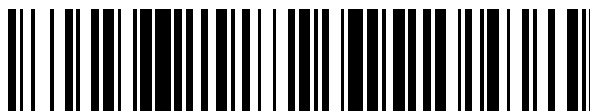


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 540**

51 Int. Cl.:

**C08F 230/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2007 E 07734792 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2027169**

54 Título: **Procedimiento para espesar composiciones acuosas, en especial de pH ácido, con polímeros organofosforados, y sus composiciones acuosas resultantes**

30 Prioridad:

**09.06.2006 FR 0605103**

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

**20.12.2013**

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S. (100.0%)  
35, RUE AMPÈRE, Z.I. LYON NORD  
69730 GENAY, FR**

72 Inventor/es:

**KENSICHER, YVES y  
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 435 540 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para espesar composiciones acuosas, en especial de pH ácido, con polímeros organofosforados, y sus composiciones acuosas resultantes.

5

Un primer objeto de la invención es un método para espesar una composición acuosa, mediante la introducción en dicha composición a espesar al menos un polímero espesante, caracterizado porque dicho polímero tiene un peso molecular superior a 80 000g/mol y contiene al menos un monómero que es un monómero organofosforado.

10

Un segundo objeto de la invención son por lo tanto las composiciones acuosas espesadas que contienen dichos polímeros.

15

En el campo de las formulaciones acuosas utilizadas en los cosméticos, tales como champús, jabones, cremas, hay una necesidad para los expertos – formuladores de tales composiciones- de espesar sus productos en una gama de pH correspondiente a la de la piel, es decir, a valores de pH entre 5 y 7, y preferiblemente entre 5 y 6,5, más preferiblemente entre 5,5 y 6.

20

Para resolver este problema, el experto conoce una serie de documentos que se pueden clasificar en tres categorías, de acuerdo con las soluciones técnicas que ofrecen: la aplicación de polímeros en forma de polvo, la técnica conocida como "back-acid" y, finalmente, la aplicación de los polímeros en la forma de emulsiones.

25

En la primera categoría, el experto conoce el documento EP 1138703 A1, que describe una composición cosmética tópica, dermocosmética, farmacéutica o dermofarmacéutica que comprende de 0,1% a 10% en peso de un polímero, lineal, ramificado o reticulado, a base de al menos un monómero que posea una función fuertemente ácida tal como un ácido sulfónico libre o la función ácido fosfónico, parcial o totalmente salificado, copolimerizado con al menos un monómero elegido ya sea a partir de ésteres de alcoholes alifáticos que tienen de 8 a 30 átomos de carbono y de ácidos monocarboxílicos insaturados, es uno de los ésteres de alcohol alifático que tiene de 8 a 30 átomos de carbono y de ácidos policarboxílicos insaturados. Dicho polímero es un emulsionante polimérico, en forma sólida, y que se puede dispersar en agua [0003] y permite para espesar la composición que lo contiene, en particular para valores de pH superior o igual a 5 [0025]. Sin embargo, no hay ningún ejemplo que demuestra esta última propiedad. Además, el mecanismo de espesamiento de estos polímeros no se explica en este documento, y ciertamente no hay información sobre el mecanismo de espesamiento de estos polímeros se reivindica a pHs por debajo de 7.

35

40

El experto conoce la técnica conocida como "back-acid" (de acuerdo con el término "back-acid" Inglés), como se describe por ejemplo en WO 01/76552, que describe un método para espesar un medio acuoso, consistiendo dicho método en introducir en el medio un agente tensioactivo y un modificador de reología acuoso que es un copolímero acrílico reticulado soluble en álcali, y luego aumentando el pH a un valor superior a 5 (preferiblemente 6 y más preferiblemente 6,5) por la aplicación de un álcali, y luego disminuyendo el pH (entre 3 y 6, en particular, para aplicaciones cosméticas) al valor deseado por adición de un compuesto de ácido (un método descrito en la página 27 línea 25 a la página 28 línea 21). Un copolímero acrílico tal produce un efecto espesante en medio acuoso cuando sus grupos de ácido carboxílico se neutralizan, lo que indica un mecanismo de repulsión iónica conducente a un aumento en la viscosidad del medio (página 1, líneas 2-8), mecanismo que se distingue, en particular, del mecanismo de espesamiento, también mencionado en este documento (página 1, líneas 8-10) y que es bien conocido por el experto en la materia. Consiste en la aplicación de polímeros que consisten en una larga estructura principal hidrófila a la que están injertadas cadenas que cuentan con grupos hidrófobos que, cuando se introduce en agua, dan lugar a las asociaciones entre los grupos hidrófobos: Entonces se crea una red tridimensional que se traduce en un aumento de la viscosidad del medio.

50

Por último, el experto conoce una serie de documentos que describen la aplicación de polímeros en emulsión.

55

En particular, el documento EP 1 493 774 A2, que da a conocer una composición acuosa para aplicación tópica que comprende un medio fisiológicamente aceptable y al menos un polímero soluble en agua que consiste en una cadena principal soluble en agua basado en ácido 2 - acrilamido - 2 - metilpropano sulfónico, y por cadenas laterales que comprenden al menos un bloque de óxido de polietileno y al menos un bloque de polioxipropileno o polioxibutileno. Estos polímeros en emulsión se utilizan para obtener un efecto termogelificante lo largo de un estrecho rango de temperatura, que proporciona una transición líquido / gel más verdadera durante la aplicación a la piel de la composición cosmética que contiene. También se indica que tales polímeros en emulsión son insensibles al pH, aunque ningún ejemplo ilustra el efecto de cualquier espesante para valores de pH por debajo de 7. Todas estas propiedades son atribuidas por los inventores [0011 y 0012] a la presencia de los bloques por encima e injertados en el esqueleto, a diferencia de polímeros que tienen una distribución al azar de las diferentes unidades de monómero.

65

El experto en la materia también conoce el documento EP 0824914 B1 que resuelve el problema de espesar formulaciones cosméticas, tanto para pH ácidos como básicos. Su solución implica el uso de un polímero en emulsión que comprende al menos un monómero asociativo, al menos un monómero de éster de alquilo de

ácido acrílico o metacrílico y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos heterocíclicos que sustituyen el vinilo que tengan al menos un átomo de nitrógeno o de azufre, metacrilamida, un metacrilato mono- o di - (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alquilamino (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>), un mono- o di (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alquilamino (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) metacrilamida. Después de leer este documento, parece, sin embargo, que es la presencia obligatoria de un monómero catiónico amino lo que permite a espesar medios acuosos a pH ácido: todos los ejemplos señalan el efecto del metacrilato de dimetilaminoetilo como monómero utilizado en la composición de los polímeros de esta invención. En este trabajo se implementa un mecanismo de espesamiento a un pH de menos de 7 bien conocido en la técnica: es la presencia de un monómero amino catiónico, lo que ioniza a pH ácido, y lo que provoca el mecanismo de espesamiento.

Otro ejemplo de mecanismo de espesamiento a valores de pH por debajo de 7 se describe en el documento WO 2004 / 024779, que también tiene como objetivo resolver el problema del espesamiento con un pH ácido. La solución descrita en este documento es el uso de polímeros en emulsión de la naturaleza asociativa catiónica, la cationicidad siendo obtenida por un monómero de vinilo amino sustituido. En este caso, es a la vez la presencia de un monómero catiónico y los mecanismos de espesamiento asociativos descritos los que entran en juego.

El experto en la materia también está familiarizado con el documento US 4.529.773 B1, que es para espesar un medio acuoso mediante las etapas de introducir una emulsión espesante soluble en álcali, pero no soluble en agua y un agente tensioactivo para la neutralización del medio a un pH por encima de 6,5, y finalmente acidificando el medio, haciendo descender el pH hasta un valor por debajo de 6,5. Se trata pues de la combinación del mecanismo llamada de "back-acid" descrito anteriormente, y la aplicación de una forma de emulsión de polímero en presencia de un agente tensioactivo. En este documento, los inventores describen el origen del mecanismo de espesamiento a pH bajo de la siguiente manera: el efecto espesante del polímero es "activado" (columna 3, líneas 41-52) cuando se neutraliza a un pH cerca de 7, y esta activación se mantiene incluso cuando el pH es re-disminuido debido a la presencia del agente tensioactivo.

Finalmente, todavía en el campo de los polímeros de emulsión, el experto conoce una serie de documentos que describen la aplicación de polímeros en emulsión como agentes espesantes, incluidos los polímeros que contienen función fosfónica.

El experto en la materia conoce el documento EP 1371692 que describe emulsiones a base de microlatex auto-reversibles que contienen al menos un polímero que tienen en una variante particular una función ácida fuerte que es la función ácido sulfónica o fosfónica.

También se conoce el documento FR 2545810 que describe emulsiones inversas que contienen al menos un polímero que tiene al menos una función ácida débil y al menos una función ácida fuerte, dicha función ácida fuerte siendo en una variante particular esta invención, la función ácida sulfónica o fosfónica.

También se conoce el documento FR 2856691 que da a conocer una emulsión espesante que contiene agua, un agente emulsionante y un polielectrolito, que puede tener una función fuertemente ácida, dicha función ácida fuerte pudiendo ser la función de ácido sulfónico o fosfónico. Sin embargo, ninguno de los documentos anteriores pretende resolver el problema de espesamiento a un pH por debajo de 7.

Por último, el experto conoce el documento WO 03 / 62288, que se relaciona con el problema técnico del desarrollo de polímeros en emulsión, especialmente para aplicaciones cosméticas, con perfiles reológicos especiales, tales como la posibilidad de hacer geles a bajas velocidades de corte, el carácter de gel reteniéndose según aumenta la velocidad de corte. En una ventaja particular de esta invención, los mencionados polímeros permiten espesar formulaciones acuosas en un amplio rango de pH, ya que en razón de un 1 % en peso seco en agua, los polímeros conducen a una viscosidad Brookfield™ (en 20 revoluciones / minuto) de menos de 1.000 mPa.s y 100.000 mPa.s a un pH entre 3 y 9, y una viscosidad Brookfield™ (a 20 revoluciones / minuto) de menos de 1.000 mPa.s a un pH de entre 5,5 y 8,5. Para resolver estos problemas técnicos, el documento WO 03 / 62288 describe una solución que reside en un polímero asociativo soluble en álcali y emulsión producida que consiste en:

a) al menos un monómero ácido de vinilo seleccionado a partir de monómeros de vinilo carboxílicos o de vinilo sulfónico o fosfónico,

b) al menos un monómero no iónico de vinilo,

c) al menos dos monómeros asociativos terminados por un grupo hidrófobo, los grupos hidrófobos cuando son seleccionados de la misma clase de hidrocarburos para los 2 monómeros deben diferir por lo menos en 8 átomos de carbono,

d) opcionalmente al menos otro monómero seleccionado a partir de un monómero de reticulación, un agente de transferencia, o mezclas de los mismos.

Tal como reconocen los autores de este documento, que designan el polímero en emulsión anteriormente mencionado como "polímero asociativo soluble en álcalis", el mecanismo de espesamiento es por tanto asociativo y de tipo alcalino soluble ( es decir que se produce una activación del efecto de espesamiento para valores de pH ácidos ).

5

Por otra parte, continuando con su investigación para espesar eficazmente composiciones acuosas , especialmente a pH por debajo de 7, el solicitante ha desarrollado un método para espesar una composición acuosa , mediante la introducción en la misma de al menos un polímero espesante, caracterizado porque dicho polímero tiene un peso molecular de 80 000g/mol y contiene al menos un monómero aniónico que es un monómero organofosfórico.

10

De forma bastante sorprendente, la aplicación de tal método proporciona un efecto de espesamiento de una composición acuosa que contiene dicho polímero de monómero organofosforado a valores de pH ácidos, y en particular a valores de pH por debajo de aquellos a las que el efecto espesante aparece para la aplicación de la misma cantidad de un espesante polimérico en la técnica anterior.

