

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 146**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/442** (2006.01)

**C08G 77/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007** **E 07717646 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 1987083**

54 Título: **Macrómeros de copolíoles de silicona polimerizables y polímeros preparados con los mismos**

30 Prioridad:

**24.02.2006 US 776611 P**

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

**30.09.2014**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)**

**LEGAL DEPARTMENT 9911 BRECKSVILLE ROAD  
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**ROY, AROOP KUMAR y  
TAMARESELVY, KRISHNAN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 500 146 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

Macrómeros de copolios de silicona polimerizables y polímeros preparados con los mismos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar macrómeros de dimeticona copolios polimerizables por radicales que contienen insaturación etilénica y a los polímeros obtenidos de los mismos. El macrómero polimerizable etilénicamente se forma a partir de la reacción de una dimeticona copoliol que contiene grupos hidroxilo terminales o pendientes y anhídrido itacónico. El macrómero obtenido es homopolimerizable o copolimerizable con monómeros etilénicamente insaturados.

**Antecedentes**

Una clase de polímeros que contienen silicio conocidos como polidimetilsiloxanos es ampliamente empleada en la industria de los recubrimientos y del cuidado personal. En las formulaciones de recubrimiento, se utilizan polidimetilsiloxano y sus derivados cada vez más para la modificación general de las propiedades de la superficie, ya que proporcionan repelencia al agua y al aceite, resistencia a las manchas, propiedades de barrera, propiedades tensioactivas y lubricidad. En las formulaciones para el cuidado personal, el uso del polidimetilsiloxano y los derivados del mismo, concretamente dimeticona copolios, ha ganado una amplia aceptación para las características tensioactivas de las últimas y el efecto positivo sobre las propiedades sensoriales de una composición dada.

Los intentos para mejorar las propiedades físicas de dichas formulaciones mediante la incorporación de dimeticona copolios a la composición han tenido un éxito limitado. Estos derivados de polidimetilsiloxano con frecuencia eran incompatibles con los polímeros polares y/u otros ingredientes típicamente contenidos en los revestimientos y las composiciones para el cuidado personal. Muchas veces se han tenido que emplear aditivos auxiliares para compatibilizar el derivado de polidimetilsiloxano y los tensioactivos aniónicos y los polímeros catiónicos utilizados típicamente en las industrias de los recubrimientos y del cuidado personal para evitar la separación de fases de los componentes clave durante los períodos de almacenamiento prolongados.

Por consiguiente, se han realizado esfuerzos para incorporar covalentemente los derivados de polidimetilsiloxano a la cadena principal del polímero diana en un esfuerzo para compatibilizar los componentes de silicona y polímero de la formulación. La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.403.074 describe un polímero que contiene silicona obtenido por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de dimeticona copoliol a través de un mecanismo de radicales libres. La descripción de la patente supone que el injerto de los monómeros sobre la dimeticona copoliol se produce durante la reacción de polimerización. Sin embargo, no es evidente a partir de la descripción en qué medida (si la hay) el dimeticona copoliol se incorpora covalentemente a la cadena principal del polímero o si se forma un interpolímero de dimeticona copoliol y los monómeros polimerizados por radicales libres. Para los compuestos de carbinol polihidroxilados, la transferencia de cadena puede ser a menudo un problema significativo durante la polimerización de radicales libres, y esto puede evitar la copolimerización eficaz de tales compuestos con otros monómeros etilénicamente insaturados.

En otro enfoque, se han sintetizado macrómeros de silicona que contienen insaturación terminal a través de la polimerización aniónica de monómeros de hexametilticlotrisiloxano (D3) a partir de un polímero vivo de peso molecular controlado. La terminación de la reacción de polimerización aniónica se logra a través de la reacción directa del anión polimérico vivo con agentes de terminación que contienen halógeno, tales como, compuestos de clorosilano que contienen un grupo vinilo polimerizable. El siloxano terminado con vinilo obtenido que contiene macrómeros se puede polimerizar a su vez con otros monómeros insaturados copolimerizables para obtener copolímeros que contienen silicona como se describe en la Patentes de los Estados Unidos Núms. 4.693.935 y 4.728.571. Sin embargo, la síntesis de estos macrómeros es muy difícil y dado el peso molecular relativamente alto del macrómero resulta arduo separar las impurezas que no han reaccionado del producto de reacción.

En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.162.472, se describe un macrómero de dimeticona copoliol terminado en vinilo que se informa proféticamente que es sintetizado por esterificación de ácido acrílico con una dimeticona copoliol terminada en hidroxilo. La masa de reacción se calienta de 140 a 180°C y la descripción indica que el éster de silicona que contiene vinilo supuestamente obtenido se copolimeriza posteriormente sin purificación adicional. Como es bien sabido, la esterificación del ácido carboxílico con un alcohol es una reacción lenta con rendimientos moderados para sustratos oligoméricos o poliméricos. Adicionalmente, también es bien sabido en la técnica de la química del ácido acrílico que este monómero altamente reactivo se dimeriza espontáneamente a temperatura ambiente a través de un mecanismo iónico inducido térmicamente en donde el protón se disocia del grupo de ácido carboxílico formando un anión carboxilato que posteriormente se añade a ácido acrílico a través de una adición de tipo Michael para dar el dímero. Este fenómeno se acelera sustancialmente a temperaturas crecientes. A las temperaturas de reacción indicadas en la descripción de la 472 el ácido acrílico material de partida se dimerizaría

rápida-mente consumi-endo la mayor parte de, si no todo, este reactivo para rendir una mezcla compleja de productos. Dado que la esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol es lenta y que el ácido acrílico se oligomeriza rápidamente a las temperaturas de reacción indicadas en la descripción de la 472, es difícil percibir cómo se obtiene el producto pretendido. Incluso si se formara algún producto, sería difícil, llevaría tiempo, y sería costoso separar el producto deseado de la masa de reacción.

Un procedimiento de esterificación más tradicional para la funcionalización de una dimeticona copoliol con un grupo terminal vinilo consiste en hacer reaccionar un cloruro de ácido tal como cloruro de acrililo con la dimeticona copoliol y emplear una base para eliminar el HCl liberado. El uso del cloruro de acrililo elimina los problemas de oligomerización espontánea sufrido por el uso de ácido acrílico como se establece en la descripción de la 472. Sin embargo, se genera una sal como subproducto de la reacción de esterificación. Las sales no sólo son difíciles de eliminar de los macrómeros sino que también pueden ser perjudiciales para la posterior polimerización del macrómero.

Además de los problemas afrontados en la síntesis de los macrómeros precedentes, las actividades de polimerización de estos macrómeros de tipo acrilato son similares a las actividades de polimerización de los comonómeros destinados a la copolimerización en la cadena principal del polímero, debido a la naturaleza sin obstáculos de la insaturación carbono-carbono en el grupo vinilo terminal. Es una práctica común variar la reactividad del monómero como un enfoque para la alteración de la estructura del copolímero y de ese modo las propiedades físicas y químicas de este último.

Por consiguiente, existe una necesidad de macrómeros más recientes que contengan silicona que se sinteticen y se purifiquen fácilmente y muestren actividades de polimerización que permitan la flexibilidad en la copolimerización para generar copolímeros con propiedades deseables. Los autores de la presente invención han descubierto ahora inesperadamente semejante macrómero de silicona a través de una reacción prevista originalmente para preparar compuestos fácilmente polimerizables que contengan el radical itaconato.

