50 De modo ventajoso los filtros de banda ancha, sustancias que filtran UV-A o UV-B son por ejemplo representantes de las siguientes clases de compuestos:

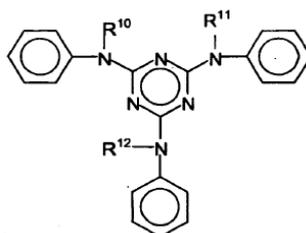
Derivados de bis-resorcilniltiazina con la siguiente estructura:

ES 2 416 708 T3

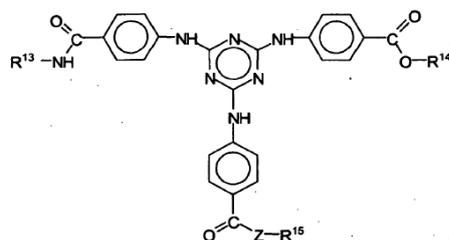


5 donde R^7 , R^8 y R^9 son elegidos independientemente uno de otro de entre el grupo de los grupos alquilo ramificados y no ramificados con 1 a 10 átomos de carbono o bien representan un átomo individual de hidrógeno. En particular se prefiere el 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (INCI: Aniso Triazin), la cual es obtenible bajo la denominación comercial Tinosorb® S de la CIBA-Chemikalien GmbH.

También otras sustancias que filtran UV, que exhiben la imagen estructural



10 son sustancias que filtran UV de manera ventajosa en el sentido de la presente invención, por ejemplo los derivados de s-triazina descritos en el escrito publicado en la patente europea EP 570 838 A1, cuya estructura química es reproducida mediante la fórmula genérica

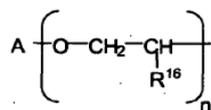


donde

R^{13} representa un radical alquilo C_1-C_{18} ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C_5-C_{12} , dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1-C_4 ,

15 Z representa un átomo de oxígeno o un grupo NH,

R^{14} significa un radical alquilo C_1-C_{18} ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C_5-C_{12} , dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1-C_4 , o un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un grupo de amonio o un grupo de la fórmula



20 en el cual

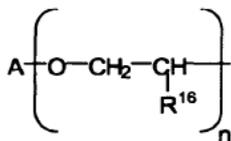
A representa un radical alquilo C_1-C_{18} ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C_5-C_{12} o arilo, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1-C_4 ,

R^{16} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n representa un número de 1 a 10,

ES 2 416 708 T3

R¹⁵ representa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄ cuando X representa el grupo NH, y significa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, o un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un grupo amonio o un grupo de la fórmula



5

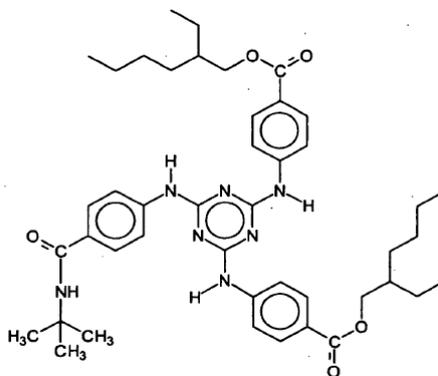
en la cual

A representa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o arilo, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄,

R¹⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

10 n representa un número de 1 a 10, cuando X representa un átomo de oxígeno.

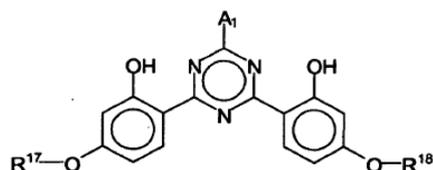
Además, en el sentido de la presente invención es una sustancia particularmente preferida que filtra UV, una s-triazina asimétrica sustituida, cuya estructura química es reproducida mediante la fórmula



15 la cual es denominada en lo que sigue también como dietilhexilbutamidotriazona (INCI: dietilhexilbutamidotriazona) y es obtenible bajo la denominación comercial UVASORB® HEB de Sigma 3V.

También es ventajosa en el sentido de la presente invención una s-triazina simétrica sustituida 2,4,6-tris-[anilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)]-1,3,5-triazina (INCI: Etilhexil triazona), la cual es distribuida por BASF Aktiengesellschaft bajo la denominación comercial UVINUL® T 150.

20 También en el escrito europeo de patente 775 698 se describen usos preferidos de derivados de bis-resorciniltriazina, cuya estructura química es reproducida mediante la fórmula genérica



donde R¹⁷ y R¹⁸ representan entre otros alquilo C₃-C₁₈ o alqueno C₂-C₁₈ y A₁ representa un radical aromático.

25 Además son ventajosos en el sentido de la presente invención la sal sódica de 2,4-bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hidroxi-propiloxi]-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-metoxietil-carboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-etil-carboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(1-metil-pirrol-2-il)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-tris(trimetilsiloxi-sililpropiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2"-metilpropeniloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina y la 2,4-bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptametilsiloxi-2"-metil-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

30

ES 2 416 708 T3

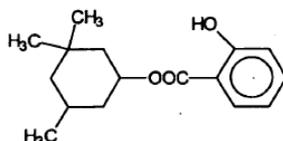
Son sustancias que filtran ventajosamente UV-B y/o banda ancha solubles en aceites por ejemplo:

derivados de 3-bencilidenalcanfor, preferiblemente 3-(4-metilbenciliden)alcanfor, 3-bencilidenalcanfor;

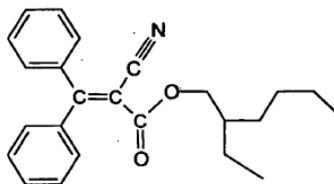
- 5 derivados de ácido 4-aminobenzoico, preferiblemente (2-etilhexil)éster del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, amiléster del ácido 4-(dimetilamino) benzoico, derivados de la benzofenona, preferiblemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (obtenible bajo la denominación comercial Uvinul® M40 de la compañía BASF), 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (obtenible bajo la denominación comercial Uvinul® D 50 de la compañía BASF).

- 10 En el sentido de la presente invención son sustancias líquidas que filtran de manera particularmente ventajosa UV a temperatura ambiente los homomentilsalicilatos, 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etilhexil-2-hidroxibenzoato y ésteres de ácido cinámico, preferiblemente (2-etilhexil)ésteres de ácido 4-metoxicinámico e isopentilésteres del ácido 4-metoxicinámico.

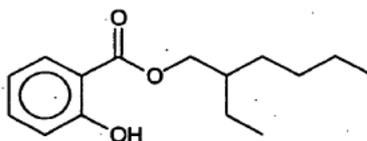
El homomentilsalicilato (INCI: Homosalate) se distingue por las siguientes estructura:



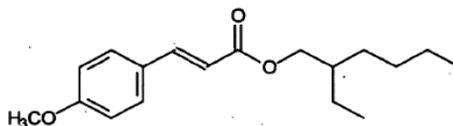
- 15 El 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato (INCI: Octocrileno) es obtenible de BASF bajo la denominación Uvinul® N 539T y se distingue por la siguiente estructura:



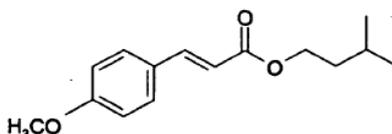
El 2-etilhexil-2-hidroxibenzoato (2-etilhexilsalicilato, octilsalicilato, INCI: etilhexil salicilato) es obtenible por ejemplo de Haarmann & Reimer bajo la denominación comercial Neo Heliopan® OS y se distingue por la siguiente estructura:



- 20 El (2-etilhexil)éster del ácido 4-metoxicinámico (2-etilhexil-4-metoxicinamato, INCI: etilhexil metoxicinamato) es obtenible por ejemplo de la compañía BASF bajo la denominación comercial Uvinul® MC 80 y se distingue por la siguiente estructura:

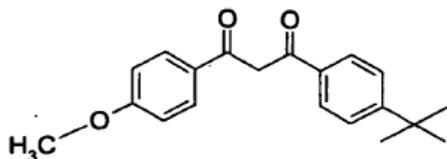


- 25 El isopentiléster de ácido 4-metoxicinámico (isopentil-4-metoxicinamato, INCI: Isoamil p-metoxicinamato) es obtenible por ejemplo de Haarmann & Reimer bajo la denominación comercial Neo Heliopan® E 1000 y se distingue por la siguiente estructura:

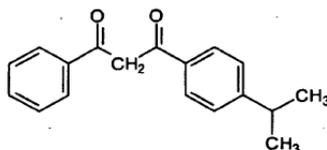


ES 2 416 708 T3

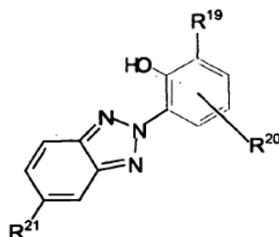
En el sentido de la presente invención, son derivados ventajosos de dibenzoilmetano, en particular el 4-(tert.-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano (CAS-Nr. 70356-09-1), el cual es vendido por BASF bajo la marca Uvinul® BMBM y por Merck bajo la denominación comercial Eusolex® 9020 y se distinguen por la siguiente estructura:



- 5 Otro derivado ventajoso de dibenzoilmetano es el 4-isopropil-dibenzoilmetano (CAS-Nr. 63250-25-9), el cual es vendido por Merck bajo el nombre Eusolex® 8020. El Eusolex 8020 se distingue por la siguiente estructura:



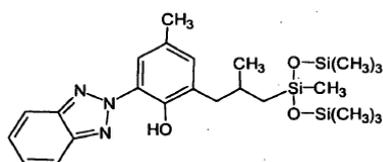
Los benzotriazoles se distinguen por la siguiente fórmula estructural:



- 10 donde

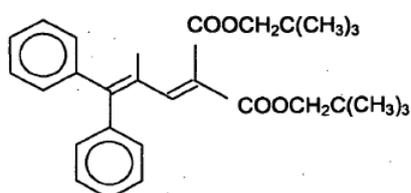
R¹⁹ y R²⁰ representan independientemente uno de otro radicales alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos (por ejemplo sustituidos con un radical fenilo) o no sustituidos con 1 a 18 átomos de carbono.