15

En el estado de la técnica mencionado, el solicitante primero señala que no hay ningún documento que muestre la implementación de un polímero que contenga al menos un monómero aniónico que sea un monómero organofosforado con el fin de espesar una composición acuosa . A fortiori , ninguno de estos documentos revela la aplicación de un efecto espesante a un pH por debajo de 7.

20

Sin pretender imponer ninguna teoría, el solicitante es de la opinión de que la presencia de un monómero organofosforado que se ioniza fácilmente a un pH por debajo de 7, permite una mejor solubilización del polímero y, por tanto, un efecto de espesamiento significativamente marcado a estos valores de pH. También, uno de los méritos de la solicitante se basa en el hecho de que es señala que el potencial de ionización de ciertos monómeros del polímero espesante , ionización que ocurre a valores de pH más ácido que para los polímeros de la técnica anterior , tales como policarboxilatos , y que conduce a la buena solubilidad del polímero en el mismo pH, es un mecanismo que podría ayudar a desencadenar el efecto espesante.

25

Este mérito es aún mayor , a la vista de los documentos de la técnica anteriormente citados, en que muestran mecanismos de espesamiento numerosos y diferentes (técnica de "back-acid", técnica de activación de un polímero en medio ácido , distribución de bloques de eslabones hidrófobos en una cadena hidrófila, mecanismo asociativ, polímeros solubles en álcali , polímeros a la vez asociativos y solubles en álcali), para espesar formulaciones acuosas a pH por debajo de 7. Nada orienta al experto a la elección de uno u otro mecanismo.

30

35

Además, el solicitante fue entonces capaz de identificar, a través de la opción de al menos un monómero aniónico que es un monómero organofosforado, una familia particular de monómeros que daría el efecto deseado, es decir que dichos monómeros se ionizarían más fácilmente que los polímeros espesantes de la técnica anterior y a valores de pH por debajo de 7. Por lo tanto, la disolución del polímero que contiene dicho monómero se facilita en un medio ácido, y permite el desarrollo de un mecanismo de espesamiento cuyos efectos son bastante sorprendentes, en comparación con los polímeros espesantes de la técnica anterior que no tienen tales monómeros organofosforados.

40

Además, el solicitante señala que el método de la invención puede ser implementado como espesante de dichos polímeros que contienen al menos un monómero organofosforado, tanto en forma de polvo , en forma de una emulsión, o en la forma de una solución, que es otra ventaja de la presente invención, en términos de oportunidades para el usuario.

45

Por último , el solicitante indica que los polímeros que contienen un monómero organofosforado son ya conocidos, y se describen en el documento WO 01 / 74909. De hecho, este documento describe un método de síntesis de una emulsión de polímero que comprende un monómero polimerizable y un éster de tensioactivo polimerizable de la fórmula  $R_1-C(O)-R_2-X$ , en la que  $R_1$  es un radical vinilo sustituido,  $R_2$  denota un radical divalente de polialquileo que tiene al menos dos grupos de oxialquileo, y X es un grupo fosfato. Estos polímeros se utilizan para la fabricación de látex, que se utiliza posteriormente en pinturas. Tampoco se muestra en este documento el posible cambio reológico que podrían sufrir los polímeros utilizados.

50

55

El solicitante también conoce el documento FR 2536758 que describe aditivos para la fluidificación de lodos de perforación acuosa, con el fin de mantener sus propiedades reológicas bajo condiciones de temperatura y presión extrema, caracterizados por el hecho de que son copolímeros hidrosolubles resultantes de la copolimerización de ácidos etilénicos, acrilamidas y ésteres etilénicos de ácido fosfórico.

60

Por último, el solicitante también conoce el documento FR 2637511 que describe agentes de compatibilidad, dispersión y molienda de suspensiones acuosas de pigmentos a base de minerales de los cuales al menos uno es un sulfato, con el fin de aniquilar el efecto de viscosidad inducida por la presencia de dicho sulfato, y con ( entre otras ) la característica de tener una función fosfatada o fosfonada.

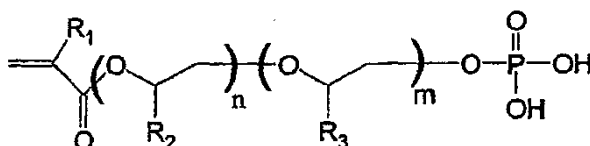
65

En conclusión, con respecto a estos tres documentos: no sólo no describen ni sugieren el uso de polímeros como agentes espesantes que contienen la función de organofosforada sino que, por el contrario, dos de ellos enseñan que los copolímeros con una función éster etilénico de ácido fosfórico (FR 2536758) o función fosfata o fosforada (FR 2637511) conducen a polímeros que tienden a disminuir la viscosidad del medio (agentes de flujo en el caso documento FR 2536758 y agentes de aniquilación de la viscosidad en FR 2637511). Sin embargo, es precisamente lo opuesto lo que busca el experto que quiere resolver el problema técnico presentado en esta Solicitud. Por lo tanto, estos tres documentos incitaban específicamente al experto a no aplicar polímeros que tengan un peso mayor de 80 000g/mol y que contenga al menos un monómero aniónico que es un monómero organofosfórico, para espesar formulaciones acuosas, es más, para espesar tales formulaciones a un pH por debajo de 7.

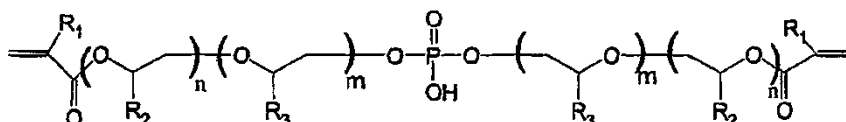
Una de las características diferenciadoras entre los polímeros de la presente invención y los polímeros utilizados en los dos documentos mencionados anteriormente radica en su peso molecular. En el documento FR 2637511, los polímeros tienen una viscosidad específica de menos de 10 (en el caso de un homopolímero de ácido acrílico, esto significa que el peso molecular es inferior a 50 000 g/mol) y el documento FR 2536758 tienen menos de 50 000 de peso molecular g/mol. Los polímeros de esta invención tienen un peso molecular superior a 80 000 g/mol, preferiblemente superior a 100 000 g / mol, muy preferiblemente más de 120 000 g/mol (el método de medición se muestra al comienzo de los ejemplos).

Además, un primer objeto de la invención es un método de espesar una composición acuosa mediante la introducción en dicha composición a espesar de al menos un polímero, en el que dicho polímero tiene un peso molecular más alto de 80 000g/mol y contiene al menos un monómero aniónico que sea organofosfórico.

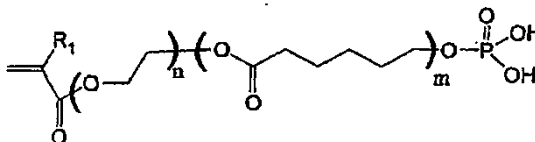
Este método también se caracteriza en que el monómero se selecciona de entre los compuestos organofosforados de las fórmulas:



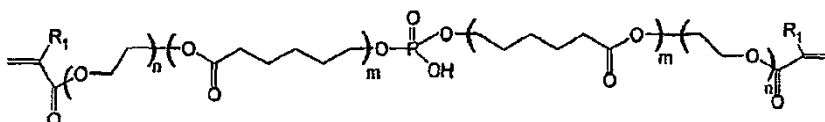
R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (Ia)



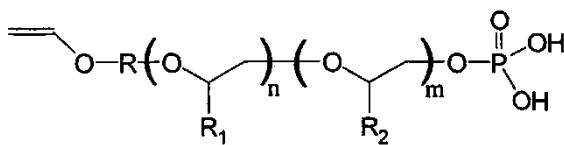
R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (Ib)



R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (Ic)



R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (Id)

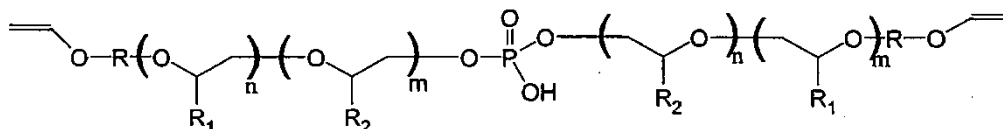


$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

(Ie)

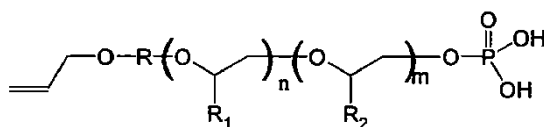
5



$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

(If)

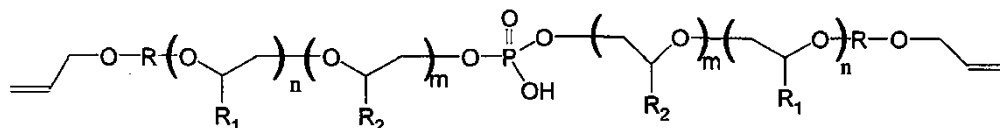


$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

(Ig)

10



$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

(Ih)

15 y mezclas de los mismos, siendo n un número entero entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 20, m significa un número entero entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, y R es una cadena de alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

20 Este método también se caracteriza porque dicha composición a espesar tiene un pH de entre 5 y 7, preferiblemente entre 5 y 6,5, muy preferiblemente entre 5,5 y 6.

25 Este método también se caracteriza en que dicho polímero se introduce en la composición acuosa para ser espesado en forma de polvo, y/o como una dispersión acuosa, y/o como una dispersión en disolvente, y/o como una dispersión inversa, y/o como una solución acuosa y/o en forma de solución, disolvente. Por dispersión acuosa, el solicitante pretende denotar la dispersión de dicho polímero en forma de partículas estables en una fase continua que consiste en agua (emulsión directa también se habla).

30 Como un dispersión en disolvente, el Solicitante pretende designar la dispersión de dicho polímero en forma de partículas estables en una fase continua que consiste en al menos un disolvente.

Por dispersión inversa, el solicitante pretende designar a un medio que comprende una capa que contiene dicho polímero y agua, siendo dicha fase dispersada en una fase orgánica continua (también se llama emulsión inversa).

Por solución acuosa, el solicitante tiene pretende denotar un medio que consta de dicho polímero disuelto en una fase acuosa.

5 Por solución en disolvente, el solicitante pretende denotar un medio que consta de dicho polímero disuelto en una fase de disolvente.

10 Este proceso se caracteriza también en que también se puede poner en práctica la técnica "back-acid", es decir, que incluye las etapas de la introducción de dicho polímero en la composición acuosa a espesar, de introducción de un compuesto alcalino para aumentar el pH a un valor mayor que 5, preferiblemente 6, más preferiblemente 6,5, y luego disminuir el pH con un compuesto ácido hasta un valor de menos de 7, preferiblemente a 6,5, más preferiblemente menos de 5,5.

Este proceso también se caracteriza en que dicho polímero contiene opcionalmente:

- 15 a) al menos otro monómero aniónico que el monómero organofosforado  
 b ) y / o al menos un monómero no iónico de vinilo,  
 c ) y / o al menos un monómero no iónico que tenga un grupo hidrófobo ,  
 d ) y / o al menos un monómero organofluorado o organosililato o mezclas de los mismos,  
 20 e) y / o al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferente de los monómeros organofosforados de fórmulas (Ib), (Id), (If) y (Ih).