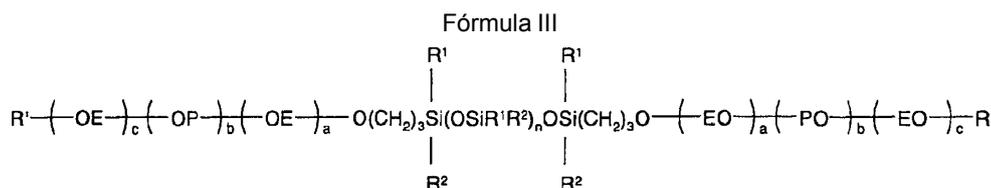
La presente invención proporciona macrómeros de dimeticona copoliol que son fácilmente sintetizados y que tienen actividades de polimerización inesperadas que permiten la fácil copolimerización para generar productos con propiedades deseables. Los macrómeros de copoliol de la invención se sintetizan a partir de la reacción de una dimeticona copoliol y anhídrido itacónico. Las dimeticona polioles contienen grupos poliéter terminales o pendientes que terminan en un grupo hidroxilo activo. Se conoce la reacción de un compuesto de hidroxisilicona tal como una dimeticona copoliol con un anhídrido cíclico. Como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.560.544 y 5.296.625, la reacción de los grupos hidroxilo activos del copoliol con el anhídrido proporciona el hemi-éster de copoliol del anhídrido. Aunque estas patentes describen la reacción de una dimeticona copoliol con una variedad de anhídridos cíclicos (incluyendo el anhídrido maleico olefínicamente insaturado), no se describe ni se sugiere el uso de anhídridos que contienen insaturación olefínica exocíclica. Además, la patente 544 menciona que el polímero de silicona derivatizado se utiliza como agente tensioactivo, agente humectante, detergente, emulsionante o lubricante de fibra, y la descripción de la 625 ilustra que los ésteres obtenidos son útiles en aplicaciones textiles y de cuidado personal para proporcionar suavidad y lubricación a los sustratos tratados. No hay ninguna ilustración ni sugerencia en ninguna de estas descripciones de que el producto de reacción de una hidroxisilicona con un anhídrido que contiene cualquier tipo de insaturación puede ser empleado como macrómero polimerizable en la síntesis de polímeros y copolímeros. El documento US-A-5.248.783 describe una composición de macrómeros polimerizable por radicales libres que comprende el producto de reacción del anhídrido de ácido maleico y una dimeticona copoliol con un grupo hidroxilo terminal en la cadena de poliéter, esto es, un poli(éter)siloxano terminado en maleato.

Inesperadamente, se ha descubierto que el hemi-éster formado a partir de la reacción de anhídrido itacónico (que contiene insaturación exocíclica) con una dimeticona copoliol produce una mezcla de varios isómeros de monoésteres citraconato formados a partir del anhídrido itacónico de isomerización rápida a anhídrido citracónico y la posterior reacción del anhídrido citracónico con el copoliol de silicona. Más sorprendente, dado que el doble enlace olefínico en el radical citraconato del macrómero así formado es estéricamente dificultado por la triple sustitución, y el hecho bien conocido de que las olefinas trisustituidas no se polimerizan fácilmente por radicales libres a velocidades útiles, los autores de la presente invención han encontrado que los ésteres citraconato de dimeticona copoliol se copolimerizan fácilmente con una variedad de monómeros que contienen insaturaciones olefínicas polimerizable por radicales libres. Este es un hallazgo nuevo e inesperado en la preparación de ésteres de copoliol de silicona etilénicamente insaturados. Se sabe que el anhídrido itacónico reacciona con alcoholes para generar los ésteres itaconato esperados.

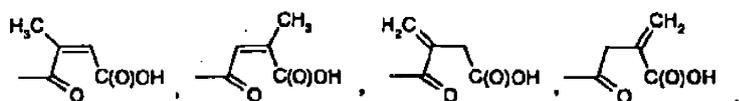
La presente invención se refiere a un procedimiento para elaborar un macrómero de dimeticona copoliol polimerizable por radicales libres que comprende:

- a) mezclar anhídrido itacónico con una dimeticona copoliol para formar una mezcla de reacción;
- b) permitir que dicho anhídrido itacónico de dicha mezcla de reacción se isomericen para formar productos de isomerización del mismo; y
- c) hacer reaccionar dicha mezcla de reacción que contiene dichos productos de isomerización a una temperatura adecuada y permitir la esterificación de dichos productos de isomerización con dicha dimeticona copoliol.

En otra realización, la presente invención se refiere a un polímero polimerizado a partir de una composición de monómero que comprende al menos uno de los macrómeros de dimeticona polioliol seleccionado entre las fórmulas III y IV:



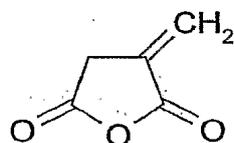
en donde en la fórmula III, R y R' representan independientemente hidrógeno y un residuo anhídrido cíclico, sometido a la condición de que R y R' no representen ambos hidrógeno al mismo tiempo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, E representa un radical etileno divalente, P representa independientemente un radical propileno divalente, a, b, y c son independientemente de 0 a 100; y n es de 0 a 200, E tomado junto con el átomo de oxígeno al cual está anclado representa un residuo de óxido de etileno (EO u OE) y P tomado junto con el átomo de oxígeno al cual está anclado representa un residuo de óxido de propileno (PO u OP) en donde los residuos de EO/PO y OE/OP se pueden disponer en secuencias al azar, no al azar, o en bloques; en donde en la fórmula IV, R'' representa un residuo de anhídrido cíclico, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, E, P, a, b, y c se definen como antes, R<sup>3</sup> representa un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, R<sup>4</sup> representa un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, x es de 0 a 200, y es de 1 a 200, z < y; y en donde dicho residuo de anhídrido cíclico de las fórmulas III y IV está representado por las fórmulas:



Las realizaciones preferidas de la invención resultan evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

#### Descripción de las realizaciones ilustrativas

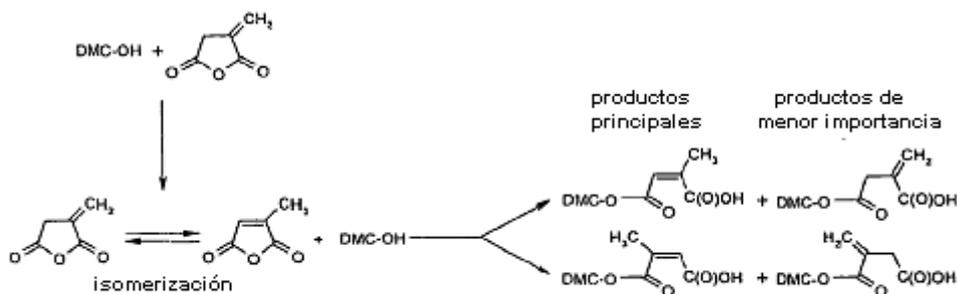
Los macrómeros de dimeticona copoliol de la presente invención se obtienen a partir de la isomerización de anhídrido itacónico y la posterior esterificación de los productos de isomerización con una dimeticona copoliol que contiene hidroxilo. El anhídrido itacónico contiene una insaturación exocíclica como se establece en la siguiente estructura:



La insaturación exocíclica se representa como el doble enlace carbono-carbono entre el átomo de carbono del anillo

y el alquilideno, p. ej., grupo metileno.

5 En el medio de reacción que comprende una dimeticona copoliol (DMC-OH) y anhídrido itacónico, el anhídrido itacónico casi instantáneamente se isomeriza a anhídrido citracónico que a continuación reacciona con el copoliol para dar el éster citraconato de dimeticona copoliol (y los regio- y estéreo- isómeros del mismo). También se forman cantidades minoritarias de los regio-isómeros de ésteres de itaconato. Un esquema de reacción general ilustrativo es el siguiente:



10 Se forman cantidades minoritarias (menos de 10 por ciento en peso del éster total formado) del éster itaconato debido a un equilibrio entre el anhídrido citracónico y anhídrido itacónico.