- 15 Además en el sentido de la presente invención, ventajosamente el benzotriazol es el 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propil]-fenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) con la denominación INCI drometrizol trisiloxano, el cual es vendido por la compañía Chimex bajo la marca Mexoril® XL y se caracteriza por la siguiente fórmula química estructural



- 20 En el sentido de la presente invención, son otros benzotriazoles ventajosos [2,4'-dihidroxi-3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2'-n-octoxi-5'-benzoi]difenilmetano, 2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)fenol], 2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], 2-(2'-hidroxi-5'-octilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-amilfenil)benzotriazol y 2-(2'-Hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol.

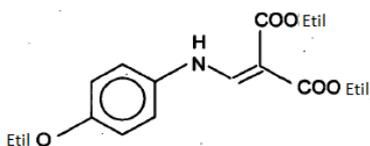
Otro filtro UV ventajoso en el sentido de la presente invención es el compuesto difenilbutadieno descrito en EP-A-0 916 335 de la siguiente fórmula.



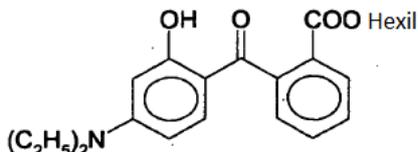
- 25

ES 2 416 708 T3

Otro filtro UV-A ventajoso en el sentido de la presente invención es el dietiléster del ácido 2-(4-etoxi-anilino)metileno)propanoicocarboxílico descrito en EP-A-0 895 776 de la siguiente fórmula.



- 5 Así mismo es ventajosa en el sentido de la presente invención una hidroxibenzofenona amino sustituida de la siguiente fórmula:



la cual es distribuida por la BASF Aktiengesellschaft como filtro UV-A bajo la denominación comercial UVINUL® A Plus.

- 10 Los copolimerizados A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados asimismo para el empleo en la modificación de las propiedades así como agentes que ayudan a la disolución en preparaciones farmacéuticas de todo tipo.

De allí que otro objetivo de la invención es un agente farmacéutico que contiene

- A) por lo menos un hiperpolímero ramificado que contienen nitrógeno, como se definió previamente,
- 15 B) por lo menos un principio activo farmacéuticamente aceptable y
- C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar farmacéuticamente aceptables diferentes de B).

- 20 En una conducción especial los agentes farmacéuticos contienen por lo menos un principio activo farmacéuticamente aceptable B), el cual exhibe en agua una solubilidad a 25 °C y 1013 mbar inferior a 10 g/l. Para ello los copolímeros A) sirven como agentes que ayudan a la disolución para el/los principio(s) activo(s) difícilmente soluble(s). La base de la formulación de los agentes farmacéuticos acordes con la invención contiene preferiblemente sustancias auxiliares farmacéuticamente aceptables. Son farmacéuticamente aceptables las sustancias auxiliares como sabemos, aplicables en el campo de la farmacia, la tecnología de alimentos y campos relacionados, en particular las sustancias auxiliares listadas en los respectivos libros de medicina (por ejemplo DAB, Ph. Eur., BP, NF) así como otras sustancias auxiliares cuyas propiedades no son un obstáculo para una aplicación fisiológica.
- 25

- Pueden ser sustancias auxiliares adecuadas: lubricantes, agentes humectantes, agentes emulsificantes y de suspensión, agentes conservantes, antioxidantes, sustancias anti-irritantes, formadores de quelato, estabilizadores de emulsión, formadores de película, formadores de gel, agentes para enmascarar el olor, resinas, hidrocoloides, solventes, promotores de disolución, agentes neutralizantes, acelerantes de permeación, pigmentos, compuestos de amonio cuaternario, agentes re-engrasantes y sobre-engrasantes, bases de pomadas, cremas o aceite, derivados de silicona, estabilizantes, esterilizantes, agentes propelentes, agentes de secado, agentes enturbiantes, agentes espesantes, ceras, plastificantes, aceite mineral blanco. Una modalidad relacionada con esto se basa en el conocimiento de los expertos, como se representan por ejemplo en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik y angrenzen de Gebiete, 4ª edición, editorial Aulendorf: ECV-Editio-Kantor, 1996.
- 30
- 35

- Para la producción de los agentes farmacéuticos acordes con la invención los principios activos pueden mezclarse o diluirse con una sustancia auxiliar adecuada (excipiente). Los excipientes pueden ser materiales sólidos, semisólidos o líquidos, que pueden servir como vehículo, soporte o medio para el principio activo. La adición por mezcla de otras sustancias auxiliares ocurre, en caso de desearse, de las maneras conocidas por los expertos. En particular son en ello soluciones acuosas o bien solubilizados para la aplicación oral o parenteral. Además los copolímeros que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados también para el uso en formas orales de administración, como tabletas, cápsulas, polvos, soluciones. Aquí ellos pueden proveer de una elevada biodisponibilidad a los productos farmacéuticos difícilmente solubles. En la aplicación parenteral pueden emplearse aparte de solubilizados,
- 40

ES 2 416 708 T3

también emulsiones por ejemplo emulsiones grasas. También para este propósito son adecuados los copolímeros A) acordes con la invención, para procesar un producto farmacéutico difícilmente soluble.

Las formulaciones farmacéuticas de los tipos arriba mencionados pueden ser obtenidas mediante procesamiento de los copolímeros A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención, con principios activos farmacéuticos según métodos corrientes y empleando principios activos nuevos y conocidos.

La aplicación acorde con la invención puede contener adicionalmente sustancias farmacéuticas auxiliares y/o agentes de dilución. Como sustancias auxiliares se citan en particular co-solventes, estabilizantes, agentes conservantes.

Los principios activos farmacéuticos empleados son sustancias solubles en agua o insolubles en agua o bien poco solubles en agua. Según DAB 9 (Libro Alemán de Productos Medicinales) la clasificación de la solubilidad de los principios activos farmacéuticos ocurre como sigue: poco soluble (soluble en 30 a 100 partes del solvente); difícilmente soluble (soluble en 100 a 1000 partes del solvente); prácticamente insoluble (soluble en más de 10000 partes de solvente). En ello los principios activos pueden venir de cualquier rango de indicación.

De los agentes farmacéuticos arriba mencionados, se prefieren particularmente aquellos en los cuales son formulaciones que pueden ser aplicadas por vía parenteral.

El contenido de copolímero A) en los agentes farmacéuticos está, dependiendo del principio activo, en el rango de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso, particularmente preferido 1 a 30 % en peso, referido al peso total del agente.

Para la producción de los agentes farmacéuticos acordes con la invención son adecuados en principio todos los principios activos farmacéuticos y pro-drogas. Para ello se cuentan benzodiazepinas, antihipertensivos, vitaminas, citostáticos -en particular Taxol, anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, antibióticos, antimicóticos, fungicidas, quimioterapéuticos, urológicos, inhibidores de agregación plaquetaria, sulfonamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunoglobulina, sueros, terapéuticos para la glándula tiroides, psicofármacos, agentes de Parkinson y otros antihiperquinéticos, oftálmicos, preparados para la neuropatía, reguladores del metabolismo del calcio, relajantes musculares, anestésicos, hipolipemiantes, terapéuticos para el hígado, agentes coronarios, cardíacos, inmunoterapéuticos, péptidos regulatorios y sus inhibidores, hipnóticos, sedantes, agentes ginecológicos, agentes anti-gota, fibrinolíticos, preparados enzimáticos y proteínas de transporte, inhibidores de enzimas, eméticos, agentes promotores de la circulación, diuréticos, agentes de diagnóstico, corticoides, colinérgicos, terapéuticos del conducto biliar, antiasmáticos, bronquiolíticos, bloqueadores de receptores beta, antagonistas del calcio, inhibidores ECA, agentes de arteriosclerosis, antiflogísticos, anticoagulantes, antihipotónicos, antihipoglicémicos, antihipertónicos, antifibrinolíticos, antiépilépticos, antiéméticos, antidotos, hipoglicemiantes, antiarrítmicos, antianémicos, antialérgicos, antihelmínticos, analgésicos, analépticos, antagonistas de aldosterona, agentes para la pérdida de peso. Ejemplos de los principios activos farmacéuticos adecuados son los principios activos mencionados en particular en los párrafos 0105 a 0131 de la US 2003/0157170.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al empleo de los copolímeros anfófilos A) como agentes para facilitar la disolución en sistemas disperso-moleculares. Las dispersiones sólidas, por consiguiente las fases homogéneas más finamente dispersas de dos o varios sólidos así como su caso particular de las denominadas "soluciones sólidas" (sistemas disperso-moleculares), así como su uso en la tecnología farmacéutica son conocidos en general (ver Chiou y Riegelmann, J. Pharm. Sci., 1971, 60, 1281 - 1300). Además, la presente invención se refiere también a soluciones sólidas que contienen al menos un copolímero A) que va a ser empleado de acuerdo con la invención.

La producción de soluciones sólidas puede ocurrir con ayuda de métodos de fusión o según métodos de disolución.

Como sustancias auxiliares poliméricas, es decir agentes para ayudar a la disolución para la producción de tales dispersiones sólidas o bien soluciones sólidas son adecuados los copolímeros acordes con la invención.

Según el método de fusión, pueden pesarse y mezclarse por ejemplo un principio activo B) y el copolímero A) en la relación deseada, por ejemplo en partes iguales. Para la mezcla es adecuado por ejemplo un mezclador por gravedad. El producto de la mezcla puede ser a continuación extrudido, por ejemplo en un extrusor de doble tornillo. El diámetro de la cuerda de producto fría así obtenida, consistente en una solución sólida del principio activo elegido en los copolímeros elegidos que van a ser empleados de acuerdo con la invención, depende del diámetro de la perforación del disco de huecos del extrusor. Mediante el corte de la cuerda fría de producto con ayuda de una cuchilla rotativa pueden obtenerse partículas cilíndricas, cuya altitud depende de la separación entre el disco perforado y la cuchilla. El diámetro promedio de las partículas cilíndricas es por regla general de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000 μm , la altura es por regla general aproximadamente 2000 a aproximadamente 5000 μm . Los extrudidos más grandes pueden ser desintegrados en una etapa siguiente.