25 Este método también se caracteriza en que dicho polímero contiene, expresado en un porcentaje en peso de cada elemento constituyente, de 0,01 a 100% , preferiblemente de 10 a 100%, muy preferiblemente de 20 a 100% del monómero organofosforado y:

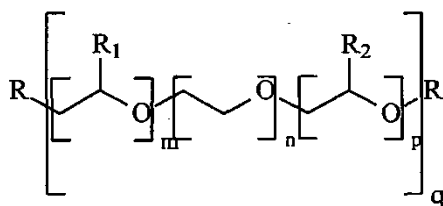
- 30 a) de 0 a 90 % de al menos otro monómero aniónico diferente al monómero organofosforado  
 b ) de 0 a 50 % de al menos un monómero no iónico de vinilo,  
 c ) de 0 a 20 % de al menos un monómero no iónico que tenga un grupo hidrófobo ,  
 d ) de 0 a 10 % de al menos un monómero o mezcla de los mismos organofluorado o organosililato,  
 e) 0 a 5 % de al menos un monómero de reticulación , es decir, un monómero que tenga al menos 2 enlaces polimerizables , siendo dicho monómero diferente a los monómeros organofosforados de fórmulas (Ib), (Id), (Si) y (Ih)

35 los porcentajes en peso de los monómeros que constituyen dicho polímero es 100.

40 Este método también se caracteriza en que el monómero aniónico a) diferente al monómero organofosforado es un monómero etilénicamente insaturado con una función carboxílica elegido de entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica y es entonces preferiblemente ácido esteres acrílico, metacrílico, crotónico, isocrotónico, cinámico, o mezclas de los mismos, o seleccionados de entre los hemisteres de diácidos y es entonces preferentemente un monoéster en C1 a C4 de ácido maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o elegido de entre los monómeros con insaturación etilénica y función dicarboxílica en estado ácido o estado salificado, y preferentemente de entre itacónico, maleico, fumárico, mesacónico, o mezclas de los mismos, o seleccionados a partir de anhídridos de ácidos carboxílicos, y es entonces preferiblemente anhídrido maleico.

50 Este método también se caracteriza en que el monómero no iónico de vinilo b ) se selecciona de ésteres, amidas o nitrilos de ácido acrílico y metacrílico, y luego se selecciona más preferiblemente de acrilatos o metacrilatos, etilo, butilo, 2 - etil- hexilo, y mezclas de los mismos o se selecciona de entre el acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, y mezclas de los mismos.

Este método también se caracteriza en que el monómero hidrófobo no iónico grupo c ) es un monómero de fórmula (II):



55 en la que:

- 60 - m y p representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,  
 n representa un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,

q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , y preferentemente tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,

- R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo o etilo,

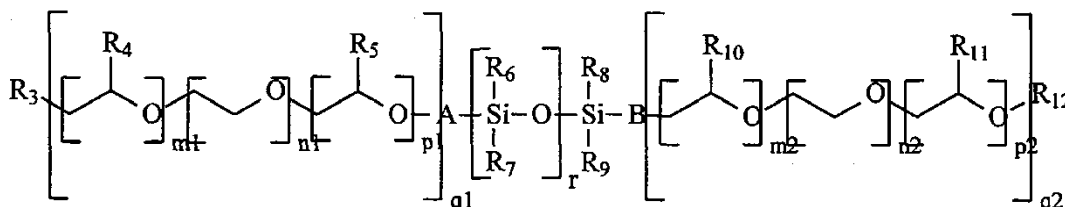
- R<sub>2</sub> representa hidrógeno o metilo o etilo,

5 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente pertenece al grupo vinilo y al grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilofalico, el grupo de uretano insaturados tales como acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y para el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,

10 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 5 a 50 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 12 a 50 átomos de carbono y muy preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene 16 a 36 átomos de carbono.

Este método también se caracteriza en que el monómero organofluorado u organosililato d) es un monómero de fórmula (IIIa) o (IIIb)

15 con la fórmula (IIIa)



en la que:

20

- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> y p<sub>2</sub> representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,

- n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> representan un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q<sub>1</sub> y q<sub>2</sub> representan un número entero igual a al menos 1 y tal que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  y  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,

25

- r representa un número tal que  $1 \leq r \leq 200$

- R<sub>3</sub> representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente pertenece al grupo vinilo y el grupo de esteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilofalico, el grupo de uretano insaturados tales como acriluretano, metacriluretano  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y para el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, ya sea sustituido o no, o de nuevo al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,

30

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> representan grupos lenales o ramificados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezcla de los mismos,

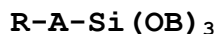
35

- R<sub>12</sub> representa un hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

- A y B son grupos que pueden estar presentes, que representan un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con la fórmula (IIIb)

40



donde:

45 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo vinilo y al grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfálico así como al grupo de uretanos insaturados tales como el acriluretano, metacriluretano  $\alpha$ - $\alpha'$  dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, ya sean o no sustituidos, y también al grupo de amidas o imidas de etilénicamente insaturados,

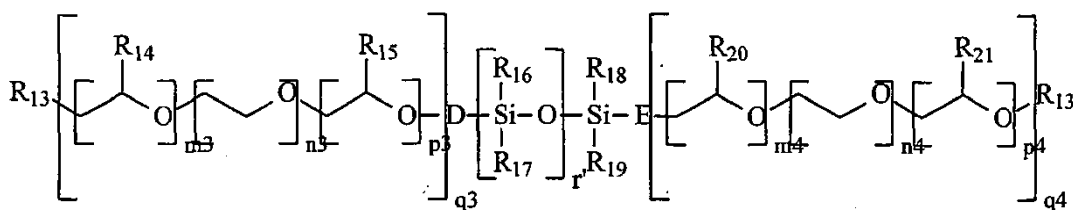
50 - A es un grupo presente optativamente, que a representa un hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de varios de estos monómeros,

Este método también se caracteriza en que el monómero de reticulación e) se selecciona entre el grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis - acrilamida, metilen-bis - metacrilamida, tetralioxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, o elegidos entre las moléculas de fórmula (IV):

55





(IV)

en la que:

5

- m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> y p<sub>4</sub> representan un número de unidades de óxido de alqueno inferior o igual a 150,
- n<sub>3</sub> y n<sub>4</sub> representar un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q<sub>3</sub> y q<sub>4</sub> representan un número entero igual a al menos 1 y tal que 0 ≤ (m<sub>3</sub>+n<sub>3</sub>+p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 y 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,
- r' representa un número tal que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R<sub>13</sub> representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo del vinilo y al grupo del esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilofalico, el grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y para el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sean o no sustituidos, o de nuevo al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> son hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan alquilo lineal o ramificado, o grupos arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezcla de los mismos,
- D y E son grupos que pueden estar presentes, que representan un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

10

15

20

O entre las mezclas de estas moléculas.

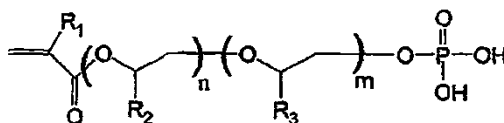
Este método también se caracteriza en que dicho polímero tiene un peso molecular superior a 80 000 g / mol, preferiblemente superior a 100 000 g / mol, más preferiblemente más de 120 000 g / mol.

25

Otro objeto de la invención reside en las composiciones acuosas espesadas, caracterizadas porque contienen como espesante un polímero que comprende al menos un monómero aniónico, que es un monómero organofosforado, y dicho polímero tiene un peso molecular mayor que 80.000 g / mol, preferentemente superior a 100 000 g / mol, muy preferiblemente más de 120 000 g / mol.

30

Las composiciones acuosas también se caracterizan en que el monómero se selecciona de entre los compuestos organofosforados de las fórmulas:



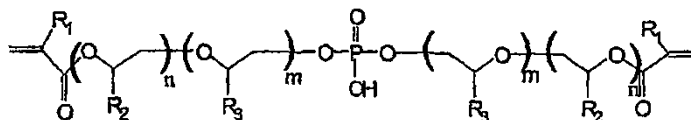
R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>

R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>

(Ia)

35

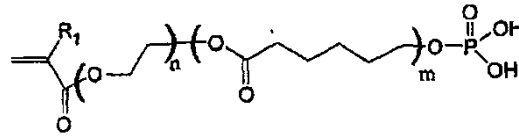


R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>

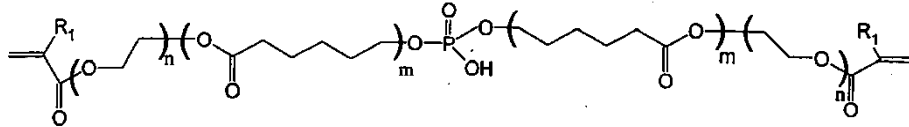
R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>

(Ib)



$R_1 : H, CH_3$

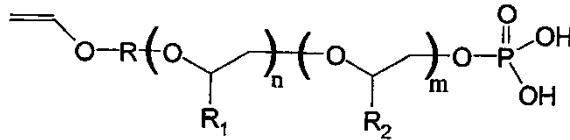
(Ic)



$R_1 : H, CH_3$

(Id)

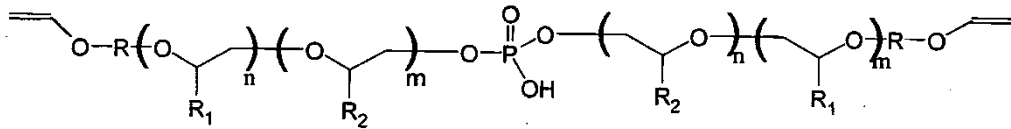
5



$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ie)

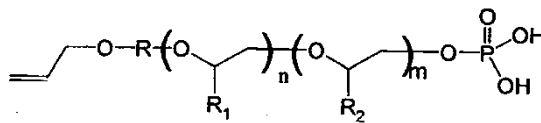


$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(If)

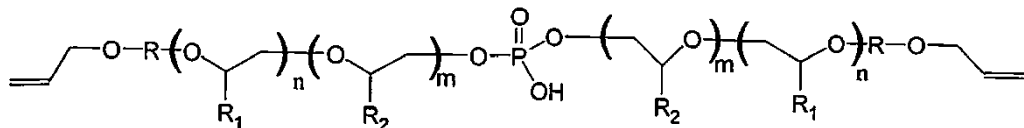
10



$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ig)



$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ih)

15

y mezclas de los mismos, siendo n un número entero entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 20, m denotando un número entero entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, y R es una cadena alquilo que tiene de 2 a 8 de carbono átomos.

20

Las composiciones acuosas también se caracterizan en que tienen un pH entre 5 y 7, preferiblemente entre 5 y 6,5, más preferiblemente entre 5,5 y 6.

5 Las composiciones acuosas también se caracterizan en que contiene dicho polímero espesante, opcionalmente, contiene:

- 10 a) al menos otro monómero aniónico distinto al monómero organofosforado  
 b) y / o al menos un monómero no iónico de vinilo  
 c) y / o al menos un monómero no iónico que tenga un grupo hidrófobo,  
 d) y / o al menos un monómero organofluorado o organosililato o mezclas de los mismos,  
 e) y / o al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferentes monómeros organofosforados de fórmulas (Ib), (Id), (If) y (Ih)

15 Las composiciones acuosas también se caracterizan en que contiene dicho polímero espesante contiene, en porcentaje en peso del constituyente, de 0,01 a 100%, preferiblemente de 10 a 100%, y muy preferentemente de 20 a 100 % del monómero organofosforado y:

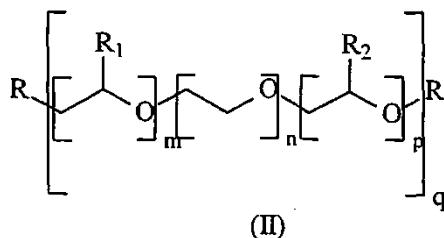
- 20 a) de 0 a 90 % de al menos otro monómero aniónico diferente al monómero organofosforado  
 b) de 0 a 50 % de al menos un monómero no iónico de vinilo  
 c) de 0 a 20 % de al menos un monómero no iónico que tiene un grupo hidrófobo,  
 d) de 0 a 10 % de al menos un monómero o mezclas de los mismos organofluorado o organosililato,  
 e) 0 a 5 % de al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferentes monómeros organofosforados de fórmulas (Ib), (Id), (Si) y (Ih)

25 la suma de los porcentajes en peso de los monómeros que constituyen dicho polímero es de 100 .