15 Se debe observar que la dimeticona copoliol representada por DMC-OH contiene uno o más grupos hidroxilo reactivos con anhídrido que pueden estar situados en uno o varios extremos terminales de la cadena principal de dimeticona o pueden estar situados como parte de uno o más grupos pendientes en la cadena principal de dimeticona. Las dimeticona copoliol ilustrativos se exponen en las siguientes Fórmulas I y II.

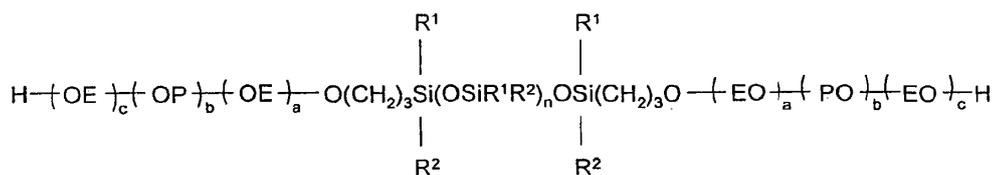
20 La reacción de esterificación se puede llevar a cabo con o sin catalizador. Cuando se lleva a cabo la reacción de esterificación sin catalizador, la mezcla de reacción se calienta a temperaturas de reacción de 75°C a 90°C. La reacción se puede ejecutar ya sea con una cantidad estequiométrica de la dimeticona copoliol (basándose en el número de OH) y el anhídrido, ya sea con un ligero exceso de cualquiera de los reactivos. En una realización de la invención, la cantidad de carga de anhídrido de dimeticona copoliol en la mezcla de reacción oscila entre 0,1 equivalentes y 1 equivalentes basándose en el número de OH de la dimeticona copoliol. En otra realización, la carga de anhídrido de dimeticona copoliol está entre 0,25 equivalentes y 0,75 equivalentes basándose en el número de OH del copoliol, y en otra realización más, la carga está entre 0,5 equivalentes y 0,75 equivalentes. La reacción se puede llevar a cabo de 1 a 3 horas. La reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte tal como un manto de nitrógeno y se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado.

30 Cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador de esterificación, las velocidades de reacción se aceleran significativamente. Los catalizadores de esterificación convencionales se pueden utilizar a concentraciones entre 0,05 por ciento y 0,50 por ciento basándose en el peso del anhídrido y la dimeticona copoliol en la mezcla de reacción. Los catalizadores de esterificación adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfúrico, estaño elemental, cinc elemental, titanio elemental y compuestos de titanato orgánico, compuestos de estaño orgánicos, compuestos de zinc orgánicos, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido estannoso, y acetatos de metales alcalinos tales como acetato de sodio y acetato de potasio. Las temperaturas de reacción pueden oscilar entre la temperatura ambiente y 90°C. Típicamente la temperatura ambiente oscila de 20°C a 26°C. Todas las demás condiciones de reacción como las anteriores para las reacciones no catalizadas.

40 En otra realización de la invención, se puede utilizar en la reacción de esterificación anhídrido citracónico, que tiene una sustitución de metilo en el doble enlace en lugar de anhídrido itacónico.

En una realización de la invención, la dimeticona copoliol adecuada para la reacción de esterificación contiene uno o varios grupos en el extremo hidroxilo terminales y se puede representar por medio de la siguiente Fórmula I:

Fórmula I

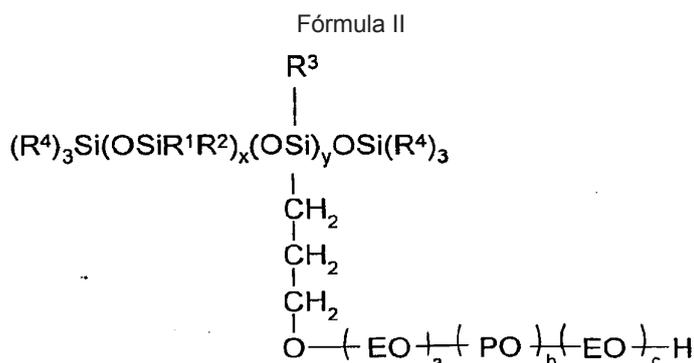


45 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente, un radical seleccionado entre alquilo C1 a C30, alquilo C1 a C20 sustituido con halo (p. ej., -CCl<sub>3</sub>, -CBr<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>; E representa

un radical etileno divalente (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); P representa independientemente un radical propileno divalente (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-) o (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); a, b, y c son independientemente de 0 a 100; y n es de 0 a 200. E tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de etileno (EO u OE) y P tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de propileno (PO u OP). Los residuos de EO/PO pueden estar dispuestos en secuencias al azar, no al azar, o en bloques. Según se utiliza aquí y en toda la memoria descriptiva, los términos halógeno y halo incluyen, pero no se limitan a, bromo, cloro, y flúor.

Los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ilustrativos incluyen pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, vinilo, y alilo. Cada uno de los radicales anteriores, así como los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> genéricos indicados anteriormente están opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, halógeno y haloalquilo (C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>) (p. ej., -CCl<sub>3</sub>, -CBr<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>).

En una realización de la invención, la dimeticona copoliol adecuada para la reacción de esterificación contiene uno o varios grupos hidroxí pendientes y puede estar representado por la siguiente Fórmula II:



en donde R<sup>3</sup> representa un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> (p. ej., -CCl<sub>3</sub>, -CBr<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>; R<sup>4</sup> representa independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>; EO (OE) y PO (OP) representan residuos de óxido de etileno y de óxido de propileno como se ha definido anteriormente; a, b, y c son independientemente de 0 a 100; x es de 0 a 200; e y es de 1 a 200. Los residuos de EO/PO se pueden organizar en secuencias al azar, no al azar, o en bloques.

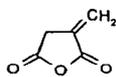
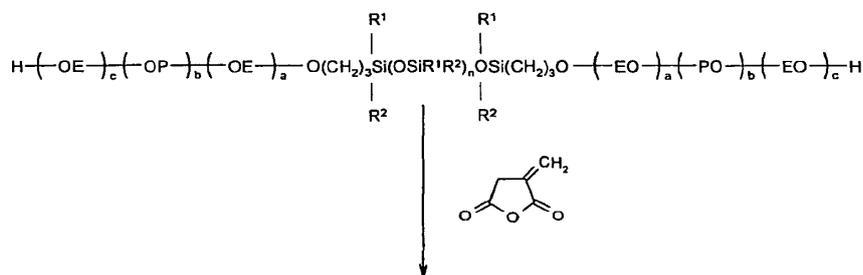
Los radicales R<sup>3</sup> ilustrativos incluyen pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, vinilo, y alilo. Cada uno de los radicales anteriores, así como los radicales R<sup>3</sup> genéricos descritos anteriormente están opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, halógeno, y haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> (p. ej., -CCl<sub>3</sub>, -CBr<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>).

Los radicales R<sup>4</sup> ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metilo, fenilo, y vinilo. Cada uno de los radicales anteriores, así como los radicales R<sup>4</sup> genéricos descritos anteriormente están opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, halógeno y haloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> (p. ej., -CCl<sub>3</sub>, -CBr<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>).