De modo alternativo, también pueden producirse soluciones sólidas con el método de solución. Para esto comúnmente se disuelve el principio activo B) y el copolímero A) en un solvente adecuado. A continuación se vierte la solución comúnmente en una forma adecuada y se elimina el solvente, por ejemplo mediante secado. Las

ES 2 416 708 T3

condiciones de secado son elegidas ventajosamente dependiendo de las propiedades del principio activo (por ejemplo termolabilidad) y del solvente (por ejemplo punto de ebullición).

5 Considerando el comportamiento del material pueden desintegrarse los aglomerados o bien extrudidos que se forman, por ejemplo con un molino adecuado (por ejemplo molino de clavijas). Ventajosamente se desintegra la solución sólida hasta un tamaño promedio de partícula inferior a aproximadamente 2000 µm, preferiblemente inferior a aproximadamente 1000 µm y de modo particular preferiblemente inferior a aproximadamente 500 µm.

10 Ahora puede procesarse el material a granel que surge con sustancias auxiliares adecuadas hasta una mezcla para hacer tabletas o hasta un material para relleno de cápsulas. La formación de las tabletas es conducida ventajosamente de modo que se obtienen tabletas con una dureza mayor a 35 N, preferiblemente mayor a 60 N, particularmente preferido de aproximadamente 80 a aproximadamente 100 N.

Las formulaciones así obtenidas pueden ser recubiertas como las formulaciones convencionales, en caso de ser necesario, con materiales adecuados de cobertura para alcanzar la resistencia a los jugos gástricos, retardación, enmascarar los sabores, etc..

15 Aparte de la aplicación en la farmacia, los copolímeros A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados también en el campo de los alimentos, para la modificación de las propiedades reológicas y/o como agentes que ayuden a la disolución para nutrientes, sustancias auxiliares o aditivos difícilmente solubles en agua o insolubles en agua, como por ejemplo vitaminas liposolubles o carotenoides. Como ejemplos se mencionan bebidas coloreadas claras con carotenoides. De allí que son objetivo de la invención también preparaciones de la técnica de los alimentos, que contienen al menos un copolímero A) que va a ser empleado de acuerdo con la invención. En el marco de la presente invención se entiende por preparaciones alimenticias también suplementos alimenticios como por ejemplo preparaciones que contienen colorantes para alimentos y alimentos dietéticos. Además, los copolímeros A) mencionados son adecuados también para la modificación de las propiedades reológicas y/o como agentes que ayudan a la disolución de aditivos de forraje para la alimentación de animales.

25 Además los copolímeros anfólicos A) son adecuados para la producción de preparaciones acuosas de suplementos alimenticios como vitaminas y provitaminas solubles en agua como vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol como acetato de tocoferol y vitamina K.

30 Son ejemplos de sustancias efectivas, que pueden ser formulados como mezclas acuosas de principios activos acordes con la invención, colorantes: por ejemplo los colorantes descritos en DE-A 102 45 209 así como los compuestos denominados según el Color-Index como colorantes dispersos y como colorantes de solvente, los cuales son denominados también como colorantes en dispersión. Una compilación de colorantes en dispersión adecuados se encuentra por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 10, pp. 155-165 (ver también volumen 7, pp. 585 y siguientes - colorantes de antraquinona; vol. 8, pp. 244 y siguientes, colorantes azo; vol. 9, pp. 313 y siguientes - colorantes de quinofalona). Sobre estas posiciones de literatura y los compuestos allí mencionados se hacen aquí expresa referencia. De acuerdo con la invención, los colorantes de dispersión y colorantes de solvente incluyen las más diferentes categorías de colorantes con diferentes cromóforos, por ejemplo colorantes de antraquinona, colorantes monoazo y disazo, quinofalona, colorantes de metin y de azametin, colorantes de naftalimida, colorantes de naftoquinona y colorantes nitro. Son ejemplos de colorantes de dispersión adecuados acordes con la invención los colorantes de dispersión de la siguiente lista del Color-Index: C. I. amarillo disperso 1 - 228, C. I. naranja disperso 1 - 148, C. I. rojo disperso 1 - 349, C. I. violeta disperso 1 - 97, C. I. azul disperso 1 - 349, C. I. verde disperso 1 - 9, C. I. marrón disperso 1 - 21, C. I. negro disperso 1 - 36. Son ejemplos de colorantes de solvente adecuados de acuerdo con la invención los compuestos de la siguiente lista del Color-Index: C. I. amarillo solvente 2 - 191, C. I. naranja solvente 1 - 113, C. I. rojo solvente 1 - 248, C. I. violeta solvente 2 - 61, C. I. azul solvente 2 - 143, C. I. verde solvente 1 - 35, C. I. marrón solvente 1 - 63, C. I. negro solvente 3 - 50. Además son colorantes adecuados de acuerdo con la invención los derivados de naftaleno, del antraceno, del perileno, del terileno, del cuarterileno, así como colorantes de dicetopirrolpirrol, colorantes de perinona, colorantes de cumarina, colorantes de isoindolina e isoindolinona, colorantes de porfirina, colorantes de ftalocianina y naftalocianina.

50 Aparte de los componentes previamente mencionados, las mezclas de principios activos y de sustancias efectivas acordes con la invención pueden contener también sustancias convencionales superficialmente activas y otros aditivos. Entre las sustancias superficialmente activas se cuentan surfactantes, agentes auxiliares de dispersión y agentes humectantes. Entre los otros aditivos se cuentan en particular agentes espesantes, antiespumantes, agentes conservantes, agentes anticongelantes, agentes estabilizantes, etc.

En principio son adecuados los surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, donde se incluyen surfactantes poliméricos así como surfactantes con heteroátomos en el grupo hidrófobo.

55 A los surfactantes aniónicos pertenecen por ejemplo carboxilatos, en particular sales de metales alcalinos, alcalinotérreos y de amonio de ácidos grasos, por ejemplo estearato de potasio, que son denominados comúnmente como jabones; acilglutamatos; sarcosinatos, por ejemplo lauroilsarcosinato de sodio; tauratos; metilcelulosas; alquifosfatos, en particular ésteres de ácidos mono- y difosfórico; sulfatos, en particular sulfatos de alquilo y sulfatos de alquiléter; sulfonatos, otros sulfonatos de alquilo y alquilarilo, en particular sales de metales alcalino, alcalino

ES 2 416 708 T3

- térreos y de amonio de ácidos arilsulfónicos así como ácidos arilsulfónicos sustituidos con alquilo, ácidos alquilbencenosulfónicos, como por ejemplo ácido ligninosulfónico y ácido fenolsulfónico, ácidos naftaleno y dibutilnaftalenosulfónicos, o dodecilbencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, alquilmetilestersulfonatos, producto de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de ellos con formaldehído, productos de condensación de
- 5 ácidos naftalenosulfónicos, ácido fenolsulfónico y/o fenolsulfónico con formaldehído o con formaldehído y urea, sulfonatos de mono o dialquilsuccinato; así como hidrolizados de proteína de huevo y licor gastado de lignina-sulfito. Los ácidos sulfónicos previamente mencionados son empleados ventajosamente en forma de sus sales neutras o dado el caso básicas.
- 10 A los surfactantes catiónicos pertenecen por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, en particular halogenuros y sulfatos de alquilo de alquiltrimetilamonio y dialquildimetilamonio así como derivados de piridina y de imidazolina, en particular halogenuros de alquilpiridinio.
- A los surfactantes no iónicos pertenecen por ejemplo:
- polioxietilénesteres de alcoholes grasos, por ejemplo acetato de laurilalcoholpolioxietiléneter,
 - alquil-polioxietilen- y -polioxipropiléneter, por ejemplo de iso-tridecicalcohol y polioxietiléneter de alcoholes grasos,
 - 15 - alquilarilalcohol-polioxietiléneter, por ejemplo octilfenol-polioxietiléneter,
 - grasas y/o aceites animales y/o vegetales alcoxlados, por ejemplo etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa de sebo,
 - glicerínesteres, como por ejemplo glicerínmonoestearato,
 - 20 - alcoxlados de alcoholes grasos y oxoalcoholalcoxlados, en particular del tipo $RO-(R_{18}O)_r(R_{19}O)_sR_{20}$ con R_{18} y R_{19} independientemente uno de otro = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 y $R_{20} = H$, o alquilo C_1-C_{12} , $R =$ alquilo C_3-C_{30} o alqueno C_6-C_{30} , r y s independientemente uno de otro 0 a 50, donde ambos no pueden representar 0, como iso-tridecicalcohol y oleilalcoholpolioxietiléneter,
 - alquilfenolalcoxlados, como por ejemplo iso-octil-, octil- o nonilfenol etoxilados, tributilfenolpolioxietiléneter,
 - alcoxlados de aminas grasas, alcoxlados de amida grasa y de dietanolamida grasa, en particular sus etoxilatos,
 - 25 -surfactantes de azúcar, ésteres de sorbitol, como por ejemplo ésteres de ácidos grasos de sorbitan (sorbitanmonooleato, sorbitantriestearato), ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitan, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas,
 - alquilmetilsulfóxidos,
 - alquildimetilfosfinóxidos, como por ejemplo tetradecildimetilfosfinóxido.
- 30 A los surfactantes anfóteros pertenecen por ejemplo sulfobetaína, carboxibetaína y alquildimetilaminóxidos, por ejemplo óxido de tetradecildimetilamina.
- Otros surfactantes que deberían ser mencionados aquí como ejemplo son los surfactantes de perfluoro, surfactante de silicona, fosfolípidos, como por ejemplo lecitina o lecitina modificada químicamente, surfactante de aminoácidos, por ejemplo N-lauroilglutamato.
- 35 En tanto no se especifique, las cadenas de alquilo de los surfactantes arriba listados son radicales lineales o ramificadas con comúnmente 8 a 20 átomos de carbono.
- En una forma de operar, las mezclas acuosas de principios activos acordes con la invención contienen no más de 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso y en particular no más de 3 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 %
- 40 en peso o 0,1 a 3 % en peso de sustancias convencionales superficialmente activas, referido en cada caso a la cantidad total de principio activo y mezcla de polímero. Las sustancias convencionales superficialmente activas representan entonces preferiblemente no más de 5 % en peso y en particular no más de 3 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso o 0,1 a 3 % en peso, referido al peso total de la mezcla.
- Sin embargo, dependiendo de la aplicación puede ser ventajoso cuando las mezclas de principios activos acordes con la invención son formuladas con sustancias superficialmente activas. Entonces la proporción de sustancias
- 45 convencionales superficialmente activas está en el rango de 0,5 a 30 % en peso, en particular en el rango de 1 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de principio activo y mezclas de polímero, o bien en el rango de 0,2 a 20 % en peso y en particular en el rango de 0,5 a 15 % en peso, referida al peso total de la mezcla formulada.