30 Las composiciones acuosas también se caracterizan en que el monómero aniónico a) que contiene el espesante polimérico es un monómero etilénicamente insaturado con una función carboxílica elegida de entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función monocarboxílica y es preferentemente ácido acrílico, metacrílico, crotónico, isocrotónico, cinámico, o mezclas de los mismos, o bien seleccionado entre hemiésteres de diácidos y es entonces preferiblemente un grupo alquilo C1 a C4 de ácidos maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o seleccionado entre los monómeros insaturados a insaturación etilénica y función dicarboxílica en estado ácido o salificado, y preferentemente de entre ácido, itacónico, maleico, fumárico, mesacónico, o mezclas de los mismos o bien seleccionado de entre los anhídridos de ácidos carboxílicos, y preferiblemente anhídrido maleico.

40 Las composiciones acuosas también se caracterizan en que el monómero no iónico de vinilo b) que contiene el espesante polimérico se selecciona de entre ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico, y más preferiblemente es seleccionado de entre acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2 - etil- hexilo, y mezclas de los mismos o se selecciona de acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama y mezclas de los mismos.

45 Las composiciones acuosas también se caracterizan en que el grupo de monómero hidrófobo no iónico c) que contiene el espesante polimérico es un monómero de fórmula (II):

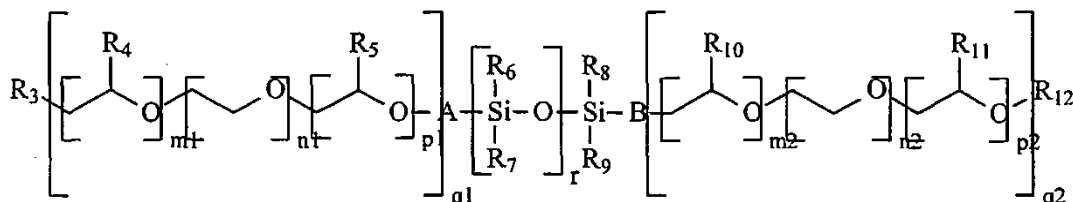


50 en la que:

- 55 - m y p representa un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,  
 - n representa un número de óxido de etileno inferior o igual a 150 unidades,  
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , y preferentemente  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,  
 -  $R_1$  es hidrógeno o metilo o etilo,  
 -  $R_2$  representa hidrógeno o metilo o etilo,  
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo de vinilo y el grupo de esterés acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilofhtalico así como al grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano  $\alpha$ - $\alpha'$

dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y para el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, ya sea o no sustituido, o de nuevo al grupo de amidas o imidas de etilénicamente insaturado,  
 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 5 a 50 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tienen de 12 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene 16 a 36 átomos de carbono,

Las composiciones acuosas se caracterizan también porque el monómero organosililato u organofluorado d) que contiene el espesante polimérico es un monómero de fórmula ( IIIa ) o ( IIIb ) :  
 con la fórmula ( IIIa )



donde:

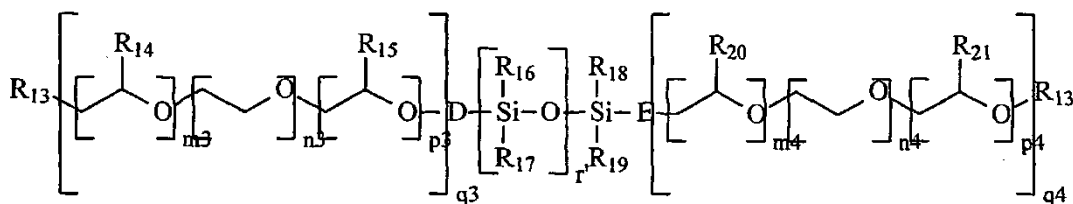
- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> y p<sub>2</sub> representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> representan un número de unidades de óxido etileno inferior o igual a 150,
- q<sub>1</sub> y q<sub>2</sub> representan un número entero igual a al menos 1 y tal que 0 ≤ (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>+p<sub>1</sub>)q<sub>1</sub> ≤ 150 y 0 ≤ (m<sub>2</sub>+n<sub>2</sub>+p<sub>2</sub>)q<sub>2</sub> ≤ 150,
- r representa un número tal que 1 ≤ r ≤ 200
- R<sub>3</sub> representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, - que pertenece preferiblemente al grupo vinilo o al grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico o el grupo de uretanos insaturados tales como el acriluretano, metacriluretano, α-α - dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y el grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o el grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados.
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son hidrógeno o el radical metilo o etilo ,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> representan alquilo lineal o ramificado , o grupos arilo , alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono , o mezcla de los mismos,
- R<sub>12</sub> representa un hidrocarburo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son grupos que pueden estar presentes , las cuales representan un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con la fórmula ( IIIb )



en la que:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente pertenece al grupo vinilo y el grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico, el grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, o el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, ya sean o no sustituidos, o de nuevo al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,
- A es un grupo opcionalmente presente, que, representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono ,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono , o una mezcla de varios de estos monómeros,



(IV)

en la que:

- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $m_4$  y representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- $n_3$  y  $n_4$  representan un número de unidades de óxido etileno inferior o igual a 150,
- $Q_3$  y  $Q_4$  representan un número entero al menos igual a 1 y tal que  $0 \leq (m_3 + n_3 + p_3)Q_3 \leq 150$  y  $0 \leq (m_4 + n_4 + p_4)Q_4 \leq 150$ ,
- 5 -  $r$  representa un número tal que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- $R_{13}$  representa un radical que contienen una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo vinilo o al grupo de

10 esteres de los acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico, el grupo de los uretanos insaturados como el acriluretano, metacriluretano,  $\alpha$ - $\alpha'$  - dimetilisopropenilbenziluretano, aliluretano, así como el grupo de los éteres de alilo o vinilo sustituido o no sustituido, o al grupo de amidas o imidas de etilénicamente insaturados,

- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{21}$  son hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  y  $R_{19}$  representan grupos lineales o ramificados alquilo, o arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezcla de los mismos,
- 15 -  $D$  y  $E$  son grupos que pueden estar presentes, que representan un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

20 o mezclas de estas moléculas .

Las composiciones acuosas también se caracterizan en que son cosméticas, farmacéuticas, composiciones a base de ligantes hidráulicos y son preferentemente de hormigones, cementos, morteros, lechadas, productos lácteos, composiciones detergente, revestimientos de papel, pinturas.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance .

### EJEMPLOS

30 En todos los casos, el solicitante indica que el peso molecular de los polímeros se determina utilizando el método siguiente:

Es un método de análisis por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).  
El eluyente de la CES es tetrahidrofurano .

35 El flujo de analito es 0,8 mL/min.

El producto a analizar se compone de 0,4 % en peso seco del polímero a probar en la fase móvil , que también incluye 0,2 % en peso seco de dimetil formamida .

40 La cadena CES contiene una bomba isocrática (Waters™ 515 ) , un horno que contiene una precolumna de tipo "Guard Column Styragel Waters™" dos columnas lineales de 7,8 mm de diámetro interno y 30 cm de largo de tipo " Styragel ™ Waters HR4E" y un tipo de detector refractométricos RI Waters™ 410.

45 La temperatura de las collumnas y del detector está fija a 35°C.

El software de detección y de tratamiento del cromatograma es el software PSS win GPC científico V 4.02.

50 El CES se calibra por una serie de cinco estándares de sodio de poli (acrilato) proporcionado por Polymer Standards Service™.

La columna se calibra usando patrones de polietilenglicol suministrados por el Polymer Standards Service (PSS), y el peso molecular es de entre 3000 y 12 000 g/mol.

### Ejemplo 1

55 Este ejemplo ilustra el método según la invención para espesar una composición acuosa que es una formulación de crema cosmética de noche, mediante la introducción en la composición a espesar de un polímero que contiene un monómero organofosforado.

60 Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa.

Este ejemplo también ilustra el método de la invención en la que el fenómeno de espesamiento se produce a un pH ácido entre 5,5 y 5,6.

65 Por último, este ejemplo también ilustra la composición acuosa de la invención es una crema de noche , que contiene dicho polímero.

**Prueba N° 1**

5 Para el Prueba n°1, que ilustra la invención, hacemos una formulación de crema de noche cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Este Prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 10 - 80 % en peso de agua,  
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 135 000 g/mol,  
dicho polímero consta de, expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia) y fórmula (Ib) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  
n = 1, m = 0

- 15 a) 30 % de ácido metacrílico,  
b) 24,8 % de acrilato de etilo,  
c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

20 R que designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  $n+m+p=25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

**Tabla 1**

25

Composición de la crema para 100 g de producto final			
Orden de introducción	de	Nombres INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) d los compuestos	Masa (g)
A		Propylene Glycol Dipelargonate	6,00
A		Sucrose Distearate	3,50
A		Isostearyl Isostearate	6,00
A		Cyclomethicone	4,00
A		Hydrogenated Polydecene	4,00
A		Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
A		Sucrose Stearate	1,50
B		Agua desmineralizada	71,00
B		Dispersión acuosa que contiene el polímero organofosforado	3,30
C		Hidróxido de sodio 10% (qsp pH 5,6)	0,20
TOTAL			100,00

Los compuestos correspondientes a la orden de introducción [A] se pesan luego se funden y se homogeneizan a 70°C.

30 Bajo agitación, los compuestos correspondientes a la orden de introducción [B], se añaden a la mezcla, que se emulsiona a continuación, utilizando una turbina de alta velocidad (6000 rpm).  
El pH de la emulsión asciende entonces a 5,5 - 5,6 por medio del hidróxido de sodio [C], la velocidad de agitación habiendo sido aumentada a un valor de 10 000 rpm con el fin de compensar aumento de la viscosidad.

**35 Prueba N° 2**

Este Prueba es una prueba de control, en la que se hizo la misma composición de crema de noche que se especifica para la prueba N°1, excepto que la composición no contiene el polímero con un monómero organofosforado (en su lugar se introdujo la misma cantidad de agua desionizada).

40

Las composiciones correspondientes a las pruebas 1 y 2 se almacenaron en un vial sellado durante 24 horas a 25°C. Después de este tiempo, la viscosidad de la formulación se midió usando un viscosímetro Brookfield™ a velocidades de 2,5, 5, 10, 20, 50 y 100 revoluciones por minuto, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Medida de la viscosidad Brookfield™ (en mPa.s) de la crema		
Velocidad de medida	Prueba n° 2 (tcontrol)	Prueba n° 1 (invención)
2,5 revoluciones por minuto	26000	81000
5 revoluciones por minuto	14200	44500
10 revoluciones por minuto	8000	24250
20 revoluciones por minuto	4500	13250
50 revoluciones por minuto	2180	6150
100 revoluciones por minuto	1260	3650

5 Los resultados de la Tabla 2 muestran un efecto espesante muy marcado obtenido a un pH de entre 5,5 y 5,6 en el caso de la invención, es decir, gracias a la aplicación del polímero que contiene un monómero organofosforado.

### Ejemplo 2

10 Este ejemplo ilustra el método según la invención para espesar una composición acuosa que es una emulsión de crema cosmética de cuidado corporal, mediante la introducción en la composición a espesar de un polímero que contiene un monómero organofosforado.

15 Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa.

Este ejemplo también ilustra el método de la invención en la que el fenómeno de espesamiento se produce a un pH ácido de entre 5,5 y 5,6 .

20 Por último, este ejemplo también ilustra la composición acuosa de la invención cuando es una emulsión cosmética de crema de loción corporal y que contiene dicho polímero. Para las pruebas 3-11, realizamos una formulación de crema cuya composición se muestra en la Tabla 3.

### Prueba N° 3

25 Prueba n° 3 ilustra la técnica anterior y utiliza un polímero que consiste en acrilato de etilo , ácido metacrílico y dimetacrilato de etileno glicol.