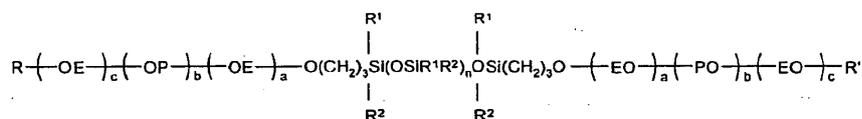
Los materiales reactivos de dimeticona copoliol ilustrativos adecuados para la esterificación se describen en las Patentes de Estados Unidos Núms. 5.136.063 y 5.180.843. Además, los copoliol de dimeticona están disponibles comercialmente bajo los nombres de marca SILSOFT® y Silwet® de General Electric Company (GE-OSi). Las denominaciones de los productos específicos incluyen, pero no se limitan a Silsoft 305, 430, 475, 810, 895, Silwet L 7604 (GE-OSi) y DC 5103 (Dow Corning Corporation).

Un esquema de reacción ilustrativo que ilustra la esterificación de una dimeticona copoliol de Fórmula I es el siguiente:

Formula I

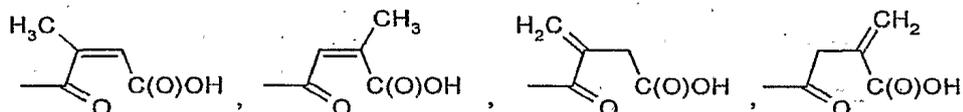


Formula III



en donde R y R' representan independientemente hidrógeno y un residuo de anhídrido cíclico (hemiéster) representado por las fórmulas:

5

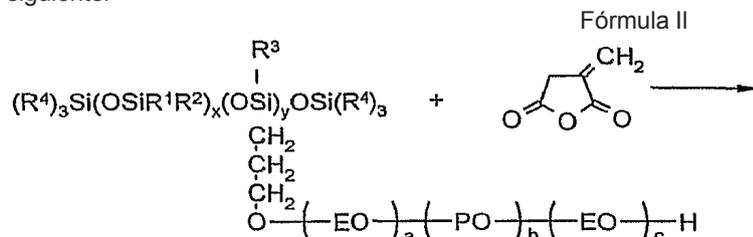


y todos los isómeros de los mismos; sujeto a la condición de que R y R' no pueden ser ambos hidrógeno al mismo tiempo; y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, EO, PO, a, b, c, y n se definen como antes. El producto de reacción representado por la Fórmula III contendrá una mezcla de citraconatos e itaconatos dimeticona copoliol incluyendo los regio- y estéreo-isómeros de los mismos (isómeros).

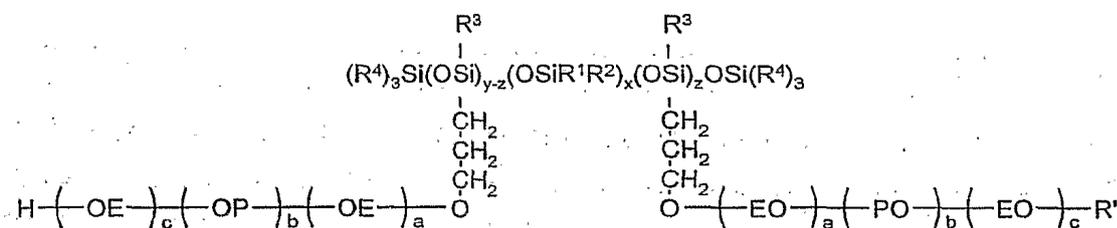
10

Un esquema de reacción ilustrativo que ilustra la esterificación de un dimeticona copoliol de Fórmula II es el siguiente:

15



Fórmula IV



20

en donde R<sup>1</sup> es un residuo de anhídrido cíclico como se ha definido anteriormente, y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, a, b, c, x e y se definen como antes, y z es ≤ y. El producto de reacción representado por la Fórmula IV contendrá una mezcla de citraconatos (en su mayor parte) e itaconatos (en una parte minoritaria) de dimeticona copoliol, incluyendo los isómeros de los mismos.

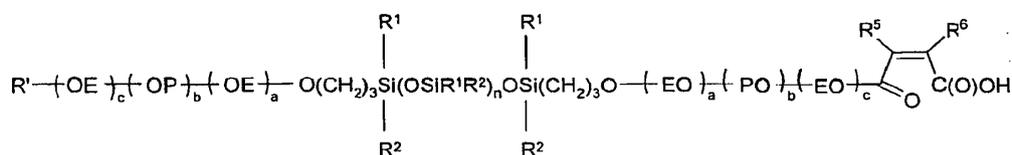
25

Sorprendentemente, se ha descubierto que los citraconatos de dimeticona copoliol de Fórmulas III y IV en donde los grupos R y R' contienen insaturación olefínica son fácilmente polimerizables. También se ha encontrado que los

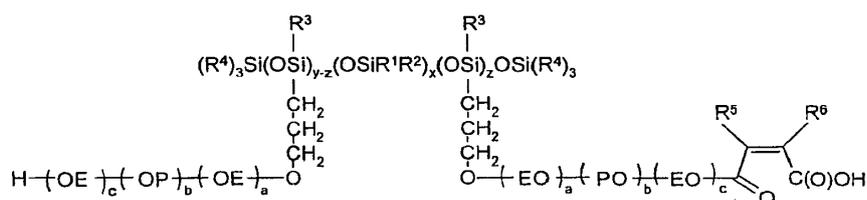
ésteres formados a partir de un hemiésteres de dimeticona copolioles y anhídrido maleico también son polimerizables con una variedad de monómeros copolimerizables.

5 En una realización de la presente invención los macrómeros de dimeticona polioliol polimerizables se ajustan a las siguientes estructuras:

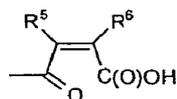
Fórmula IIIa



Fórmula IVa



10 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, EO (OE), PO (OP), a, b, c, n, x, y y z se definen como antes; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno y metilo, sujeto a la condición de que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> no pueden representar ambos metilo al mismo tiempo; y R' representa hidrógeno o un radical representado por la estructura:



15 en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se definen como antes. En una realización, al menos uno de R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> en las fórmulas anteriores es metilo.

20 En una realización de la invención, los macrómeros de dimeticona copoliol establecidos en las Fórmulas III, IIIa, IV, y IVa son polimerizables por radicales libres. Los macrómeros de copolioles son homopolimerizables y se pueden emplear como elementos esenciales para crear polímeros de tipo estrella, de tipo peine, de tipo cepillo, y/o de tipo flor (o son copolimerizables y se pueden utilizar como elementos esenciales para diseñar copolímeros de injerto con estructuras bien definidas de brazos, ramas, rastrillos, peines) con monómeros polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados. Por etilénicamente insaturado se entiende que el monómero posee al menos un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Los macrómeros de esta invención se pueden emplear en la síntesis de polímeros para transmitir propiedades inherentes a las dimeticona copolioles a una cadena principal polimérica particular. Tales polímeros se pueden utilizar en formulaciones para el cuidado personal, textiles e industriales para conferir propiedades de suavidad, de lubricidad, sensoriales, fijadoras, acondicionadoras, de repelencia al agua, de brillo, de superficie y de solubilidad, por nombrar algunas.