ES 2 416 708 T3

- También cuando es una ventaja de las mezclas acordes con la invención su bajo contenido de sustancias orgánicas volátiles, puede ser deseable para algunas aplicaciones añadir a las mezclas acordes con la invención solventes orgánicos, grasas y aceites, preferiblemente aquellos solventes grasos o aceites que son amigables con el medio ambiente o biocompatibles, por ejemplo los previamente mencionados solventes, aceites o grasas miscibles en agua o que son miscibles con agua de manera no limitada o solo poco limitada, por ejemplo:
- 5
 - aceites de parafina, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xiloles, Solvesso 100, 150 o 200, y similares,
 - fenoles y alquilfenoles, por ejemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.
 - cetonas con más de 4 átomos de C como ciclohexanona, isoforona, isoferona, acetofenona, acetonaftona,
 - 10
 - alcoholes con más de 4 átomos de C como lanolinalcohol, cetilalcohol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isooctadecanol, isopropilalcohol, oleilalcohol, bencilalcohol acetilados,
 - ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo dialquilésteres de ácido adípico como bis(2-etilhexil)éster de ácido adípico, dialquilésteres de ácido ftálico como bis(2-etilhexil)éster de ácido ftálico, alquilésteres de ácido acético (también grupos alquilo ramificados) como acetato de etilo y etiléster de ácido acetoacético, estearatos como butilestearato, glicerínmonoestearato, citratos como acetiltributilcitrato, además cetiloctanoato, metiloleato, metil-p-hidroxibenzoato, metiltetradecanoato, propil-p-hidroxibenzoato, metilbenzoato, ésteres de ácido láctico como isopropilactato, butilactato y 2-etilhexilactato,
 - 15
 - aceites vegetales como aceite de palma, aceite de colza, aceite de ricino y derivados de ellos como por ejemplo aceite de coco oxidado, aceite de hígado de bacalao, aceite de germen de maíz, aceite de soja, aceite de semillas de lino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de semillas de sésamo, aceite de toronja, aceite de basilico, aceite de albaricoque, aceite de jengibre, aceite de geranios, aceite de naranja, aceite de romero, aceite de macadamia, aceite de cebolla, aceite de mandarina, aceite de pino, aceite de girasol,
 - aceites vegetales hidrogenados, aceite de palma hidrogenado, aceite de colza hidrogenado, aceite de soja hidrogenado,
 - 20
 - aceites animales como aceite de grasa de cerdo, aceite de pescado,
 - dialquilamidas de ácidos grasos de cadena media a cadena larga por ejemplo Halicomide así como
 - ésteres de aceites vegetales como metiléster de aceite de colza.
- Los copolímeros A) pueden ser empleados conjuntamente como espesantes convencionales.
- 30 Los espesantes adecuados son compuestos que confieren a la formulación un comportamiento de fluidez pseudoplástico, es decir elevada viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí son de mencionar por ejemplo polisacáridos o bien minerales orgánicos en capas como Xanthan Gum® (Kelzan® de la compañía Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) o Veegum® (compañía R. T. Vanderbilt) o Attaclay® (compañía Engelhardt), donde se emplea preferiblemente Xanthan-Gum®.
 - 35 Como agentes antiespumantes adecuados para las dispersiones acordes con la invención entran en consideración por ejemplo emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon® SRE, compañía Wacker o Rhodorsil® de la compañía Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos orgánicos fluorados y sus mezclas.
- Pueden añadirse bactericidas para estabilizar las mezclas acordes con la invención contra el ataque de microorganismos. Son bactericidas adecuados por ejemplo Proxel® de la compañía ICI o Acticide® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas.
- 40 Son anticongelantes adecuados polioles orgánicos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Estos son empleados comúnmente en cantidades no superiores a 10 % en peso, referidas al peso total de la mezcla de principio activo, para no superar el contenido deseado de compuestos volátiles En una forma de operar de la invención, la proporción de compuestos orgánicos volátiles diferentes de estos es preferiblemente no superior a 1 % en peso, en particular no superior a 1000 ppm.
 - 45 Dado el caso, las mezclas de principios activos acordes con la invención pueden contener para la regulación del valor de pH, de 1 a 5 % en peso de tampón referido a la cantidad total de la formulación producida, donde se ajustan la cantidad y tipo de tampón empleado según las propiedades químicas del principio activo o bien de los principios activos. Son ejemplos de tampones las sales alcalinas de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles como por ejemplo ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.
 - 50

ES 2 416 708 T3

En una forma particularmente preferida de operar, los copolímeros acordes con la invención son empleados como componentes en un agente cosmético. Como se describió previamente, en ello ellos pueden servir para la modificación de las propiedades reológicas de un agente cosmético a base de un medio acuoso. Además ellos pueden servir como agentes para ayudar a la disolución de agentes cosméticos, que contienen por lo menos un principio activo o sustancia efectiva cosméticamente aceptable, que en agua a 25 °C y 1013 mbar exhibe una solubilidad por debajo de 10 g/l. Independientemente de ello, los copolímeros A) acordes con la invención disponen también de buenas propiedades de formación de película y pueden ser empleados como tales también como principios activos cosméticos.

Otro objetivo de la invención es un agente cosmético o farmacéutico que contiene

10 α) por lo menos un copolímero anfófilo A), como se definió previamente, y

 β) por lo menos un soporte cosméticamente o farmacéuticamente aceptable.

Preferiblemente el componente β) es elegido de entre

i) agua,

ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C₂-C₄, en particular etanol,

15 iii) aceites, grasas, ceras,

iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos C₆-C₃₀ con alcoholes mono, di o trivalentes diferentes de iii),

v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,

vi) ácidos grasos,

vii) alcoholes grasos,

20 viii) gases propelentes,

y mezclas de ellos.

Son componentes β) hidrófobos e hidrófilos adecuados los previamente mencionados.

En Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig, Heidelberg, pp. 319 - 355, se describen componentes grasos o bien oleosos β) cosméticamente compatibles especialmente adecuados, a lo cual se hace aquí referencia.

Los soportes hidrófilos β) preferidos son elegidos de entre agua, alcoholes mono, di o polivalentes con preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, iso-propanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

30 Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden ser cosméticos para la piel, cosméticos para el cabello, agentes dermatológicos, agentes para la higiene o agentes farmacéuticos.

Debido a sus propiedades para formar películas y como espesantes, los copolímeros A) previamente descritos son adecuados en particular como aditivos para los cosméticos del cabello y de la piel. En especial ellos son adecuados para las formulaciones de geles.

35 Preferiblemente los agentes acordes con la invención están presentes en forma de un gel, espuma, atomizado, una pomada, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse pueden emplearse también liposomas o microesferas.

40 Los agentes cosméticamente activos acordes con la invención pueden contener adicionalmente principios activos y sustancias efectivas así como sustancias auxiliares cosmética y/o dermatológicamente activas. En principio son adecuados los principios activos y sustancias efectivas B) así como sustancias auxiliares C) previamente mencionados. En una forma especial de operar, los agentes cosméticos acordes con la invención contienen por lo menos un principio activo o sustancia efectiva insoluble en agua o sólo poco soluble en agua.

45 Preferiblemente los agentes cosméticos acordes con la invención contienen por lo menos un copolímero A) como se definió previamente, por lo menos un soporte β) como se definió previamente y por lo menos un componente diferente de ellos, el cual es elegido preferiblemente de entre principios activos, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, aceites esenciales, espesantes adicionales, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros injertos, polímeros que contienen silicona solubles en agua o que pueden ser

ES 2 416 708 T3

dispersados, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, agentes para matizar el color, agentes bronceadores, colorantes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, agentes de re-engrasado, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes cosméticamente activos.

- 5 Adicionalmente a los copolímeros A) son agentes espesantes convencionales adecuados en tales formulaciones los ácidos poliacrílicos entrelazados y sus derivados, polisacáridos y sus derivados, como goma xantán, agar-agar, alginatos o tilosas, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa o hidroxicarboximetilcelulosa; alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, polivinilalcoholes y polivinilpirrolidona.

- 10 Son principios activos cosmética y/o dermatológicamente activos adecuados por ejemplo agentes para la pigmentación de la piel y el cabello, agentes bronceadores, blanqueadores, sustancias que endurecen la queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos para filtrar la luz, principios activos repelentes, sustancias con efecto hiperemisor, sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico, principios activos antiescamas, antiflogísticos, sustancias con efecto queratinizante, principios activos con actividad antioxidante o bien receptores de radicales, sustancias para humectar la piel o mantener la humedad de la piel, principios activos engrasantes,
- 15 principios activos desodorantes, principios activos sebotáticos, extractos vegetales, principios activos antieritematosos o antialérgicos y mezclas de ellos.