### Prueba N° 4

30 Este Prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

35 - 80 % en peso de agua ,  
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 125 000 g/ mol,  
dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

35 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = CH_3$ ,  $R_3 = H$ ,  $n = 6$ ,  $m = 3$ ,

40 a) ácido metacrílico 30,0 %,  
b) 24,8 % de acrilato de etilo,  
c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II ) con:

45 R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

### Prueba N° 5

50 Este Prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua,  
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 124 000 g / mol,

## ES 2 435 540 T3

dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

35 % De Una Mezcla Fórmula (Ia ) y ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- 5
- a) ácido metacrílico 30,0 %,
  - b) 24,8 % de acrilato de etilo,
  - c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

10

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

### Prueba N° 6

15 Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua,
  - 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 108 000 g/mol,
- dicho polímero consta, expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

20

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula (Ic) y fórmula (Id) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $n = 1$ ,  $m = 2$ ,

- 25
- a) ácido metacrílico 30,0 %,
  - b) 24,8 % de acrilato de etilo,
  - c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

30

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

### Prueba N° 7

35 Esta prueba ilustra la invención e utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso agua,
  - 20 % en peso de un peso molecular de un polímero igual a 150 000 g/mol,
- Dicho polímero consta de, expresado en porcentaje de peso de los monómeros:

40

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula (Ia) y fórmula (Ib) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

- 45
- a) 39 % de ácido metacrílico,
  - b) acrilato de etilo 20 %,
  - c) 6 % de un monómero de fórmula ( II) con:

50

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

### Prueba N° 8

55 Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua ,
  - 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 117 000 g/mol,
- dicho polímero consta , expresado en un porcentaje en peso de los monómeros:

60

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia) y fórmula (Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$



- a) 20 % de ácido metacrílico,  
 b) acrilato de etilo 39 %,  
 c) 6 % de un monómero de fórmula ( II) con:

5 R designa el grupo metacrilato,  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno,  
 n + m + p = 25  
 R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

10 **Prueba N° 9**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 15 - 80 % en peso de agua,  
 - 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 145 000 g/mol, dicho polímero está compuesto por , expresado en porcentaje en peso de los monómeros:

20 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia) y fórmula (Ib ) en la que R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H,  
 n = 1 , m = 0

- a) 36 % de ácido metacrílico,  
 b) acrilato de etilo 20 %,  
 c) 9 % de un monómero de fórmula ( II) con:

25 R designa el grupo metacrilato,  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno,  
 n + m + p = 25  
 R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

30 **Prueba N° 10**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 35 - 80 % en peso de agua,  
 - 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 142 500 g/mol,  
 dicho polímero consta, expresado en un porcentaje en peso de los monómeros:

40 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia) y fórmula (Ib ) en la que R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H,  
 n = 1, m = 0

- a) 38 % de ácido metacrílico,  
 b) acrilato de etilo 20 %,  
 c) 7 % de un monómero de fórmula ( II) con:

45 R designa el grupo metacrilato,  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno,  
 n + m + p = 25  
 R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

50 **Prueba N° 11**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 55 - 80 % en peso de agua,  
 - 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 105 500 g/mol,  
 dicho polímero consta , expresado en un porcentaje en peso de los monómeros:

60 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia) y fórmula (Ib ) en la que R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H,  
 n = 1 , m = 0

- a) ácido metacrílico 30,7 %,  
 b ) 25,3 % de acrilato de etilo,  
 c ) 9 % de un monómero de fórmula ( II) con:

65 R designa el grupo metacrilato,  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno,  
 n + m + p = 25

R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

**Tabla 3**

<b>Composición de la emulsión para 100 g de producto final</b>		
Orden de introducción	Nombres INCI de los compuestos	Masa (g)
A	Cetyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) PEG-75 Stearate (and) Ceteth-20 (and) Steareth-20	3,00
A	Octyl Dodecyl Myristate	3,00
A	Caprylic/Capric Triglyceride	3,00
A	Dimethicone	4,00
A	Cyclomethicone	5,00
A	Isopropyl Palmitate	3,00
A	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
B	Agua desmineralizada	69,84
B	Dispersión acuosa que contiene el polímero espesante	3,30
C	Hidróxido de sodio 10% (qsp pH 5,6)	0,16
D	Perfume	0,20
E	Porteina de soja hidrolizada	5,00
TOTAL		100,00

- 5 Los compuestos correspondientes a la orden de introducción [A] se pesan, luego se funden se homogeneizan a 70°C.

Bajo agitación, los compuestos correspondientes a la orden de introducción [B] se añaden a continuación a la mezcla que se emulsiona, utilizando una turbina de alta velocidad (6000 revoluciones por minuto).

10

El pH de la emulsión se eleva entonces a un valor de 5,5 a 5,6 por medio de hidróxido de sodio [C], la velocidad de agitación se aumenta a un valor de 10 000 revoluciones por minuto para compensar el aumento de la viscosidad.

15

Sin dejar de agitar, se añaden los ingredientes restantes [D] y [E] y se homogeneiza.

#### **Prueba N° 12**

20

Este ensayo es una prueba de control sin espesante. La cantidad de dispersión acuosa que contiene el espesante se ha sustituido en la formulación por la misma cantidad de agua desmineralizada.

Las formulaciones correspondientes a los ensayos 3 a 12 se almacenan en un vial sellado durante 24 horas a 25°C. Después de este tiempo, la viscosidad de la formulación se mide usando un viscosímetro Brookfield™ a velocidades de 2,5, 5, 10, 20, 50 y 100 revoluciones por minuto. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

25

<b>Medida de la viscosidad Brookfield™ (en mPa.s) de la crema</b>					
Velocidad de medida	Prueba n° 12 (control)	Prueba n° 3 (técnica anterior)	Prueba n° 4 (invención)	Prueba n° 5 (invención)	Prueba n° 6 (Invención)
2.5 revoluciones/minuto	12400	12400	20000	19200	14400
5 revoluciones/minuto	8600	9200	11000	12800	10000
10 revoluciones/minuto	4800	6400	6750	7700	6900
20 revoluciones/minuto	3000	3800	4000	4450	4150
50 revoluciones/minuto	1400	1880	1950	2200	2160

100 revoluciones/minuto	800	1140	1200	1310	1260

<b>Medida de la viscosidad Brookfield™ (en mPa.s) de la crema</b>					
<b>Velocidad de medida</b>	<b>Prueba nº 7 (invención)</b>	<b>Prueba nº 8 (invención)</b>	<b>Prueba nº 9 (invención)</b>	<b>Prueba nº 10 (invención)</b>	<b>Prueba nº 11 (Invención)</b>
2.5 revoluciones/minuto	62000	19000	31000	41000	16000
5 revoluciones/minuto	37000	12000	20000	24500	11500
10 revoluciones/minuto	21500	8500	12250	15000	7500
20 revoluciones/minuto	12500	4875	7625	8625	4625
50 revoluciones/minuto	5500	2600	3700	4150	2350
100 revoluciones/minuto	3100	1550	2300	2500	1425

Los resultados de la Tabla 4 muestran que, a un pH entre 5,5 y 5,6 , el efecto de espesamiento es mayor en el caso de la invención, que en la prueba de control en la técnica anterior y ello independientemente de la medida de la velocidad de viscosidad Brookfield™.

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra un método según la invención para espesar una composición acuosa que sea una formulación cosmética de leche líquida para el cuerpo, mediante la introducción en la composición a espesar de un polímero que contenga un monómero organofosforado.

Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza con la forma de una dispersión acuosa.

Este ejemplo también ilustra el método de la invención en la que el fenómeno de espesamiento se produce a un pH ácido de entre 6,2 y 6,3.

Por último, este ejemplo también ilustra la composición acuosa según la invención que es una formulación cosmética de leche líquida para el cuerpo, y que contiene dicho polímero.

### Prueba Nº 13

Para la prueba nº13 que ilustra la invención, realizamos una formulación de leche líquida para el cuerpo cuya composición se da en la Tabla 5.

Este ensayo ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua ,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 124 000 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

35 % de una mezcla de fórmula (Ia ) y (Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- a) ácido metacrílico 30,0 %,
- b) 24,8 % de acrilato de etilo,
- c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
 $R'$  es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

Tabla 5

Composición de la leche para 100 g de producto final		
Orden de introducción	Nombres INCI des los componentes	Masa (g)
A	Propylene Glycol Dipelargonate	6,00
A	Hydrogenated Polydecene	5,00
A	Caprylic/Capric Triglyceride	3,00
A	Tocopheryl Acetate	0,50
A	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
B	Propylene Glycol Dipelargonate	1,00
B	Dispersion acuosa que contiene el polímero espesante	3,38
C	Agua desmineralizada	80,32
D	Hidróxilo de sódio 10% (qsp pH 5,6)	0,30
TOTAL		100,00

Los componentes correspondientes a la orden de introducción [A] se pesan y después se homogeneizan.

5 Los compuestos correspondientes a la orden de introducción [B] se pesan, se homogeneizan y se mezclan al compuesto que corresponde con el orden de introducción [C].

10 Bajo agitación, la mezcla de los compuestos correspondientes a la introducción de [B] y [C] se introducen en la mezcla correspondiente a la orden de introducción [A], el conjunto se emulsiona posteriormente usando una turbina de alta velocidad (6000 revoluciones por minuto).

La agitación se mantiene a 6000 revoluciones por minuto.

El pH de la leche se eleva a continuación hasta un valor de 6,2 a 6,3 por medio de hidróxido de sodio [D].

#### 15 **Prueba N° 14**

20 Esta prueba es de control, para la que se realizó la misma composición de leche líquida para el cuerpo que se especifica para la prueba N°13 , excepto que la composición no contiene el polímero con un monómero organofosforado (añadiendo en lugar de la dispersión acuosa que contiene el polímero la misma cantidad de agua desmineralizada).

25 Las composiciones correspondientes a las pruebas 13 y 14 se almacenaron en un vial sellado durante 24 horas a 25°C. Después de este tiempo , la viscosidad de la formulación se midió usando un viscosímetro Brookfield™ a velocidades de 2,5, 5, 10, 20, 50 y 100 revoluciones por minuto, y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Medida de la viscosidad Brookfield™ de leche corporal	
Velocidad de medida	Prueba n° 13 (invención)
2,5 revoluciones por minuto	10400
5 revoluciones por minuto	6700
10 revoluciones por minuto	4225
20 revoluciones por minuto	2562
50 revoluciones por minuto	1285
100 revoluciones por minuto	752

30 La formulación de control fabricada de acuerdo con la prueba n° 14 resultó ser demasiado fluida y era imposible determinar el valor de la viscosidad , independientemente de la velocidad de medición.

Los resultados obtenidos para la prueba n° 13 muestran el marcado efecto espesante obtenido por la aplicación del polímero de acuerdo con la invención, en un pH entre 6,2 y 6,3 en comparación con la formulación de control.

35

**Ejemplo 4**

Este ejemplo ilustra el método según la invención para espesar una composición acuosa que es una formulación de crema cosmética de día contra el envejecimiento mediante la introducción en dicha composición a espesar un polímero que contiene un monómero organofosforado.

5

Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa.

10

Este ejemplo también ilustra el método de la invención en que el fenómeno de espesamiento se produce a un pH ácido entre 5,5 y 5,6.

Por último, este ejemplo también ilustra la composición acuosa de la invención siendo una crema de día, que contiene dicho polímero.

**15 Prueba Nº 15**

Para la prueba nº 15 que ilustra la invención, una formulación de crema de día cuya composición se muestra en la Tabla 7 se lleva a cabo.