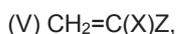
25 En una realización, los polímeros de la invención se pueden polimerizar a partir de una mezcla de monómeros que comprende (sobre una base en peso de monómero total): (a) de 0,1 a 100 por ciento en peso de al menos un macrómero de dimeticona copoliol seleccionado entre las Fórmulas III, IIIa, IV y IVb anteriores; (b) de 0 a 99,9 por ciento en peso de un monómero no iónico; (c) de 0 a 99,9 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo ácido; (d) de 0 a 99,9 por ciento en peso de monómero de al menos un monómero de vinilo catiónico; (e) de 0 a 99,9 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo asociativo; (f) de 0 a 99,9 por ciento en peso de al menos un monómero de vinilo semihidrófobo; y (g) de 0 a 5 por ciento en peso de un monómero de entrecruzamiento. La cantidad y la selección de cada monómero empleado en la mezcla de monómeros polimerizables dependerán de las propiedades deseadas del producto polimérico. Los monómeros adecuados que son copolimerizables con los macrómeros de dimeticona copoliol se describen a continuación. Si bien los intervalos de peso de solapamiento para los diversos componentes monoméricos que componen la mezcla de monómeros polimerizables se han expresado en las realizaciones seleccionadas de la invención, debería ser fácilmente evidente que la cantidad específica de cada componente monomérico en la mezcla de monómeros se selecciona a partir de su intervalo descrito de manera que la cantidad deseada de cada monómero se ajuste de modo que la suma de todos los componentes monoméricos de la mezcla de monómeros polimerizables totalice el 100 por ciento en peso.

35 Los polímeros se pueden preparar opcionalmente a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más agentes de transferencia de cadena, que son bien conocidos en las técnicas de polímeros.

Los términos "sustituido con halógeno", "sustituido con hidroxilo", "sustituido con carboxi", "sustituido con polioxiálquilo", "sustituido con alquilo", y "sustituido con arilo" según se utilizan en la presente memoria en referencia a grupos alquilo o arilo, y similares, significan que al menos un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo, arilo, o similar ha sido remplazado por al menos un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo polioxiálquilo, un grupo alquilo, o un grupo arilo, respectivamente. Según se utilizan en la presente memoria, se pretende que los términos "ácido (met)acrílico", "(met)acrilato" y "(met)acrilamida" incluyan los correspondientes derivados metilados de ácido acrílico, acrilato de alquilo, y acrilamida. Por ejemplo, "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico y/o ácido metacrílico, "(met)acrilato" se refiere a acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo, y "(met)acrilamida" se refiere a derivados de acrilamida y/o metacrilamida.

#### Monómero de vinilo no iónico

Los monómeros de vinilo no iónicos adecuados para su uso en la presente invención son monómeros etilénicamente insaturados, no iónicos copolimerizables, que son bien conocidos en la técnica. En una realización, los monómeros no iónicos son compuestos que tienen una de las siguientes Fórmulas:



en donde, en cada una de las fórmulas (V) y (VI), X es H o metilo; y Z es  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^8$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^8$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^8)_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^8$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^8$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_7(\text{R}^8)(\text{R}^8)$  (por ejemplo, ciclohexilo tri-sustituido), CN,  $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{H}$ , N-(2-pirrolidono), N-caprolactamilo,  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-etilenurea}$ ,  $-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{R}^7)_3$ , o  $-(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ; x es un número entero en el intervalo de 1 a 6; cada  $\text{R}^7$  es independientemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  lineal y ramificado alquilo; cada  $\text{R}^8$  es independientemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  lineal y ramificado, alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{30}$  sustituido con hidroxilo, o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  sustituido con halógeno.

Los ejemplos no limitantes de los monómeros no iónicos adecuados incluyen (met)acrilatos de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ; (met)acrilatos de ciclohexilo; (met)acrilatos de 3,3,5-trimetilciclohexilo (TMCHMA); alquil( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ )(met)acrilamidas; estireno; estirenos sustituidos, tales como viniltolueno (p. ej., 2-metilestireno), butilestireno, isopropilestireno, p-cloroestireno, y similares; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo, y similares; nitrilos insaturados, tales como metacrilonitrilo, acrilonitrilo y similares; y silanos insaturados, tales como trimetilvinilsilano, dimetiletilvinilsilano, alildimetilfenilsilano, aliltrimetilsilano, 3-acrilamidopropiltrimetilsilano, (met)acrilato de 3-trimetilsililpropilo, y similares. Los ejemplos no limitantes de monómeros no iónicos solubles en agua adecuados son (met)acrilatos de hidroxialquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), (met)acrilato de 2-hidroxietilo (2-HEA), (met)acrilato de 3-hidroxipropilo; mono(met)acrilato de glicerol; mono(met)acrilato de tris(hidroximetil)etano; mono(met)acrilato de pentaeritrol; N-hidroximetil(met)acrilamida; 2-hidroxietil(met)acrilamida; 3-hidroxipropil(met)acrilamida; (met)acrilamida; t-octil(met)acrilamida; N-(2,3-dihidroxipropil)acrilamida; t-butil(met)acrilamida; N-vinilcaprolactama; N-vinilpirrolidona; metacrilamidoetil-N-etilenurea (p. ej.,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N-etilenurea}$ ), (met)acrilatos y (met)acrilamidas sustituidos con alcoxi  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , tales como (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, y similares; y sus combinaciones.

Otros monómeros de vinilo no iónicos útiles incluyen alcohol alílico, monoaliléter de glicerol, 3-metil-3-buten-1-ol, y precursores y equivalentes de alcohol vinílico, tales como acetato de vinilo.

#### Monómero de vinilo ácido

Los monómeros de vinilo ácidos adecuados para su uso en la presente invención son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables, ácidos que contienen preferiblemente al menos un ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, o un grupo ácido fosfónico para proporcionar un sitio funcional ácido o aniónico. Estos grupos ácidos pueden derivar de monoácidos o diácidos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, monoésteres de diácidos y sales de los mismos.

Los monómeros que contienen ácido vinilcarboxílico ácido adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, y similares, y monoésteres alquílicos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  de ácido maleico, fumárico, itacónico, o aconítico, tales como hidrogenomaleato de metilo, maleato de monoisopropilo, hidrogenofumarato de butilo, y similares. Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, y similares también se pueden utilizar como monómeros de vinilo ácidos. Tales anhídridos generalmente se hidrolizan a los diácidos correspondientes tras la exposición prolongada a agua o a un pH elevado.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico adecuados incluyen, pero no se limitan a ácido vinil sulfónico,

metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido aliloxibencenosulfónico, y similares. Son particularmente preferidas la sal de sodio del ácido estireno sulfónico (SSSA) y AMPS.

- 5 Los ejemplos no limitantes de los monómeros que contienen grupos ácido fosfónico adecuados incluyen ácido vinil fosfónico, ácido alilfosfónico, ácido 3-acrilamidopropilfosfónico, y similares.

Las sales adecuadas incluyen, sin limitación a las mismas, sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio, potasio y litio; sales de metales alcalinotérreos, tales como sales de calcio y magnesio; sales de amonio; y sales de amonio sustituidas con alquilo, tales como sales de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina, y similares.

Los monómeros anteriores o sus sales se pueden utilizar como el componente de monómero de vinilo ácido en mezclas de dos o más.

15 Monómero de vinilo catiónico

Los monómeros de vinilo catiónicos adecuados para la copolimerización son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables, alcalinos que contienen preferiblemente al menos un grupo funcional amino. Estos grupos amino alcalinos pueden derivar de grupos mono, di o poli-alquilamino o grupos heteroaromáticos que contienen nitrógeno. El grupo amino puede comprender aminas primarias, secundarias o terciarias. Los monómeros se pueden utilizar en forma de amina o en forma de sal, según se desee.

25 Los ejemplos no limitantes de los monómeros catiónicos adecuados se pueden seleccionar entre: un metacrilato de monoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, un (met)acrilato de dialquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, una monoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo(C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>)(met)acrilamida, una dialquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo(C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>) (met)acrilamida, una (met)acrilamida heterocíclica que contiene nitrógeno, un (met)acrilato heterocíclico que contiene nitrógeno, y mezclas de los mismos.