- 20 Son principios activos adecuados artificiales que broncean la piel, que broncean la piel sin radiación natural o artificial con rayos UV, por ejemplo dihidroxiacetona, aloxano y extractos de corteza de nuez. Las sustancias adecuadas que endurecen la queratina son por regla general principios activos, como se emplean también en antitranspirantes, como se emplean por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxiclورو de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se emplean principios activos antimicrobianos para destruir los microorganismos o bien para inhibir su crecimiento y con ello sirven tanto como agentes conservantes como también como sustancias con efecto desodorante que inhiben la aparición o la intensidad del color corporal. Para ello se cuentan por ejemplo agentes conservantes comunes, conocidos por los expertos como ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, urea, formaldehído,
- 25 ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Tales sustancias con efecto desodorante son por ejemplo ricinoleato de zinc, triclosan, alquilolamidas del ácido undecilénico, trietilésteres de ácido cítrico, clorhexidina etc. Son principios activos adecuados que filtran la luz las sustancias que absorben los rayos UV en el rango UV-B- y/o UV-A. Son filtros UV adecuados los previamente mencionados. Además son adecuados los ésteres del ácido p-aminobenzoico, ésteres del ácido cinámico, benzofenona, derivados del alcanfor así como pigmentos que detienen los rayos UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc. Son principios activos repelentes adecuados los compuestos que están en capacidad de apartar o ahuyentar de los seres humanos determinados animales, en particular insectos. A ellos pertenecen por ejemplo 2-etil-1,3-hexanodiol, N,N-dietyl-m-toluamida etc. Son sustancias adecuadas con efecto hiperemisor, que estimulan la circulación sanguínea en la piel, por ejemplo aceites esenciales,
- 30 como pino carrasco, lavanda, romero, enebrina, extracto de castaño de Indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Son principios activos adecuados con efecto queratolítico y queratoplástico por ejemplo ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Son principios activos antiescama adecuados por ejemplo azufre, monooleato de azufre-polietilenglicolsorbitano, polietoxilato de azufre-ricinol, pirition de zinc, pirition de aluminio, etc. Son antiflogísticos adecuados, que contrarrestan la irritación de la piel por ejemplo alantoina, bisabolol, dragosantol,
- 35 extracto de manzanilla, pantenol, etc.

- 40 Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden contener como principios activos cosméticos y/o farmacéuticos (y también dado el caso como sustancias auxiliares) por lo menos un polímero cosmética o farmacéuticamente aceptable, que se diferencia de los copolímeros A) acordes con la invención. Entre ellos se cuentan muy generalmente polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros. Aquí se hace completa referencia
- 45 sobre los polímeros previamente mencionados.

Según una forma preferida de operar, el agente acorde con la invención es un agente para la limpieza de la piel.

- 50 Los agentes preferidos para la limpieza de la piel son jabones de consistencia líquida a gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones para la protección de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas para lavado, preparados líquidos para lavar, ducha y baño, como soluciones para el lavado, baños para ducha y geles para ducha, baños espumosos, baños de aceite y preparados para burbujeo, espuma de afeitado, lociones para la afeitada y cremas para la afeitada.

Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son agentes cosméticos para el cuidado y la protección de la piel, agentes para el cuidado de las uñas o preparaciones para los cosméticos decorativos.

- 55 Son agentes cosméticos para la piel adecuados por ejemplo lociones para la cara, mascarillas para la cara, desodorantes y otras lociones cosméticas. Los agentes para el empleo en los cosméticos decorativos incluyen por ejemplo lápices correctores, colorantes para teatro, máscaras y sombras para ojos, lápices labiales, delineadores para ojos, lápices para ojos, coloretes, polvos de tocador y lápices para las cejas.

ES 2 416 708 T3

Además pueden emplearse los copolímeros A) en bandas para la nariz para la limpieza de poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes para la depilación, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como en el cuidado de bebés.

5 Los agentes para el cuidado de la piel acordes con la invención son en particular cremas para la piel agua en aceite o aceite en agua, cremas para el día y la noche, cremas para los ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas humectante, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

10 Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos a base de los copolímeros A) descritos previamente muestran efectos ventajosos. Los polímeros pueden contribuir entre otros a la humectación y acondicionamiento de la piel y el mejoramiento de la sensación de la piel. Mediante la adición de los polímeros acordes con la invención pueden alcanzarse en determinadas formulaciones un mejoramiento sustancial de la tolerancia de la piel.

Los agentes cosméticos para la piel dermatológicos contienen preferiblemente por lo menos un copolímero A) en una proporción de aproximadamente 0,001 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 20 % en peso, de modo muy particularmente preferido 0,1 a 12 % en peso, referido al peso total del agente.

15 De modo particular los agentes protectores contra la luz a base de los copolímeros A) poseen la propiedad de elevar el tiempo de residencia de los ingredientes que absorben UV en comparación con los agentes auxiliares corrientes como polivinilpirrolidona.

20 Dependiendo del campo de aplicación los agentes acordes con la invención pueden ser aplicados en una forma adecuada para el cuidado de la piel, como por ejemplo como crema, espuma, gel, lápiz, aireados, leche, atomizado (atomizado con bomba o atomizado que contiene agente propelente) o loción.

25 Las preparaciones cosméticas para la piel pueden contener, además de los copolímeros A) y soportes adecuados, aún otros principios activos y sustancias auxiliares comunes en los cosméticos para la piel, como se describió previamente. Entre ellos se cuentan preferiblemente emulsificantes, agentes conservantes, aceite esencial, principios activos cosméticos como fitantriol, vitaminas A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, agentes bronceadores, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, sales, espesantes, formadores de gel, aportadores de consistencia, silicona, agentes humectantes, re-engrasantes y otros aditivos comunes.

30 Los componentes oleosos y grasos de los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos son los aceites minerales y sintéticos mencionados previamente, como por ejemplo parafina, aceites de silicona e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites animales y vegetales, como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos C₆-C₃₀, ésteres de cera, como por ejemplo aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y lanolina acetilada así como mezclas de ellos.

35 Pueden mezclarse los polímeros acordes con la invención también con polímeros corrientes, como se describió previamente, en caso de que debieran ajustarse propiedades especiales.

40 Para el ajuste de determinadas propiedades como por ejemplo mejoramiento de la sensación al tacto, el comportamiento del esparcimiento, la resistencia al agua y/o la unión con principios activos y sustancias auxiliares, como pigmentos, las preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son compuestos de silicona adecuados por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona.

La producción de preparaciones cosméticas o dermatológicas ocurre según métodos conocidos por los expertos.

45 Preferiblemente los agentes cosméticos y dermatológicos están presentes en forma de emulsiones, en particular en forma de emulsiones agua en aceite (W/O) o emulsiones aceite en agua (O/W). También es posible elegir otras clases de formulaciones, por ejemplo hidrodispersiones, geles, aceites, oleogeles, emulsiones múltiples, por ejemplo en forma de emulsiones W/O/W o O/W/O, pomadas anhidras o bien bases para pomadas, etc.

50 La producción de emulsiones ocurre según métodos conocidos. Las emulsiones contienen, aparte de por lo menos un copolímero A), por regla general componentes comunes como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos y en particular triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y derivados de ella, aceites o ceras naturales y sintéticos y emulsificantes en presencia de agua. La elección de la adición específica al tipo de emulsión y la producción de emulsiones adecuadas son descritas por ejemplo en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 2ª edición, 1989, tercera parte, de la que se hace aquí referencia expresa.

55 Una emulsión adecuada, por ejemplo para una crema para la piel etc., contiene en general una fase acuosa, que es emulsificada en una fase oleosa o grasa por medio de un sistema emulsificante adecuado. Para la provisión de la fase acuosa puede emplearse un copolímero A).

ES 2 416 708 T3

- Son componentes grasos preferidos que pueden estar presentes en la fase grasa de la emulsión: aceites de hidrocarburos, como aceites de parafina, aceite de purcellin, perhidroescualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como aceite de almendra dulce, aceite de aguacate, aceite de calofilo, lanolina y derivados de ellos, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite carité, aceite de Hoplostethus; aceites minerales, cuyo comienzo de destilación bajo presión atmosférica está en aproximadamente 250 °C y cuyo punto final de destilación está en 410 °C, como por ejemplo aceite de vaselina; ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados, como alquilmiristatos, por ejemplo i-propil-, butil- o cetilmiristato, hexadecilestearato, etil- o i-propilpalmitato, triglicéridos de ácidos octanoico o decanoico y cetilricinoleato.
- 5
- La fase grasa puede contener también aceites de silicona, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero silicona-glicol, ácidos grasos y alcoholes grasos solubles en otros aceites
- 10
- Aparte de los copolímeros A), pueden emplearse también ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, Mg y Al.
- Además, puede estar presente una emulsión acorde con la invención como emulsión O/W. Tal emulsión contiene comúnmente una fase oleosa, emulsificantes que estabilizan la fase oleosa en la fase acuosa, y una fase acuosa que comúnmente espesa. Como emulsificantes entran en consideración preferiblemente emulsificantes O/W, como ésteres de poliglicerina, ésteres de sorbitan o glicéridos parcialmente esterificados.
- 15
- Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son un gel para ducha, una formulación de champú o una preparación para baño.
- Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son un gel para ducha, una formulación de champú o una preparación para baño.
- 20
- Tales formulaciones contienen por lo menos un copolímero A) así como comúnmente surfactantes aniónicos como surfactantes de base y surfactantes anfóteros y/o no iónicos como co-surfactantes. Otros principios activos y/o sustancias auxiliares adecuados son elegidos en general de entre lípidos, aceites esenciales, colorantes, ácidos orgánicos, agentes conservantes y antioxidantes así como agentes espesantes/formadores de gel, agentes acondicionadores de la piel y agentes humectantes.
- 25
- Estas formulaciones contienen preferiblemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, particularmente preferido 8 a 30 % en peso de surfactante, referido al peso total de la formulación.
- En las preparaciones para lavado, ducha y baño pueden emplearse todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos empleados comúnmente en los agentes para la limpieza corporal.
- 30
- Son surfactantes aniónicos adecuados por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo de sodio, potasio, manganeso, calcio así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir en la molécula entre 1 y 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno.
- 35
- Para ello se cuentan por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, laurilétersulfato de sodio, laurilétersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecibencenosulfonato de sodio, trietanolaminadodecibencenosulfonato.
- Son surfactantes anfóteros adecuados por ejemplo alquilbetainas, alquilamidopropilbetainas, alquilsulfobetaina, alquiliglicinatos, alquilcarboxiliglicinatos, alquilanoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.
- 40
- Por ejemplo puede emplearse cocodimetilsulfopropilbetaina, laurilbetaina, cocamidopropilbetaina o cocanfopropionato de sodio.
- Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquilo, que pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo es de aproximadamente 6 a 60 moles por un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, amidas grasas etoxiladas, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.
- 45
- Además, las preparaciones para lavado, ducha y baño pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.
- Además las formulaciones de gel para ducha/formulaciones de champú pueden contener espesantes, como por ejemplo sal de Koch, PEG-55, oleato de propilenglicol, dioleato de PEG-120-metilglucosa y otros, así como agentes conservantes, otros principios activos y sustancias auxiliares y agua.
- 50
- Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son agentes para el tratamiento del cabello.