20

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua ,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 129 000 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

25

35 % de una mezcla de fórmula (Ia ) y (Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- a) ácido metacrílico 30,0 %,
- b ) 24,8 % de acrilato de etilo,
- c ) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

30

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
 $R'$  es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

35

**Tabla 7**

Composición de la emulsión para 100 g de producto final		
Orden introducción	de Nombres INCI de los componentes	Masa (g)
A	Dimethicone	4,00
A	Ethylhexylmethoxycinnamate	5,00
A	Benzophenone-3	1,00
A	Ethoxydiglycol Oleate	6,00
A	Tocopheryl Acetate	0,50
A	Cetyl Alcohol	2,50
A	Stearyl Alcohol	2,50
A	Propylene Glycol Laurate (and) Ethylcellulose (and) Propylene Glycol Isostearate	6,00
B	Agua desmineralizada	56,40
B	Dispersion aqueuse contenant le polymère épaississant	2,45
C	Aluminum Starch Octenylsuccinate	4,00
C	Glycerin	2,00
C	Butylene Glycol	2,00
C	Dimethicone (and) Dimethiconol	2,00
D	Perfume	0,15
D	Yellow 6	0,40

Composición de la emulsión para 100 g de producto final		
Orden de introducción	Nombres INCI de los componentes	Masa (g)
D	Water (and) Fagus Sylvatica Bud Extract	3,00
E	Aminomethyl Propanol (qsp pH 5,5 - 5,6)	0,10
TOTAL		100,00

Los compuestos correspondientes al orden de introducción [A] se pesan y luego se funden y homogeneizan a 70°C.

- 5 Bajo agitación, los compuestos correspondientes al orden de introducción [B], se añaden a la mezcla a continuación y se emulsiona, utilizando una turbina de alta velocidad (6000 revoluciones por minuto).

La temperatura de la mezcla se baja entonces a 50 °C y los compuestos correspondientes al orden de introducción [C], se añaden mientras se mantiene la agitación .

10

Aún bajo agitación , los compuestos correspondientes al orden de introducción [D] se añaden y el pH se ajusta a un valor de entre 5,5 y 5,6 por medio del compuesto correspondiente al orden de introducción [E].

#### Prueba N° 16

15

Este ensayo es una prueba de control , en la que se lleva a cabo la misma composición de crema de día que se especifica en la prueba N° 15, excepto que la composición no contiene el polímero con un monómero organofosforado (en lugar de la dispersión acuosa que contiene el espesante polimérico se introduce la misma cantidad de agua desmineralizada).

20

La formulación terminada se almacena en un envase cerrado durante 24 horas a 25 °C. Después de este tiempo, la viscosidad de la formulación se midió usando un viscosímetro Brookfield™ a velocidades de 2,5, 5, 10, 20, 50 y 100 revoluciones por minuto, y los resultados se muestran en la Tabla 8.

25

**Tabla 8**

Medida de la viscosidad Brookfield™ de la crema de día		
Velocidad de medida	Prueba n° 16 (control)	Prueba n° 15 (invención)
2,5 revoluciones por minuto	23000	32000
5 revoluciones por minuto	17500	20000
10 revoluciones por minuto	9750	12750
20 revoluciones por minuto	5750	7500
50 revoluciones por minuto	3000	4200
100 revoluciones por minuto	1600	2600

Los resultados de la Tabla 8 muestran un muy marcado efecto espesante obtenido a un pH entre 5,5 y 5,6 en el caso de la invención, es decir, por la aplicación del polímero que contiene el monómero organofosforado.

30

#### Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el método de la invención para espesar un gel en agua mediante la introducción de un polímero que contiene un monómero organofosforado.

35

Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa.

40

Este ejemplo ilustra la capacidad de tales polímeros de la invención para desarrollar un espesamiento del pH por debajo del pH en el que los polímeros de la técnica anterior desarrollaban este efecto.

Para cada uno de los números de prueba 17 a 20, una formulación acuosa que tiene un contenido final de polímero espesante de un 3 % en peso seco de polímero con respecto al peso total de la formulación se prepara, usando el procedimiento descrito a continuación.

45

## ES 2 435 540 T3

En un vaso de precipitados de 600 ml, se pesan 15g en peso seco de espesante polímero a testar y 500 g de agua desionizada cs.

5 La mezcla se coloca entonces bajo agitación suave para asegurar una mezcla adecuada y sin la incorporación de aire al medio.

### Prueba N° 17

10 Este ensayo ilustra la técnica anterior y pone en práctica un polímero es un copolímero acrílico comercializado por Noveon™ bajo el nombre de Carbopol Aqua SF1™.

### Prueba N° 18

15 Esta prueba ilustra la técnica anterior y se emplea un polímero que es un terpolímero de ácido metacrílico, acrilato de etilo y dimetacrilato de etileno glicol.

### Prueba N° 19

20 Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa consistente en:

- 80 % en peso de agua,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 132 000 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

25 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

- 30 a) ácido metacrílico 30,0 %,  
b) 24,8 % de acrilato de etilo,  
c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II ) donde:

35 R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

### Prueba N° 20

40 Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

- 80 % en peso de agua,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 131 500 g/mol, dicho polímero const , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

45 35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

- 50 a) ácido metacrílico 28,9 %,  
b) 23,6 % de acrilato de etilo,  
c) 12,5 % de un monómero de fórmula ( II ) donde:

55 R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

El pH de la formulación se controla continuamente con un medidor de pH .

60 A continuación se añade en porciones hidróxido de sodio (10 %) se mezclan hasta la estabilización del pH y se mide la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto (véase la Tabla 9).

Este proceso se repite hasta que la viscosidad aumenta rápidamente, la curva adoptando una trayectoria casi vertical. El aumento de la viscosidad determina claramente el pH a partir del cual el polímero viscosiza el medio.

65 Las mediciones de viscosidad se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9**

Prueba n° 17 Técnica anterior		Prueba n° 18 Técnica anterior		Prueba n° 19 Polímero de la invención		Prueba n° 20 Polímero de la invención	
pH	Viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto (mPa.s)	pH	Viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto (mPa.s)	pH	Viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto (mPa.s)	pH	Viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto (mPa.s)
5,00	20,00	5,54	12,00	5,00	30,00	5,00	32,00
6,10	20,00	5,95	26,00	5,20	40,00	5,20	40,00
6,25	64,00	6,12	70,00	5,35	74,00	5,30	50,00
6,35	176,00	6,15	220,00	5,50	480,00	5,40	80,00
6,40	725,00	6,18	690,00	5,60	610,00	5,45	260,00
-	-	6,20	1100,00	5,65	1360,00	5,56	1800,00

5 La tabla 9 se utiliza para representar la evolución de la viscosidad en función del pH en cada uno de las pruebas N° 17 a 20: la Figura 1/3 representa la evolución de la viscosidad Brookfield™ medida a 100 revoluciones por minuto en función del pH.

Se puede ver claramente que el efecto de espesamiento se produce con los polímeros de acuerdo con la invención, a un pH mucho más bajo que al que se produce con los polímeros de la técnica anterior.

**10 Ejemplo 6**

Este ejemplo ilustra el método de la invención para espesar un gel en agua mediante la introducción de un polímero que contiene un monómero organofosforado.

15 Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa .

Este ejemplo ilustra la capacidad de tales polímeros de la invención desarrollar un espesamiento a un pH por debajo al pH en el que los polímeros de la técnica anterior producen este efecto.

20 Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en la alternativa de que se pone en práctica la técnica de "back-acid".

El siguiente procedimiento permite cuantificar la capacidad de un polímero de la invención para desarrollar un espesante a un nivel satisfactorio de pH usando la técnica de "back-acid". En virtud de este método , el pH de la formulación que contiene el polímero se lleva a un valor de aproximadamente 8 y luego se desciende a 4. Esta técnica permite poner de relieve el pH útil del polímero.

**25 Prueba N° 21**

30 Para este fin, una formulación acuosa se prepara como sigue:

En un vaso de precipitados de 600 ml, se pesan 25 g de una dispersión acuosa de polímero a testar y 500 cs de agua desionizada, el polímero a testar siendo un polímero de acuerdo con la invención. Dicha dispersión acuosa se compone de:

35

- 80 % en peso de agua,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 128 000 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

40

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula (Ia) y fórmula (Ib) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

45

- a) ácido metacrílico 30,0 % ,
- b) 24,8 % de acrilato de etilo ,
- c) 10,2 % de un monómero de fórmula ( II) con:

R designa el grupo metacrilato,  
 R1 y R2 es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
 R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

50



La mezcla se coloca entonces bajo agitación suave para asegurar una mezcla adecuada y sin la incorporación de aire en el medio .

5 El pH de la formulación se controla continuamente con un medidor de pH.

10 A continuación, se añaden pequeñas cantidades de hidróxido de sodio en porciones (10 %) , se mezcla hasta la estabilización del pH y se mide la viscosidad Brookfield™ de la formulación a 100 revoluciones por minuto. Este proceso se repite hasta que el pH alcanza un valor de aproximadamente 8. Una vez que se alcanza este valor, se desciende el pH de nuevo a un valor de aproximadamente 4 con ácido láctico añadido en pequeñas fracciones , el pH y la viscosidad Brookfield™ a 100 revoluciones por minuto siendo medidas después de cada adición de ácido.

**Tabla 10**

<b>pH de la solución</b>	<b>Viscosidad Brookfield™ 100 revoluciones por minuto (mPa.s)</b>
4,78	17
5,54	26
5,85	39
6	61
6,15	106
6,26	200
6,45	380
6,62	458
7,1	550
8,3	624
8,3	624
7,53	500
6,71	240
6,55	187
6,32	145
6,01	117
5,5	68
5,5	68
4,98	50

15 Los resultados se muestran en la Tabla 10.

20 Ellos ayudan a establecer la Figura 2/3 que muestra la variación en función del pH, y de la viscosidad Brookfield medida a 100 revoluciones por minuto , durante el período en que aumenta el pH, y durante el período en el que el pH disminuye.

Esta figura ilustra el efecto espesante desarrollado por el polímero de acuerdo con la invención, cuando se implementa como parte de una técnica llamada de "back-acid".

**25 Ejemplo 7**

Este ejemplo ilustra el método de la invención , para espesar un gel en agua mediante la introducción de un polímero que contiene un monómero organofosforado.

30 Este ejemplo también ilustra el método de acuerdo con la invención en el que dicho polímero se utiliza como una dispersión acuosa.

35 Este ejemplo ilustra la capacidad de tales polímeros de la invención desarrollar un espesamiento con un pH por debajo de pH en el que los polímeros de la técnica anterior desarrollaron este efecto.

Para las pruebas N° 22 a 25, se prepara una formulación acuosa que tiene un contenido final de polímero espesante de un 3 % en peso seco de polímero con respecto al peso total de la formulación usando el procedimiento descrito a continuación.

- 5 En un vaso de precipitados de 600 ml , se pesan 15 g en peso seco de espesante polímero a testar y 500 g de agua desionizada cs.

La mezcla se coloca entonces bajo agitación suave para asegurar una mezcla adecuada y sin la incorporación de aire en el medio.

10

**Prueba N° 22**

Esta prueba ilustra la técnica anterior y utiliza un polímero que es un copolímero acrílico comercializado por Noveon™ bajo el nombre de Carbopol Aqua SF1™ .

15

**Prueba N° 23**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

20

- 80 % en peso de agua,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 141 000 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

25

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

30

- a) 32,4 % de ácido acrílico y ácido metacrílico 3,6 %,
- b) 23,0 % de acrilato de etilo,
- c) 6,0 % de un monómero de fórmula ( II ) donde:

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
 $R'$  es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

35

**Prueba N° 24**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en :

40

- 80 % en peso de agua,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 140 500 g/mol, dicho polímero consta, expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

45

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

50

- a) ácido metacrílico 36,0 %,
- b) 23,0 % de acrilato de etilo,
- c) 6,0 % de un monómero de fórmula ( II ) con:

R designa el grupo metacrilato,  
 $R_1$  y  $R_2$  es hidrógeno,  
 $n + m + p = 25$   
 $R'$  es un radical de hidrocarburo ramificado que tiene 16 átomos de carbono .