30 Los ejemplos específicos de los monómeros catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (DMAEMA), (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, (met)acrilato de 4-(N,N-dimetilamino)butilo, (met)acrilato de (N,N-dimetilamino)-t-butilo, (met)acrilato de 2-(terc-butilamino)etilo (TBAEMA), (met)acrilato de 2 (N,N-dietilamino)etilo (DEAEMA), (met)acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)neopentilo (DMANPA), (met)acrilato de 4-(N,N-dietilamino)butilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dipropilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dipropilamino)propilo, (met)acrilato de 4-(N,N-dipropilamino)butilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, N'-(2-N,N-dimetilamino)etil(met)acrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)propil(met)acrilamida (DMAPMAm), N'-(3-N,N-dimetilamino)propil(met)acrilamida, N-(2-piridil)(met)acrilamida, N-(2-imidazolil)(met)acrilamida, N-(4-morfolinil)(met)acrilamida, N-(4-morfolinil)(met)acrilamida, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinil-2-metilimidazol, N-vinilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, y N-viniloxazolidona, y mezclas de los mismos.

Las formas de sal adecuadas de los monómeros catiónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de ácidos minerales tales como las sales clorhidrato, sulfato, alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>)sulfato y fosfato; y sales de ácidos orgánicos tales como las sales acetato, maleato, y fumarato; y similares.

45 Los ejemplos no limitantes de las formas de sal de los monómeros catiónicos incluyen, pero no se limitan a, cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida, cloruro de 3-trimetilamoniopropilacrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo cuaternarizado usando sulfato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo cuaternarizado utilizando cloruro de metilo, vinilimidazol cuaternarizado, metacrilatoetilbetaína, y N-óxido de metacrililo.

50 Monómero de vinilo asociativo

Los monómeros de vinilo asociativos (monómero hidrófobo) adecuados para su uso en la síntesis de los polímeros son compuestos que tienen una parte de un grupo terminal etilénicamente insaturado (i) para la polimerización por adición con los demás monómeros de la mezcla; una porción de una sección media de polioxialquilenos (ii) para conferir propiedades hidrófilas selectivas al polímero producto y una porción de un grupo final hidrófobo (iii) para proporcionar propiedades hidrófobas selectivas al polímero.

60 La porción (i) que proporciona el grupo final etilénicamente insaturado deriva preferentemente de un ácido mono- o di-carboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo, más preferiblemente un ácido mono- o di-carboxílico C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> o el anhídrido del mismo. Alternativamente, la porción (i) del monómero asociativo puede derivar de un aliléter o viniléter; un monómero de uretano sustituido con vinilo no iónico, tal como se describe en la Nueva Emisión de la Patente de los Estados Unidos Núm. 33.156 o en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.294.692; o

un producto de reacción de urea sustituido con vinilo, tal como el descrito en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.011.978.

La porción de la sección media (ii) es preferiblemente un segmento de polioxialquileo de 5 a 250, más preferiblemente de 10 a 120, y lo más preferiblemente de 15 a 60 unidades repetitivas de óxido de alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>7</sub>. Las porciones de la sección media preferidas (ii) incluyen segmentos de polioxietileno, polioxipropileno, y polioxibutileno que comprenden de 5 a 150, más preferiblemente de 10 a 100, y lo más preferiblemente de 15 a 60 unidades de óxido de etileno, propileno u butileno, y secuencias al azar o no al azar de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

La porción del grupo final hidrófobo (iii) de los monómeros asociativos es preferiblemente un radical hidrocarbonado que pertenece a una de las siguientes clases de hidrocarburos: un radical alquilo lineal C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un radical alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> sustituido con arilo, un radical fenilo sustituido con alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, un radical alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub> ramificado, un radical alquilo carbocíclico C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>; y un éster complejo C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>. Los ésteres complejos se forman por esterificación de un poliol con un hidroxácido de cadena larga que contiene tanto un grupo hidroxilo como un grupo carboxílico. El grupo carboxílico del hidroxácido de cadena larga reacciona con al menos un grupo hidroxilo del poliol. A su vez el grupo hidroxilo del hidroxácido de cadena larga reacciona con un grupo carboxílico del otro hidroxácido de cadena larga y/u otro ácido carboxílico de cadena larga. Por cadena larga se entiende que el hidroxácido y el ácido carboxílico contienen de 10 a 30 átomos de carbono. La cadena carbonada puede ser saturada o insaturada. Los ejemplos no limitantes ilustrativos de un poliol adecuado son glicerol, sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano. Un ejemplo no limitante ilustrativo de un hidroxácido es el ácido esteárico hidroxilado en la posición 12. Los ácidos carboxílicos de cadena larga ilustrativos son aquellos que son los ácidos grasos derivados de los aceites vegetales y los ácidos grasos expuestos en la presente memoria.

Los ejemplos no limitantes de las porciones del grupo final hidrófobo adecuado (iii) de los monómeros asociativos son los grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, tales como caprilo (C<sub>8</sub>), isoocitilo (C<sub>8</sub> ramificado), decilo (C<sub>10</sub>), laurilo (C<sub>12</sub>), miristilo (C<sub>14</sub>), cetílico (C<sub>16</sub>), cetearilo (C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub>), estearilo (C<sub>18</sub>), isoestearilo (C<sub>18</sub> ramificado), araquidilo (C<sub>20</sub>), behenilo (C<sub>22</sub>), lignocerilo (C<sub>24</sub>), ceritilo (C<sub>26</sub>), montanilo (C<sub>28</sub>), melisilo (C<sub>30</sub>), lacerilo (C<sub>32</sub>), y similares.

Los ejemplos de los grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono que derivan de una fuente natural incluyen, sin estar limitados a ellos, grupos alquilo derivados de aceite de cacahuete hidrogenado, aceite de soja y aceite de canola (todos predominantemente C<sub>18</sub>), aceite de sebo hidrogenado (C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub>), y similares; y terpenoles C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> hidrogenados, tales como geraniol hidrogenado

(C<sub>10</sub> ramificado), farnesol hidrogenado (C<sub>15</sub> ramificado), fitol hidrogenado (C<sub>20</sub> ramificado), y similares.

Los ejemplos no limitantes de los grupos fenilo sustituidos con alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> adecuados incluyen octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, dodecilfenilo, hexadecilfenilo, octadecilfenilo, isoocitilfenilo, sec-butilfenilo, y similares.

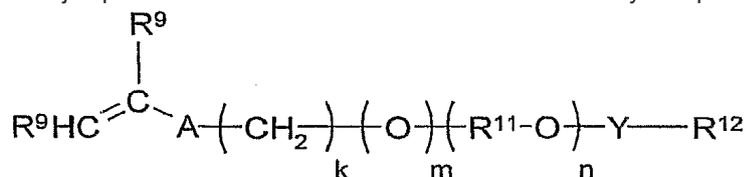
Los grupos alquilo carbocíclicos C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub> adecuados incluyen, sin estar limitados a los mismos, los grupos derivados de esteroides de fuentes animales, tales como colesterol, lanosterol, 7-deshidrocolesterol, y similares; de fuentes vegetales, tales como fitosterol, estigmasterol, campesterol, y similares; y de fuentes de levadura, tales como ergosterol, micosterol, y similares. Otros grupos finales hidrófobos de alquilo carbocíclico útiles en la presente invención incluyen, sin limitarse a los mismos, ciclooctilo, ciclododecilo, adamantilo, decahidronaftilo, y grupos derivados de materiales naturales carbocíclicos tales como pineno, retinol hidrogenado, alcanfor, alcohol isobornílico, y similares.