ES 2 416 708 T3

Los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos un copolímero A) en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total del agente.

- 5 Preferiblemente los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención están presentes en forma de un fijador en espuma, espumas para el cabello, geles para el cabello, champú, atomizados para el cabello, espumas para el cabello, fluidos para las puntas, agentes de igualación para ondas duraderas o "tratamientos de aceite caliente". Dependiendo del campo de empleo, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden ser aplicadas como atomizado (atomizado en aerosol), espuma (espuma en aerosol), gel, atomizado en gel, crema, loción o cera.
- 10 En ello, los atomizados para el cabello incluyen tanto atomizados en aerosol como también atomizados por bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello incluyen tanto espumas en aerosol como también espumas por bomba sin gas propelente. Los atomizados para el cabello y espumas para el cabello incluyen preferiblemente de modo predominante o exclusivamente componentes solubles en agua o que pueden dispersarse en agua. Si los compuestos empleados en los atomizados para el cabello y espumas para el cabello acordes con la invención pueden dispersarse en agua, ellos pueden estar para la aplicación en forma de microdispersiones acuosas con
- 15 diámetros de partícula de comúnmente 1 a 350 nm, preferiblemente 1 a 250 nm. El contenido de materia seca de estas preparaciones está en ello comúnmente en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Por regla general estas microdispersiones no requieren ningún emulsificante o surfactante para su estabilización.

En una forma preferida de operar, las formulaciones cosméticas para el cabello acordes con la invención contienen

- a) 0,05 a 20 % en peso de por lo menos un copolímero A),
- 20 b) 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,
- c) 0 a 50 % en peso de por lo menos un gas propelente,
- d) 0 a 5 % en peso de por lo menos un emulsificante,
- e) 0 a 3 % en peso de por lo menos un espesantes, así como
- f) hasta 25 % en peso de otros componentes.
- 25 Se entiende por alcohol todos los alcoholes comunes en los cosméticos, por ejemplo etanol, isopropanol, n-propanol.

- Se entienden por otros componentes de los aditivos comunes en los cosméticos, por ejemplo propelentes, antiespumantes, compuestos superficialmente activos, es decir surfactantes, emulsificantes, formadores de espuma, y agentes que ayudan a la disolución. Los compuestos superficialmente activos empleados pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o neutros. Además, otros componentes comunes pueden ser por ejemplo agentes
- 30 conservantes, aceites esenciales, enturbiantes, principios activos, filtros UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de proteína de huevo, ácidos alfa- y beta-hidroxycarboxílicos, estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, sales, agentes humectantes, re-engrasantes, formadores de complejos y otros aditivos comunes.

- 35 Además entre éstos se cuentan todos los polímeros acondicionadores que dan estilo en los cosméticos, que pueden ser empleados en combinación con los polimerizados acordes con la invención, en caso de que debieran ajustarse propiedades muy especiales.

- Como polímeros convencionales para los cosméticos del cabello son adecuados por ejemplo los polímeros catiónicos, aniónicos, neutros, no iónicos y anfóteros previamente mencionados, sobre los cuales se hace referencia
- 40 aquí.

Para el ajuste de determinadas propiedades, las preparaciones pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son compuestos de silicona adecuados por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona o copoliosoles de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA).

- 45 Los polimerizados acordes con la invención son adecuados en particular como agentes fijadores en preparaciones para dar estilo al cabello, en particular espumas para el cabello.

Como emulsificantes pueden emplearse todos los emulsificantes empleados comúnmente en espumas para el cabello. Los emulsificantes adecuados pueden ser no iónicos, catiónicos o bien aniónicos o anfóteros.

- 50 Son ejemplos de emulsificantes no iónicos (nomenclatura INCI) los lauretes, por ejemplo Laureth-4; cetetes, por ejemplo Ceteth-1, polietilenglicolcetiléter; cetearetes, por ejemplo Ceteareth-25, glicéridos de poliglicol y ácidos grasos, lecitina hidroxilada, lactilésteres de ácidos grasos, alquilpoliglicósidos.

ES 2 416 708 T3

Son ejemplos de emulsificantes catiónicos cetildimetil-2-hidroxiethylamonio-dihidrogenofosfato, cloruro de cetiltrimonio, bromuro de cetiltrimonio, metilsulfato de cocotrimonio, Quaternium-1 a x (INCI).

- 5 Los emulsificantes aniónicos pueden ser elegidos por ejemplo de entre el grupo de los alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, aciltauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir en la molécula 1 a 10 unidades de óxido de etileno y óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno.
- 10 Una preparación adecuada acorde con la invención para geles que dan estilo puede estar compuesta por ejemplo como sigue:
- a) 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un copolímero A),
 - b) 0 a 5 % en peso de por lo menos un polímero fijador para el cabello cosméticamente aceptable, soluble en agua o que puede ser dispersado en agua, diferente de A),
 - 15 c) 80 a 99,85 % en peso de agua y/o alcohol,
 - d) 0 a 1 % en peso de un formador de gel diferente de A),
 - e) 0 a 20 % en peso de otros componentes.

20 Como formadores de gel adicionales pueden emplearse todos los formadores de gel comunes en los cosméticos. Entre éstos se cuentan ácidos poliacrílicos débilmente entrelazados, por ejemplo Carbomer (INCI), derivados de celulosa, por ejemplo hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, celulosas modificadas catiónicamente, polisacáridos, por ejemplo goma Xantan, triglicéridos caprílicos/caprínicos, copolímeros de acrilato de sodio, Poliquaternium-32 (y) Paraffinum Liquidum (INCI), copolímeros de acrilato de sodio (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimonio/acrilamida, copolímeros de Steareth-10 aliléter acrilato, Poliquaternium-37 (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, Poliquaternium 37 (y) propilenglicoldicapratdicaprilato (y) PPG-1 Trideceth-6, Poliquaternium-7, Poliquaternium-44. Como formadores de gel adicionales, son obtenibles homopolímeros adecuados entrelazados del ácido acrílico, comercialmente por ejemplo bajo los nombres Carbopol® de la compañía BF GOODRICH. Se prefieren también polímeros de poliácido entrelazados, modificados para que sean hidrófobos, como Carbopol® Ultrez 21 de la compañía Noveon. Otros ejemplos de polímeros aniónicos adecuados como formadores de gel son copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, poliuretanos y poliureas. Son polímeros particularmente adecuados copolímeros de ácido (met)acrílico y polieteracrilatos, donde la cadena de poliéter está terminada con un radical alquilo C₈-C₃₀. Entre ellos se cuentan copolímeros de por ejemplo acrilato/Beheneth-25-metacrilato, los cuales son obtenibles bajo la denominación Aculyn® de la compañía Rohm and Haas.

35 Los copolímeros A) acordes con la invención pueden ser empleados como agentes acondicionadores en preparaciones cosméticas.

40 Son por ejemplo surfactantes aniónicos adecuados para la formulación con los copolímeros A), alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, aciltauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir en la molécula entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno.

45 Son adecuados por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriléter sulfato de sodio, lauriléter sulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecylbencenosulfonato de sodio, trietanolamindodecylbencenosulfonato.

Son por ejemplo surfactantes anfóteros adecuados alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquiliglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

50 Por ejemplo puede emplearse cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocanfopropionato de sodio.

Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquifenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquilo, la cual puede ser lineal o ramificada, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquilenos es de aproximadamente 6 a 60 mol por un mol de alcohol.

ES 2 416 708 T3

Además, son adecuados óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos con polietilenglicoles, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

Además las formulaciones de champú pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

- 5 Para alcanzar determinados efectos, en las formulaciones de champú pueden emplearse agentes acondicionadores comunes en combinación con los copolímeros A). Entre éstos se cuentan por ejemplo los polímeros catiónicos previamente mencionados con la denominación Poli-quaternium según INCI, en particular copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-Vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, transformados en cuaternario con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (Poli-quaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Poli-quaternium-7). Además pueden emplearse hidrolizados de proteína de huevo, así como sustancias acondicionadores a base de compuestos de silicona, por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona. Otros compuestos de silicona adecuados son los copolíoles de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA). Además pueden emplearse derivados catiónicos de guar como cloruro de guarhidroxipropiltrimonio (INCI).

- 20 Otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero A), como se definió previamente, como sustancia auxiliar en la farmacéutica, preferiblemente como o en agente(s) de revestimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuestos superficialmente activos, como o en adhesivo(s) o como o en agentes de revestimiento para la industria textil, industria del papel, de la impresión y del cuero.

La invención es explicada mediante los siguientes ejemplos que no son limitantes.

Ejemplos:

Procedimiento general de producción A1:

Ejemplo 16: Copolímero de VP/VI-MAS/MAS/MMA/C₁₈-PEG-MA/EGDMA

- 25 Carga inicial: 412 g de acetato de butilo
- Adición 1: 58,5 g de vinilpirrolidona
18,0 g de vinilimidazol; ácido metacrílico [1:1]
57,0 g de ácido metacrílico
15,0 g de Plex-6877 O® (al 25% C₁₈-PEG-MA en metilmetacrilato)
- 30 1,5 g de etilenglicoldimetacrilato
- Adición 2: 38,2 g de acetato de butilo
0,15 g de tert.-butilperoxoato
- Adición 3: 95,6 g de acetato de butilo
0,39 g de tert.-butilperoxoato
- 35 Adición 4: 23 g de trietanolamina (aproximadamente 20 % referido al ácido metacrílico)

- 40 En un equipo con agitación con enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos separados de adición se colocaron a 85 - 88 °C la Adición 1 y la Adición 2 en dos horas. Después de se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a aproximadamente 88 °C por 2 h. A continuación se dosificó la Adición 3 en 30 minutos y se dejó ocurrir la post-polimerización por 3 horas a 90 °C. Después del enfriamiento a aproximadamente 40 °C se neutralizó parcialmente el polvo blanco de producto precipitado, con trietanolamina (Adición 4) en 1 h a 40 °C. Se succionó el polvo sobre un filtro al vacío, se lavó dos veces con acetona y se secó a 40 °C al vacío.