55

**Prueba N° 25**

Esta prueba ilustra la invención y utiliza una dispersión acuosa que consiste en:

60

- 80 % en peso de agua ,
- 20 % en peso de un polímero de peso molecular igual a 137 500 g/mol, dicho polímero consta , expresado como un porcentaje en peso de los monómeros:

65

35 % de una mezcla de monómeros de fórmula ( Ia ) y fórmula ( Ib ) en la que  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

- a) ácido metacrílico 34,0 % y 2,0 % de etileno glicol dimetacrilato ,

## ES 2 435 540 T3

- b) 23,0 % de acrilato de etilo,
- c) 6,0 % de un monómero de fórmula ( II) donde:

5 R designa el grupo metacrilato,  
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno,  
n + m + p = 25  
R' es el radical hidrocarbonado que tiene 22 átomos de carbono.

10 La Figura 3/3 representa la evolución de la viscosidad Brookfield™ medida a 100 revoluciones por minuto en función del pH .

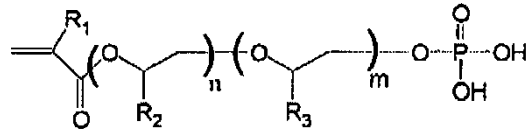
15 Se puede ver claramente que el efecto de espesamiento se produce con los polímeros de acuerdo con la invención a un pH mucho más bajo que aquél en el que toma el efecto el espesamiento de con los polímeros de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

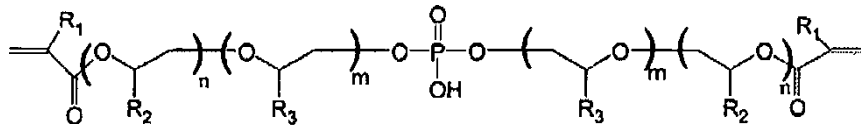
1. - Un método de espesar una composición acuosa, mediante la introducción en dicha composición de al menos un polímero espesante, caracterizado porque dicho polímero tiene más de 80 000 g de peso molecular g/mol y contiene al menos un monómero aniónico que es un monómero organofosforado.

5

2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero organofosforado se selecciona de las moléculas de las fórmulas:

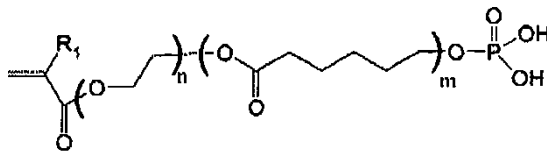


$\text{R}_1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_3$  : H,  $\text{CH}_3$   
 (Ia)

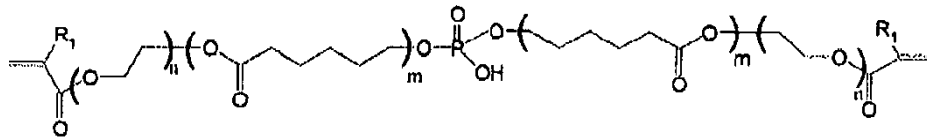


$\text{R}_1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_3$  : H,  $\text{CH}_3$   
 (Ib)

15

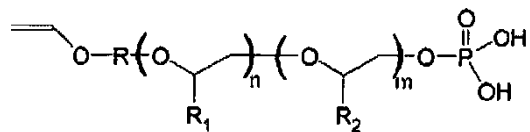


$\text{R}_1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 (Ic)

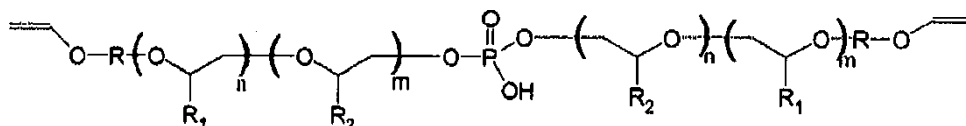


$\text{R}_1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 (Id)

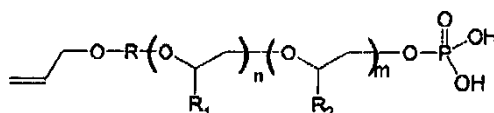
20



$\text{R}_1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2$  : H,  $\text{CH}_3$   
 (Ie)

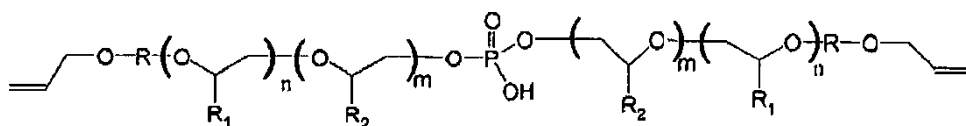


$R_1 : H, CH_3$   
 $R_2 : H, CH_3$   
 (If)



$R_1 : H, CH_3$   
 $R_2 : H, CH_3$   
 (Ig)

5



$R_1 : H, CH_3$   
 $R_2 : H, CH_3$   
 (Ih)

y mezclas de los mismos, siendo n un número entero entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 20, m denotando un número entero entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, y R es una cadena alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

10

3. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la composición a espesar tiene un pH de entre 5 y 7, preferiblemente de entre 5 y 6,5, más preferiblemente de entre 5,5 y 6.

15

4. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho polímero se introduce en la composición acuosa a espesar en forma de polvo, y/o como una dispersión acuosa, y/o como una dispersión en un disolvente, y/o como dispersión inversa, y/o como una solución acuosa y/o como una solución de disolvente.

20

5. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque implementa la técnica «back-acid», es decir, que comprende las etapas de introducción de dicho polímero en la composición acuosa a espesar, de la introducción de un compuesto alcalino para aumentar el pH a un valor mayor que 5, preferiblemente 6, más preferiblemente 6,5, y luego disminuir el pH con un compuesto ácido a un valor menor a 7, preferiblemente a 6,5, más preferiblemente menos de 5,5.

25

6. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho polímero contiene opcionalmente:

30

a) al menos otro monómero aniónico diferente al monómero organofosforado,

b) y/o al menos un monómero no iónico de vinilo,

c) y/o al menos un monómero no iónico que tiene un grupo hidrófobo,

d) y/o al menos un monómero organofluorado o organosililato o mezclas de los mismos,

35

e) y/o al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferente a los monómeros organofosforados de las fórmulas (Ib), (Id), (If) y (Ih).

7. - Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho polímero contiene, expresado en un porcentaje en peso de cada componente, de 0,01 a 100%, preferiblemente de 10 a 100%, muy preferiblemente de 20 a 100% del monómero organofosforado y:

40

a) de 0 a 90 % de al menos otro monómero aniónico diferente al monómero organofosforado,

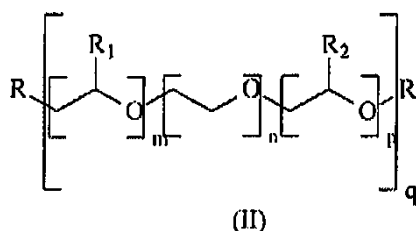
b) de 0 a 50 % de al menos un monómero no iónico de vinilo,

- c ) de 0 a 20 % de al menos un monómero no iónico que tenga un grupo hidrófobo,  
 d) de 0 a 10 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicate o mezclas de los mismos,  
 e) de 0 a 5 % de al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2  
 5 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferente a los monómeros organofosforados de fórmulas (Ib), (Id), (Si) y (Ih) la suma de los porcentajes en peso de los monómeros que constituyen dicho polímero siendo de 100.

8 . - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el monómero aniónico a) es un monómero etilénicamente insaturado con función carboxílica elegido de entre los monómeros con  
 10 insaturación etilénica y con una función monocarboxílica y es entonces preferiblemente ácido acrílico, metacrílico, crotónico, isocrotónico, cinámico, o mezclas de los mismos, o seleccionado de entre los hemiesteres de diácidos y es preferentemente un C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácidos maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o elegido de entre los monómeros con insaturación etilénica y con una función dicarboxílica en estado ácido o estado salificado, y preferentemente de entre el ácido itacónico, maleico, fumárico, mesacónico, o mezclas de los  
 15 mismos, o se seleccionan a partir de anhídridos de ácidos carboxílicos, y es entonces preferiblemente anhídrido maleico.

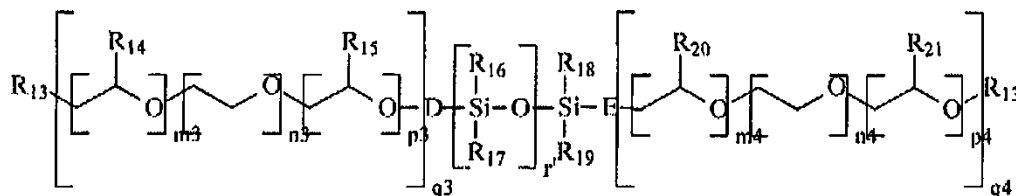
9. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el monómero no iónico de vinilo b ) se selecciona de entre los ésteres, los amidas o los nitrilos de ácido acrílico y metacrílico, y es preferentemente escogido entre los acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2 - etil- hexilo, y mezclas de los  
 20 mismos o se selecciona de acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, y mezclas de los mismos.

10. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el monómero no iónico con  
 25 grupo hidrófobo c) es un monómero de fórmula (II):



en la que:

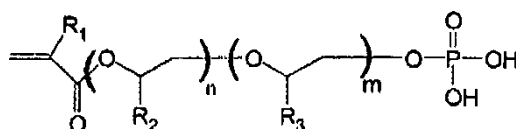
- 30 - m y p representa un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,  
 - n representa un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,  
 - q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , y preferentemente tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,  
 - R<sub>1</sub> es hidrógeno o el radical metilo o etilo,  
 35 - R<sub>2</sub> representa hidrógeno o el radical metilo o etilo,  
 - R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo vinilo y al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, viniloftálico así como al grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o de nuevo al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,  
 40 - R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 5 a 50 átomos de carbono, y representa preferiblemente un radical hidrocarbonado que tiene de 12 a 50 átomos de carbono y muy preferiblemente un hidrocarburo que tiene 16 a 36 átomos de carbono.
- 45 11. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el monómero de reticulación e) se selecciona entre el grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, acrilato de alilo, los maleatos de alilo, metilen-bis - acrilamida, metilen-bis - metacrilamida, tetrallyloxyethane, triallylcyanurates, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, o elegidos entre las moléculas de fórmula (IV):



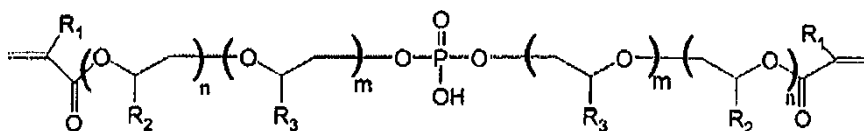
(IV)

en la que:

- 5 - m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> y p<sub>4</sub> representan un número de unidades de óxido de alqueno inferior o igual a 150,  
 - n<sub>3</sub> y n<sub>4</sub> representan un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,  
 - q<sub>3</sub> y q<sub>4</sub> representan un número entero igual a al menos 1 y tal que 0 ≤ (m<sub>3</sub>, n<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 y 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,  
 - R representa un número tal que 1 ≤ r' ≤ 200,
- 10 - R<sub>13</sub> representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo vinilo y el grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilfáltico así como al grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, méthacriluretano, α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y para el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o de nuevo al grupo de amidas o imidas etitenicamente insaturados,
- 15 - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> son hidrógeno o radical metilo o metilo,  
 - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan grupos lineales o ramificados de alquilo, o arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezcla de los mismos,  
 - D y E son grupos que pueden estar presentes, representan un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o mezclas de estas moléculas.
- 20 12. - Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho polímero tiene un peso molecular mayor de 100 000 g/mol y preferiblemente superior a 120 000 g/mol.
- 25 13. - Composiciones acuosas espesadas, caracterizadas porque contienen como espesante un polímero que contiene al menos un monómero aniónico que es un monómero organofosforado, dicho polímero teniendo un peso molecular superior a 80 000 g/mol, preferiblemente superior a 100 000 g/mol, más preferiblemente mayor de 120 000 g/mol.
- 30 14. - Composiciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizadas porque el monómero organofosforado se selecciona de entre las moléculas de fórmulas:

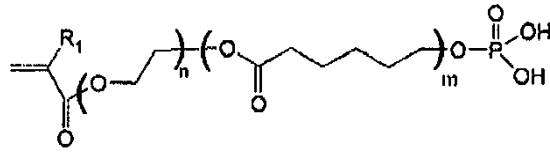


R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (1a)



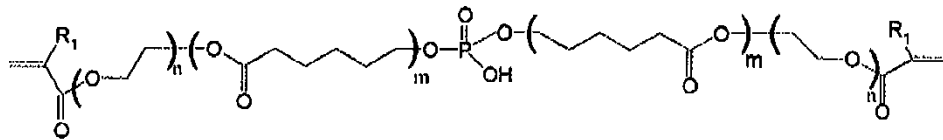
R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>3</sub> : H, CH<sub>3</sub>  
 (1b)

35



$R_1 : H, CH_3$

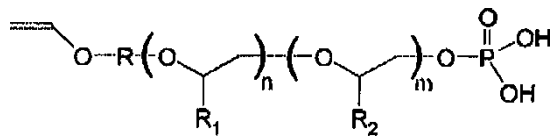
(Ic)



$R_1 : H, CH_3$

(Id)

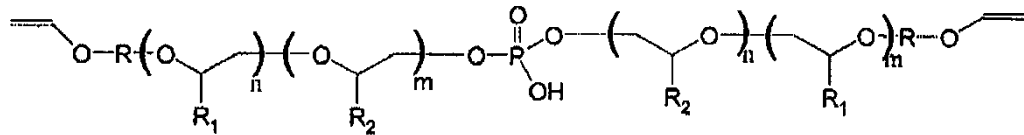
5



$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ie)

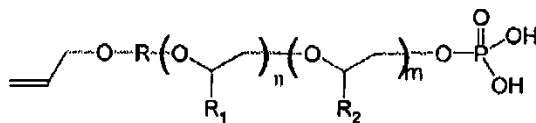


$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(If)

10

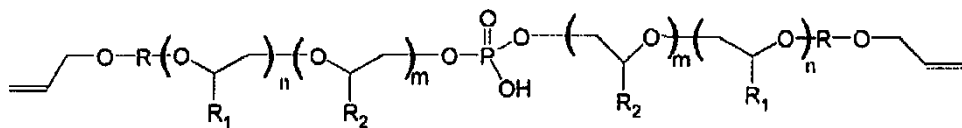


$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ig)

15



$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

(Ih)



y mezclas de los mismos , siendo n un número entero entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 20, m denota un número entero entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, y R es una cadena alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

5

15. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizadas porque tienen un pH entre 5 y 7, preferiblemente entre 5 y 6,5, más preferiblemente entre 5,5 y 6.

10

16 . - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizadas porque dicho polímero espesante contiene opcionalmente:

15

- a) al menos otro monómero aniónico diferente al monómero organofosforado,
- b ) y/o al menos un monómero no iónico de vinilo,
- c ) y/o al menos un monómero no iónico que tiene un grupo hidrófobo,
- d ) y/o al menos un monómero organofluorado o organosililato o mezclas de los mismos,
- e) y/o al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables , siendo dicho monómero diferente monómeros organofosforados de las fórmulas (lb), (ld), (lf) y (ih).

20

17 . - Composiciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizadas porque el mencionado polímero espesante contiene, expresado en porcentaje en peso de cada componente, de 0,01 a 100 %, preferiblemente de 10 a 100% , y más preferentemente 20 a 100 % del monómero organofosforado y:

25

- a) de 0 a 90 % de al menos otro monómero aniónico diferente del monómero organofosforado,
- b ) de 0 a 50 % de al menos un monómero no iónico de vinilo,
- c ) de 0 a 20 % de al menos un monómero no iónico con grupo hidrófobo,
- d ) de 0 a 10 % de al menos un monómero organofluorado o organosililato o mezclas de los mismos,
- e) de 0 a 5 % de al menos un monómero de reticulación, es decir, un monómero que tiene al menos 2 enlaces polimerizables, siendo dicho monómero diferentes a los monómeros organofosforados de las fórmulas (lb) , (ld) , (Si) y (lh) la suma de los porcentajes en peso de los monómeros que constituyen dicho polímero es de 100.

30

35

18. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 ó 17 , caracterizadas porque el mononmero aniónico a) que contiene el espesante polimérico es un monómero etilénicamente insaturado con una función carboxílica elegido de entre los monómeros con insaturación etilénica y con función monocarboxílica y es entonces preferiblemente ácido acrílico, metacrílico, crotónico, isocrotónico, cinámico, o mezclas de los mismos, o seleccionado de entre los hemiesteres de diácidos y es entonces preferiblemente un monoéster en C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácidos maleico o itacónico, o mezclas de los mismos, o elegido de entre los monómeros de insaturación etilénica y con una función dicarboxílica en el estado ácido o salificado, y preferentemente de entre ácido, itacónico, maleico, fumárico, mesacónico, o mezclas de los mismos, o bien seleccionado de entre los anhídridos de ácidos carboxílicos, y es entonces preferiblemente anhídrido maleico.

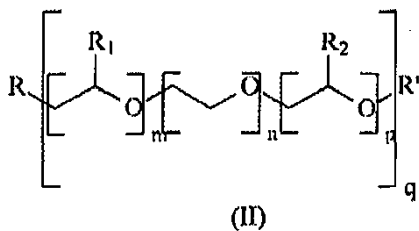
40

45

19. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 ó 17, caracterizadas porque el monómero no iónico de vinilo b) que contiene el espesante polimérico se selecciona a partir de ésteres, amidas, nitritos de ácido acrílico o metacrílico, y es entonces lo más preferiblemente seleccionado de acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, butilo, 2 - etil- hexilo, y mezclas de los mismos, o bien se selecciona de entre el acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, y mezclas de los mismos.

50

20. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 ó 17 , caracterizadas porque el monómero no iónico con grupo hidrófobo c ) que contiene el espesante polimérico es un monómero de fórmula ( II ) :



55

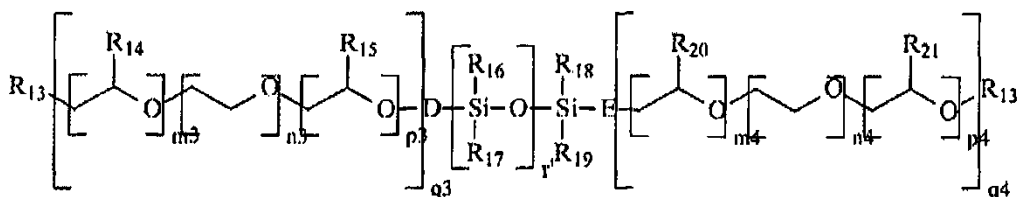
en la que:

- m y p representa un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n representa un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150 unidades,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , y preferentemente tal que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,

60

- R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo o etilo,
- R<sub>2</sub> representa hidrógeno o metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente perteneciente al grupo vinilo y el grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tales como el acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, y también al grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o también al grupo de amidas o imidas de etilénicamente insaturados,
- R' representa hidrógeno o un hidrocarburo que tienen de 5 a 50 átomos de carbono, y representa preferiblemente un hidrocarburo que tienen de 12 a 50 átomos de carbono y muy preferiblemente un hidrocarburo que tiene 16 a 36 átomos de carbono, radicales radicales radicales.

21. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 ó 17, caracterizadas porque el monómero de reticulación c) que contiene el espesante polimérico se selecciona del grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, la acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis - acrilamida, metilen-bis - metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres alílicos obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, o elegido de entre las moléculas de fórmula (IV):



(IV)

20 en la que:

- m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> y p<sub>4</sub> representan un número de unidades de óxido de alquileo inferior o igual a 150,
- n<sub>3</sub> y n<sub>4</sub> representar un número de unidades de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q<sub>3</sub> y q<sub>4</sub> representan un número entero igual a al menos 1 y tal que 0 ≤ (m<sub>3</sub>+n<sub>3</sub>+p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 y 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,
- r' representa un número tal que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R<sub>13</sub> representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, preferentemente pertenece al grupo vinilo y el grupo de esteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de uretanos insaturados tales como acriluretano, methacriluretano, α-α' dimetil - isopropenilbenziluretano, aliluretano, también el grupo de los éteres alílicos o vinílicos, sustituidos o no, o también al grupo de amidas o imidas etilénicamente insaturados,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> representan hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> representan grupos lienes o ramificados alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o mezcla de los mismos,
- D y E son grupos que pueden estar presentes, representan un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o mezclas de estas moléculas.

22. - Composiciones acuosas de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 21, caracterizada porque se trata de composiciones cosméticas, farmacéuticas, composiciones a base de igantes hidráulicos y son entonces preferiblemente de hormigón, cemento, morteros, lechadas, composiciones lácteos, detergentes, revestimientos de papel, pinturas.

Figura 1

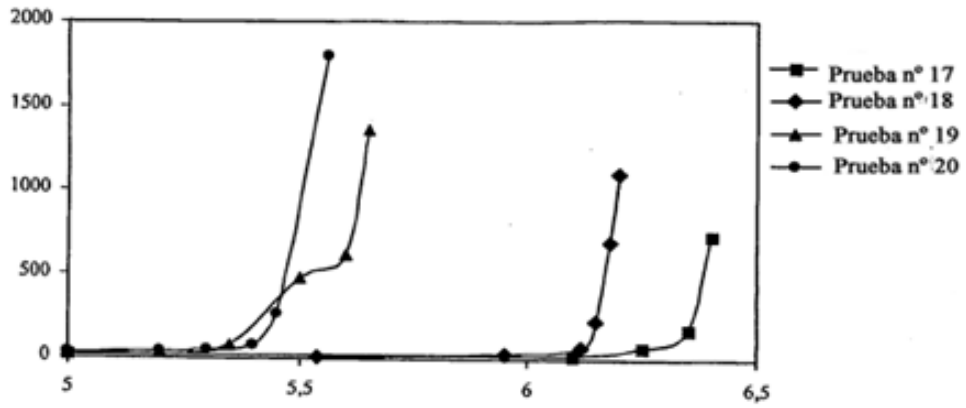


Figura 2

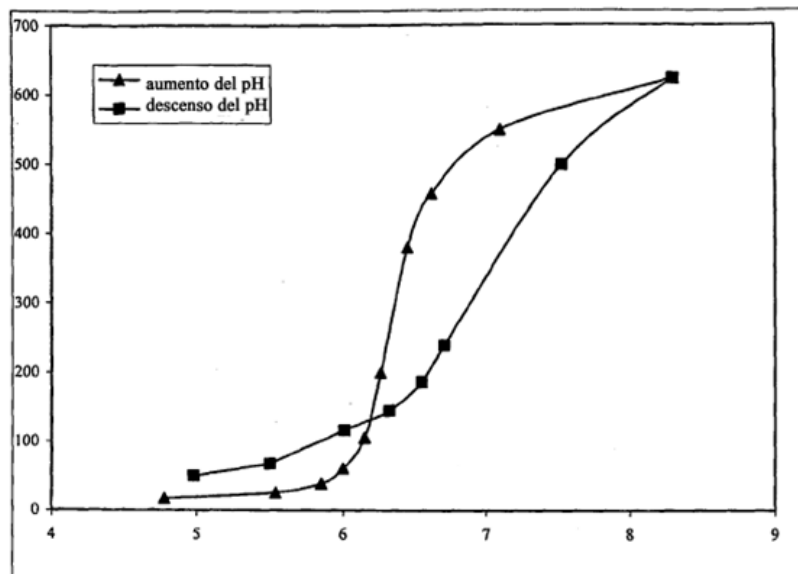


Figura 3