Los grupos alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> sustituidos con arilo ilustrativos incluyen, sin limitación a los mismos, estirilo (p. ej., 2-feniletilo), diestirilo (p. ej., 2,4-difenilbutilo), triestirilo (p. ej., 2,4,6-trifenilhexilo), 4-fenilbutilo, 2-metil-2-feniletilo, triestirilfenolilo, y similares.

Los ejemplos no limitantes de los ésteres complejos C<sub>8</sub> a C<sub>80</sub> adecuados incluyen aceite de ricino hidrogenado (predominantemente el triglicérido de ácido 12-hidroxiesteárico); 1,2-diacilgliceroles tales como 1,2-diestearilglicerol, 1,2-dipalmitilglicerol, 1,2-dimiristilglicerol, y similares; di-, tri-, o poli-ésteres de azúcares tales como 3,4,6-triestearilglucosa, 2,3-dilaurilfructosa, y similares; y ésteres de sorbitán tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.600.761 de Ruffner et al.

Los monómeros asociativos útiles se pueden preparar por medio de cualquier método conocido en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núm. 4.421.902 de Chang et al.; Núm. 4.384.096 de Sonnabend; Núm. 4.514.552 de Shay et al.; Núm. 4.600.761 de Ruffner et al.; Núm. 4.616.074 de Ruffner; Núm. 5.294.692 de Barron et al.; Núm. 5.292.843 de Jenkins et al.; Núm. 5.770.760 de Robinson; y Núm. 5.412.142 de Wilkerson, III et al.

Los ejemplos de los monómeros de vinilo asociativos incluyen aquellos representados por la siguiente Fórmula (VII):



en donde, cada  $\text{R}^9$  es independientemente H, alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{10}$ ;  $\text{R}^{10}$  es alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ; A es  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CEs})_2\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_2-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es arilo divalente; E es H o metilo; Z es 0 o 1; k es un número entero en el intervalo de 0 a 30, y m es de 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(\text{R}^{11}\text{-O})_n$  es un polioxialquileno, que es un homopolímero, un copolímero al azar, o un copolímero de bloques de C unidades de oxialquileno  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , en donde  $\text{R}^{11}$  es  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  (y los isómeros),  $\text{C}_4\text{H}_8$ , o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250, preferiblemente de 5 a 100, más preferiblemente de 10 a 80, y lo más preferiblemente de 15 a 60; Y es  $-\text{R}^{11}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{11}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $\text{R}^{11}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ; y  $\text{R}^{12}$  es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  lineal, alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  ramificado, alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  carbocíclico, fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{40}$ , alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{40}$  sustituido con arilo, y un éster complejo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{80}$ ; en donde el alquileno  $\text{R}^{11}$  y el grupo alquilo  $\text{R}^{12}$  incluyen opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ , y un grupo halógeno.

Los ejemplos específicos de los monómeros de vinilo asociativos de Fórmula (VII) incluyen metacrilato de metilo polietoxilado (CEM), metacrilato de cetearilo polietoxilado (CSEM), (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, (met)acrilato de behenilo polietoxilado (BEM), metacrilato de laurilo polietoxilado (LEM), (met)acrilato de ceritilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado met(acrilato) de melisilo polietoxilado, (met)acrilato de lacerilo polietoxilado, (met)acrilato de triestirilo fenolpolietoxilado (TEM), (met)acrilato de aceite de ricino hidrogenado polietoxilado (HCOEM), (met)acrilato de canola polietoxilado, y (met)acrilato de colesterol polietoxilado (CHEM), en donde la porción polietoxilada del monómero comprende de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 80, y más preferiblemente de 15 a 60 unidades de repetición de óxido de etileno.

#### 25 Monómero de vinilo semihidrófobo

Según se utiliza en la presente memoria, el término monómero de vinilo semihidrófobo se refiere a compuestos que tienen dos porciones: (i) un radical de grupo final etilénicamente insaturado para polimerización por adición con los demás monómeros de la mezcla de reacción, y (ii) un radical polioxialquileno para atenuar las asociaciones entre los grupos hidrófobos del polímero o los grupos hidrófobos de otros materiales de la composición que contiene el polímero. Un monómero de vinilo semihidrófobo es similar en estructura al monómero de vinilo asociativo expuesto anteriormente, pero tiene un componente grupo final sustancialmente no hidrófobo y, por lo tanto, no confiere propiedades asociativas al polímero.

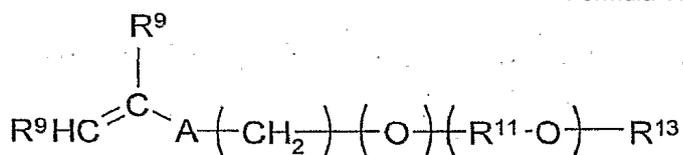
En un aspecto, la porción del grupo final insaturado (i) que suministra el vinilo u otro grupo final etilénicamente insaturado para polimerización por adición puede derivar de un ácido mono- o di-carboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo, tal como, por ejemplo, un ácido mono o di-carboxílico  $\text{C}_3$  o  $\text{C}_4$ , o el anhídrido del mismo. Alternativamente, en otro aspecto, la porción del grupo final (i) puede derivar de un éter alílico, un éter vinílico o un uretano insaturado no iónico.

La porción del grupo final insaturado polimerizable (i) puede derivar también un grupo ácido graso insaturado  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  que contiene al menos un grupo carboxi-funcional libre. Este grupo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  forma parte de la porción del grupo final insaturado (i) y es diferente de los grupos hidrófobos pendientes de los monómeros asociativos, que están separados específicamente del grupo final insaturado del monómero asociativo por una porción "espaciadora" hidrófila.

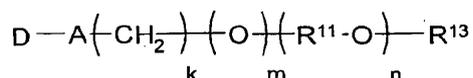
La porción de polioxialquileno (ii) comprende específicamente un segmento de polioxialquileno de cadena larga, que es sustancialmente similar a la porción hidrófila de los monómeros asociativos. La porción de polioxialquileno preferida (ii) incluye unidades de polioxietileno, polioxipropileno, y polioxibutileno que comprenden de 5 a 250, y preferiblemente de 10 a 100 unidades de oxialquileno. Cuando el monómero de vinilo semihidrófobo comprende más de un tipo de unidad de oxialquileno, las unidades se pueden organizar en secuencias al azar, no al azar, o en bloque.

En una realización, los monómeros de vinilo semihidrófobos ilustrativos incluyen al menos un compuesto representado por una de las siguientes fórmulas (VIII) o (IX):

Fórmula VIII



Fórmula IX



en donde en cada una de las Fórmulas VIII y IX,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{11}$ , A, k, m, y n se describen como antes; D es un alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  insaturado, o un alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  insaturado sustituido con carboxi; y  $\text{R}^{13}$  es H o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ .

En una realización, los monómeros de vinilo semihidrófobos incluyen monómeros que tienen las siguientes fórmulas:



en donde a es un número entero de 2, 3, o 4; b es un número entero en el intervalo de 1 a 10 en un aspecto, de 2 a 8 en otro aspecto, y de 3 a 7 en un aspecto adicional; c es un número entero en el intervalo de 5 a 50 en un aspecto, de 8 a 40 en otro aspecto, y de 10 a 30 en un aspecto adicional; d es un número entero en el intervalo de 1 a 10 en un aspecto, de 2 a 8 en otro aspecto, y de 3 a 7 en un aspecto adicional; y e es un número entero en el intervalo de 5 a 50 en un aspecto, y de 8 a 40, en otro aspecto.