De manera análoga se produjeron los polímeros 1 y 10 a 20 indicados en la tabla I. El polímero 17 fue neutralizado parcialmente con trietanolamina, sólo después de haber sido transformada en cuaternario.

Procedimiento general de producción A2:

ES 2 416 708 T3

Ejemplo 26: Copolímero de VP/VI-MAS/VI/MMA/C₁₈-PEG-MA/PETAE

Carga inicial: 412 g de acetato de butilo

Adición 1: 37,5 g de vinilpirrolidona

9,75 g de vinilimidazol:ácido metacrílico [1:1]

5 72,0 g de vinilimidazol

30,0 g de Plex-6877 O® (al 25% C₁₈-PEG-MA en metilmetacrilato)

0,75 g de pentaeritritoltrialiléter

Adición 2: 38,2 g de acetato de butilo

0,15 g de tert.-butilperoxoato

10 Adición 3: 95,6 g de acetato de butilo

0,39 g de tert.-butilperoxoato

Adición 4: 70 g de cloruro de metilo

15 En un equipo con presión con agitación con enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos separados de adición se colocaron a 85 - 88 °C la Adición 1 y la Adición 2 en dos horas. Se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a aproximadamente 88 °C por otras 2 h. A continuación se dosificó la Adición 3 en 30 minutos y se dejó ocurrir la post-polimerización por 3 horas a 90 °C. El polvo blanco de producto precipitado fue transformado en cuaternario con cloruro de metilo (Adición 4) en aproximadamente 1 h a 90 °C. Se succionó después el polvo sobre un filtro al vacío, se lavó dos veces con acetona y se secó a 40 °C al vacío.

De manera análoga se produjeron los polímeros 2 a 9 y 21 a 50 indicados en la tabla I.

20 Los polímeros 3, 4, 7 y 22 a 50 indicados en la siguiente tabla 1 pueden ser producidos también de manera particularmente ventajosa según la variante de producción B descrita en lo que sigue. En ello, por regla general se obtienen polímeros con bajos contenidos residuales de monómero.

Tabla I: polimerizados por precipitación VI-MASNP

	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	VI-MAS [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C18-PEG- MA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	PETAE [% en peso]	Transformación en cuaternario con CH3-Cl	Neutralización con TEA NG %
1	40	-	10	49	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	20
2	43,7	-	20	35	-	-	-	-	-	-	1,3	-	≥70 %	-
3	63,7	-	10	25	-	-	-	-	-	-	1,3	-	≥70 %	-
4	73,7	-	10	15	-	-	-	-	-	-	1,3	-	≥70 %	-
5	33,6	10	20	35	-	-	-	-	-	-	1,4	-	≥70 %	-
6	43,8	10	20	25	-	-	-	-	-	-	1,2	-	≥70 %	-
7	53,8	10	15	20	-	-	-	-	-	-	1,2	-	≥70 %	-
8	33,7	-	20	35	-	-	-	10	-	-	1,3	-	≥70 %	-
9	30	-	20	48,8	-	-	-	-	-	-	1,2	-	≥70 % 0 %	-
10	30	-	15	49	-	-	5	-	-	-	1,0	-	-	20
11	35	-	10	49	-	-	-	3,75	1,25	-	1,0	-	-	20
12	40	-	5	49	-	-	-	3,75	1,25	-	1,0	-	-	20
13	39	-	6	48,8	-	-	-	5	-	-	1,2	-	-	20
14	39	-	10	40	-	-	-	10	-	-	1,0	-	-	20
15	29	-	12	38	-	-	-	20	-	-	1,0	-	-	20

(continuación)

	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	VI-MAS [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C18-PEG- MA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	PETAE [% en peso]	Transformación en cuaternario con CH3-Cl	Neutralización con TEA NG %
16	39	-	12	38	-	-	-	7,5	2,5	-	1,0	-	-	20
17	39	-	12	40	-	-	-	-	-	8	1,0	-	≥70 %	20
18	39	-	15	30	-	-	-	11,25	3,75	-	1,0	-	-	20
19	44	-	20	33	-	-	2	-	-	-	1,0	-	-	20
20	40	-	30	26	-	-	-	-	-	3	1,0	-	-	20
21	40	-	30	26	-	-	3	-	-	-	1,0	-	75 %	-
22	29,5	-	5	-	65	-	-	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
23	27	-	5	-	65	-	2,5	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
24	25	-	5	-	60	-	-	9,5	-	-	-	0,5	≥70 %	-
25	25	-	4,5	-	60	-	-	7,5	2,5	-	-	0,5	≥70 %	-
26	25	-	6,5	-	48	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
27	33	-	6,5	-	40	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
28	41,5	-	8	-	30	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
29	46,5	-	8	-	25	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
30	51,5	-	8	-	20	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
31	51,5	-	8	-	20	-	-	20	-	-	-	0,5	≥70 %	-

(continuación)

	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	VI-MAS [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C18-PEG- MA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	PETAE [% en peso]	Transformación en cuaternario con CH3-Cl	Neutralización con TEA NG %
32	70	-	8	-	20	-	1,5	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
33	65	-	10	-	20	-	4,5	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
34	75	-	18	-	15	-	-	-	-	1,5	-	0,5	≥70 %	-
35	66,5	-	8	-	15	-	-	10	-	-	-	0,5	≥70 %	-
36	66,5	-	8	-	15	-	-	7,5	2,5	-	-	0,5	≥70 %	-
37	56,5	-	8	-	15	-	-	15	5	-	-	0,5	≥70 %	-
38	17,5	-	8	-	10	-	-	7,5	2,5	-	-	0,5	≥80 %	-
40	77,5	-	6	-	6	-	-	7,5	2,5	-	-	0,5	≥80 %	-
41	82,5	-	6	-	6	-	-	3,75	1,25	-	-	0,5	≥80 %	-
42	40	-	10	49	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	20
43	79,5	-	10	-	10	-	-	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
44	69,5	10	10	-	10	-	-	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
45	59,5	20	10	-	10	-	-	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-
46	74,5	-	10	-	10	-	-	3,75	1,25	-	-	0,5	≥70 %	-
47	74,5	-	10	-	10	-	-	-	-	5	-	0,5	≥70 %	-
48 a)	65	-	10	-	10	10	4,5	-	-	-	-	0,5	≥70 %	-

(continuación)

	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	VI-MAS [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C18-PEG- MA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	PETAE [% en peso]	Transformación en cuaternario con CH3-Cl	Neutralización con TEA NG %
49 a)	65	-	15	-	-	10	-	9,5	-	-	-	0,5	≥70 %	-
50 a)	59,5	-	20	-	-	10	-	7,5	2,5	-	-	0,5	≥70 %	-

a) = no de acuerdo con la invención
VP = N-vinilpirrolidona
VCap = N-vinilcaprolactama
VI-MAS = mezcla de monómeros de vinilimidazol y ácido metacrílico
MAS = ácido metacrílico
VI = N-vinilimidazol
DMAEMA = N,N-dimetilaminoetilmetacrilato
SMA = estearilmetacrilato
MMA = metilmetacrilato
C ₁₈ -PEG-MA = polietilenglicolmetacrilato terminado con un alcohol graso C ₁₈
ODVE octadecilviniléter
EGDMA etilenglicoldimetacrilato
PETAE pentaeritritoltrialiléter
TEA / NG% trietanolamina /grado de neutralización
*) : el producto fue neutralizado parcialmente con trietanolamina después de la transformación en cuaternario.
MMA y C ₁₈ -PEGMA pueden ser empleados conjuntamente, por ejemplo en forma del producto comercial Plex-6877 O®, compañía Degussa, Alemania.

Ejemplo 83 (variante B): polimerización de VI/MASNP/PETAE empleando dos iniciadores por radicales con diferente temperatura de descomposición

- Carga inicial: 613 g de acetato de butilo
1 g de Trigonox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilperoxi)hexano)
- 5 Adición 1: 94 g de vinilpirrolidona
102 g de vinilimidazol
6,95 g de ácido metacrílico
1,2 g de pentaeritritoltrialiléter
- Adición 2: 35 g de acetato de n-butilo
- 10 0,2 g de tert.-butilperoctoato
- Adición 3 175 g de acetato de n-butilo
1,0 g de tert.-butilperoctoato
- Adición 4: 175 g de acetato de n-butilo
1,0 g de tert.-butilperoctoato
- 15 En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición, se calentó la carga inicial bajo atmósfera de nitrógeno a 90 °C. Se añadieron las Adiciones 1 y 2 dentro de 3 h y se agitó a 90 °C por otra 1,5 h. La Adición 3 fue añadida a 100 °C en 1 h, se agitó la carga de reacción por 1 h a esta temperatura. A continuación se colocó la Adición 4 a 100 °C dentro de 1 h y entonces se agitó una vez más por 2 h a 100 °C. Se aumentó la temperatura hasta 125 °C y a esta temperatura se agitó adicionalmente por otras 2 h. A
- 20 continuación la suspensión blanca obtenida fue transformada en cuaternaria con 50 g de cloruro de metilo. Se filtró el producto, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante B según la tabla 2.

Ejemplo 73 (variante C): polimerización de AS/DMAPMAM/PETAE empleando dos iniciadores por radicales con diferente temperatura de descomposición.

- 25 Carga inicial: 800 g de acetato de etilo
1 g de tert.-butilperoctoato
- Adición 1: 125 g de ácido acrílico
- Adición 2: 45 g de DMAPMAM
1,6 g de pentaeritritoltrialiléter
- 30 Adición 3 80 g de acetato de etilo
0,4 g de peróxido de lauroilo
- Adición 4: 200 g de acetato de etilo
0,4 g de peróxido de lauroilo
- 35 En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición, se calentó la carga inicial bajo atmósfera de nitrógeno y agitación a 75 °C. Se realizaron las adiciones 1, 2 y 3 dentro de 3 h y se agitó a 75 °C por otras 2 h. Se añadió la Adición 4 en 1 h a 80 °C y entonces se agitó adicionalmente por 1 h más. Se elevó la temperatura a 100 °C y se agitó a esta temperatura por otras 3 h. La

ES 2 416 708 T3

suspensión blanca obtenida fue a continuación transformada en cuaternaria con 40 g de cloruro de metilo. Se filtró el producto, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante C según la tabla 2.

5 **Ejemplo 52 (variante D): polimerización de AS/DMAPMAM/SMA/PETAE empleando dos iniciadores por radicales con diferente temperatura de descomposición**

Carga inicial: 670 g de acetato de etilo/ciclohexano (65:35)

50 g de Adición 1

14 g de Adición 2

1,5 g de pentaeritritoltrialiléter

10 1,5 g de tert.-butilperoxoato

Adición 1: 142,5 g de ácido acrílico

3 g de estearilmetacrilato

3 g de dimetilaminopropilmetacrilamida

100 g de acetato de etilo/ciclohexano (65:35)

15 4,3 g de K₂CO₃ anhidro

Adición 2: 70 g de acetato de etilo/ciclohexano (65:35)

0,35 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)

Adición 3 70 g de acetato de etilo/ciclohexano (65:35)

1,0 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)

20 En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y tres dispositivos de adición, se calentó la carga inicial bajo atmósfera de nitrógeno y agitación a 50 °C. Se realizó la Adición 1 dentro de 1,5 h y se realizó la Adición 2 dentro de 2 h y se agitó la carga a 60 °C por otras 2 h. Se realizó la Adición 3 en 1 h a 60 °C y se agitó entonces aún 2 h más a 70 °C. Se elevó la temperatura hasta 100 °C y a la temperatura se agitó adicionalmente por 3 h. La suspensión blanca obtenida fue filtrada, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

25 De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante D según la tabla 2.

Tabla 2:

Ej.	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMAPMAM#	SMA#	n-BA#	EMA#	PLEX-O#	EGDMA#	PETA#	Variante de producción
51	-	90	-	4	-	5	-	-	-	1,0	-	C
52 a)	-	-	95	-	2	2	-	-	-	-	1,0	D
53 a)	-	85	-	10	-	3,5	-	-	-	1,5	-	C
54 a)	-	-	92	-	4	2,5	-	-	-	-	1,5	D
55 a)	-	-	85	-	12	1,8	-	-	-	-	1,2	C
56 a)	-	85	-	5	5	3,8	-	-	-	1,2	-	C
57 a)	-	78	-	10	7	3,8	-	-	-	1,2	-	B
58 a)	-	-	75	-	10	-	-	13,5	-	-	1,5	C
59 a)	-	75	-	-	23,5	-	-	-	-	1,5	-	C
60 a)	-	70	-	-	23,5	-	-	-	5	1,5	-	C
61 a)	-	45	-	-	48,5	-	-	-	5	1,5	-	C
62 a)	-	50	-	25	23,8	-	-	-	-	1,2	-	C
63 a)	-	50	-	25	20	3,8	-	-	-	1,2	-	C
64 a)	-	45	-	-	38,5	-	15	-	-	1,5	-	C
65 a)	-	45	-	-	38,5	-	10	-	5	1,5	-	C
66 a)	-	45	-	-	33,5	-	15	-	5	1,5	-	C

(continuación)

Ej.	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMAPMAM#	SMA#	n-BA#	EMA#	PLEX-O#	EGDMA#	PETA#	Variante de producción
67 a)	-	45	-	-	33,5	-	25	-	-	1,5	-	C
68 a)	-	45	-	-	28,5	-	25	-	-	1,5	-	C
69 a)	-	45	-	-	28	-	25	-	-	2	-	C
70 a)	-	45	-	-	23,5	-	30	-	-	1,5	-	C
71 a)	-	40	-	-	23,5	-	35	-	-	1,5	-	C
72 a)	-	70	-	-	28,8	-	-	-	-	1,2	-	C
73 a)	-	-	70	-	28,8	-	-	-	-	-	1,2	C
74 a)	25	70	-	-	3,8	-	-	-	-	1,2	-	B
75 a)	25	-	70	-	3,8	-	-	-	-	1,2	-	B
76 a)	25	50	-	-	23,8	-	-	-	-	1,2	-	C
77 a)	25	-	50	-	23,8	-	-	-	-	-	1,2	C
78 a)	45	50	-	-	3,8	-	-	-	-	1,2	-	C
79 a)	45	-	50	-	3,8	-	-	-	-	-	1,2	C
80 a)	45	30	-	-	23,8	-	-	-	-	1,2	-	C
81 a)	45	-	30	-	23,8	-	-	-	-	1,2	-	C
82	61	3,3	-	35	-	-	-	-	-	-	0,7	B

(continuación)

Ej.	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMAPMAM#	SMA#	n-BA#	EMA#	PLEX-O#	EGDMA#	PETA#	Variante de producción
83	46	3,3	-	50	-	-	-	-	-	-	0,7	B
84	31	3,3	-	65	-	-	-	-	-	-	0,7	B
85	16	3,3	-	80	-	-	-	-	-	-	0,7	B
86	-	4,5	-	85	-	-	-	10	-	-	0,5	B
87	-	5,5	-	94	-	-	-	-	-	-	0,5	B
88	-	5,5	-	90	-	4	-	4	-	-	0,5	B
89	-	3,3	-	93	-	3	-	3	-	-	0,7	B
90	-	2,3	-	95	-	2	-	2	-	-	0,7	B

(continuación)

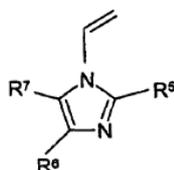
Ej.	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMAPMAM#	SMA#	n-BA#	EMA#	PLEX-O#	EGDMA#	PETAE#	Variante de producción
a) = no acorde con la invención												
Ej. ejemplo												
# los datos de cantidades están en % en peso, referidos a los compuestos insaturados empleados para la polimerización												
VP vinilpirrolidona												
MAS ácido metacrílico												
AS ácido acrílico												
VI vinilimidazol												
DMAPMAM dimetilaminopropilmetacrilamida												
SMA estearilmetacrilato												
EGDMA etilenglicoldimetacrilato												
PETAE pentaeritritoltrialliléter												
EMA etilmetacrilato												
n-BA n-butilacrilato												
PLEX-O Plex® 6877-0 = éster del ácido metacrílico de un alcohol graso C ₁₆ -C ₁₈ alcoxilado con 25 mol de óxido de etileno como solución al 25% en metacrilato de metilo												

REIVINDICACIONES

1. Copolímero anfóptico A), obtenible mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación, que contiene copolimerizados compuestos consistentes en

a) 2 a 96 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

5 b) 2 a 96 % en peso de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

donde R⁶ a R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, o los compuestos obtenibles mediante adición de un protón o transformación en cuaternario de los compuestos de N-vinilimidazol,

10 c) 0,05 a 5 % en peso de etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,

d) 0 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

e) 0 a 40 % en peso de por lo menos un compuesto que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados en grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados en grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,

15 g) 0 a 40 % en peso de por lo menos un monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos,

donde para la copolimerización se emplean monómeros con grupos ionógenos o iónicos en tales cantidades que el copolímero A) exhibe un exceso molar de grupos anionógenos/aniónicos frente a los grupos cationógenos/catiónicos o un exceso molar de grupos cationógenos/catiónicos frente a los grupos anionógenos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1.

20 2. Copolímero anfóptico según la reivindicación 1, donde por lo menos parte de los compuestos a) y b) es empleada en forma de un par de monómeros, donde la relación molar de grupos anionógenos del componente a) a grupos cationógenos del componente b) es de 1:1 y donde el componente a) o b) empleado en déficit es empleado completamente como componente del par de monómeros.

25 3. Copolímero anfóptico A) según una de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero b) es 1-vinilimidazol.

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, obtenible mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- 3 a 70 % en peso de compuestos de vinilimidazol,

30 - 0,1 a 2 % en peso de etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,

- 0 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),

- 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, ésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos.

35 5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, obtenible mediante copolimerización por radicales libres de

ES 2 416 708 T3

- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,
- 0,1 a 2 % en peso de etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 5 - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),
 - 1 a 20 % en peso de por lo menos otro monómero que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₃₀, polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₃₀ y mezclas de ellos, en particular de entre estearilmetacrilato, polietilenglicol(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₁₈-C₂₂ y mezclas de ellos.
- 10 6. Método para la producción de un copolímero anfófilo A), como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 5, mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación.
- 7. Método según la reivindicación 6, donde la polimerización ocurre en un solvente o mezcla de solventes anhidros apróticos, preferiblemente en acetato de etilo y/o acetato de n-butilo.
- 15 8. Método según una de las reivindicaciones 6 o 7, en el cual para la copolimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición se diferencian una de otra en por lo menos 10 °C, preferiblemente en por lo menos 15 °C.
- 9. Método según la reivindicación 8, donde la copolimerización ocurre hasta la terminación de la precipitación del copolímero a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición menor y menor a la temperatura de descomposición superior y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura superior o igual a la temperatura de descomposición superior.
- 20 10. Método según una de las reivindicaciones 6 a 9, que incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales libres durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores durante la primera fase de polimerización esencialmente no se descompone en radicales libres y durante la segunda fase de polimerización se descomponen en radicales libres.
- 25 11. Agente cosmético o farmacéutico que contiene
 - A) por lo menos un copolímero anfófilo como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 5,
 - B) por lo menos un principio activo o sustancia efectiva cosmética o farmacéuticamente aceptables, y
 - 30 C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar cosmética o farmacéuticamente aceptables, diferentes de B).