Los ejemplos ilustrativos de los monómeros de vinilo semihidrófobos polimerizables incluyen emulsionantes disponibles en el mercado bajo los nombres comerciales EMULSOGEN<sup>®</sup> R109, R208, R307, RAL109, RAL208, RAL307 y comercializados por Clariant Corporation; BX-AA-E5P5 vendido por Bimax, Inc.; y MAXEMUL<sup>®</sup> 5010 y 5011 comercializados por Uniqema; y sus combinaciones. Los monómeros SVS particularmente preferidos incluyen EMULSOGEN<sup>®</sup> R208, R307, y RAL307.

De acuerdo con los fabricantes EMULSOGEN<sup>®</sup> R109 es un viniléter de 1,4-butanodiol etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ ; EMULSOGEN<sup>®</sup> R208 es un viniléter de 1,4-butanodiol etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ ; EMULSOGEN<sup>®</sup> R307 es un viniléter de 1,4-butanodiol etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica:  $\text{H}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ ; EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL109 es un aliléter etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ ; EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL208 es un aliléter etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ ; EMULSOGEN<sup>®</sup> RAL307 es un aliléter etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ ; MAXEMUL<sup>®</sup> 5010 es un alqueno  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{15}$  carboxi funcional hidrófobo, etoxilado con aproximadamente 24 unidades de óxido de etileno; MAXEMUL<sup>®</sup> 5011 es un alqueno  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{15}$  carboxi funcional hidrófobo, etoxilado con aproximadamente 34 unidades de óxido de etileno; y BX-AA-E5P5 es un aliléter etoxilado/propoxilado al azar que tiene la fórmula empírica  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ .

#### Monómero de entrecruzamiento

Los polímeros de la presente invención se pueden preparar a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros de entrecruzamiento para introducir ramificación y controlar el peso molecular. Los agentes de entrecruzamiento poliinsaturados adecuados son bien conocidos en la técnica. Los compuestos monoinsaturados que llevan un grupo reactivo que es capaz de hacer que un copolímero formado se entrecruce antes, durante, o después de que la polimerización haya tenido lugar, también se pueden utilizar. Otros monómeros de entrecruzamiento útiles incluyen monómeros polifuncionales que contienen múltiples grupos reactivos tales como grupos epoxi, grupos isocianato y grupos silano hidrolizables. Se pueden utilizar varios compuestos poliinsaturados para generar una red tridimensional entrecruzada ya sea parcialmente o sustancialmente.

Los ejemplos de los componentes de monómeros de entrecruzamiento poliinsaturados adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, monómeros aromáticos poliinsaturados tales como divinilbenceno, divinilnaftileno, y trivinilbenceno; monómeros alifáticos poliinsaturados, tales como 1,2,4-trivinilciclohexano; ésteres de di-funcionales de ácido ftálico tales como ftalato de dialilo; monómeros alifáticos poliinsaturados, tales como dienos, trienos y tetraenos, incluyendo

isopreno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrieno, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno; y similares.

Otros monómeros de entrecruzamiento poliinsaturados adecuados incluyen polialqueniéteres tales como trialilpentaeritrol, dialilpentaeritrol, dialilsacarosa, octaalilsacarosa, y dialiléter de trimetilolpropano; ésteres poliinsaturados de polialcoholes o poliácidos tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de tetrametileno, acrilato de alilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, y di(met)acrilato de polietilenglicol; alquilenbisacrilamidas, tales como metilenbisacrilamida, propilenbisacrilamida, y similares; derivados hidroxí y carboxí de metilenbisacrilamida, tales como N,N'-bismetilolmetilenbisacrilamida; di(met)acrilatos de polietilenglicol, tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, y di(met)acrilato de trietilenglicol; silanos poliinsaturados, tales como dimetildivinilsilano, metiltrivinilsilano, alildimetilvinilsilano, dialildimetilsilano y tetravinilsilano; estannanos poliinsaturados, tales como tetraalilestaño y dialildimetilestaño; y similares.

Los compuestos monoinsaturados útiles que llevan un grupo reactivo incluyen N-metilolacrilamida; N-alcoxi(met)acrilamida, en donde el grupo alcoxi es un grupo alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; y silanos hidrolizables insaturados tales como trietoxivinilsilano, tris-isopropoxivinilsilano, y metacrilato de 3-trietoxisililpropilo; y similares.

Los monómeros de entrecruzamiento polifuncionales útiles que contienen múltiples grupos reactivos incluyen, pero no se limitan a, silanos hidrolizables tales como etiltriatoxisilano y etiltrimetoxisilano; silanos hidrolizables sustituidos con epoxi, tales como 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; poliisocianatos, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,4-fenileno, y 4,4'-oxibis(fenilisocianato); epóxidos insaturados, tales como (met)acrilato de glicidilo y alilglicidiléter; poliepóxidos, tales como diglicidiléter, 1,2,5,6-diepoxihexano y etilenglicoldiglicidiléter; y similares.

Son particularmente útiles los derivados de agentes de entrecruzamiento poliinsaturados de polioles etoxilados, tales como dioles, trioles y bis-fenoles, etoxilados con aproximadamente 2 a aproximadamente 100 moles de óxido de etileno por mol del grupo funcional hidroxilo y protegidos terminalmente con un grupo insaturado polimerizable tal como un viniléter, aliléter, éster acrilato, éster metacrilato, y similares. Los ejemplos de tales agentes de entrecruzamiento incluyen di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado; di(met)acrilato de bisfenol F etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, y similares. Otros agentes de entrecruzamiento etoxilados útiles en los polímeros de la presente invención incluyen agentes de entrecruzamiento derivados de polioles etoxilados descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.140.435 de Zanotti-Russo.

Los ejemplos no limitantes de los monómeros de entrecruzamiento son ésteres acrilato y metacrilato de polioles que tienen al menos dos grupos éster acrilato o metacrilato, tales como triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15) (TMPEO15TA), dimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (30) (EOBDMA), y similares.

Agente de transferencia de cadena

Los agentes de transferencia de cadena (CTA) adecuados para su uso en esta invención, sin limitarse a los mismos, se seleccionan entre una variedad de compuestos que contienen tio y disulfuro, tales como alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>)-mercaptanos, ácidos mercaptocarboxílicos, ésteres mercaptocarboxílicos, tioésteres, alquilo(C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>)disulfuros, arildisulfuros, tioles polifuncionales y similares; fosfitos e hipofosfitos; compuestos haloalquilo, tales como tetracloruro de carbono, bromotriclorometano, y similares; y agentes de transferencia de cadena insaturados, tales como alfa-metil-estireno.

Los tioles polifuncionales incluyen tioles trifuncionales, tales como tris-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tioles tetrafuncionales, tales como tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritrol, tetra-(tioglicolato) de pentaeritrol y tetra(tiolactato) de pentaeritrol; tioles hexafuncionales, tales como hexa-(tioglicolato) de dipentaeritrol; y similares.

Alternativamente, el agente de transferencia de cadena puede ser cualquier agente de transferencia de cadena catalítico que reduzca el peso molecular de los polímeros de adición durante la polimerización por radicales libres de los monómeros de vinilo. Los ejemplos de los agentes de transferencia de cadena catalíticos incluyen, por ejemplo, complejos de cobalto (p. ej., quelatos de cobalto (II)). Los agentes de transferencia de cadena catalíticos a menudo se pueden utilizar a concentraciones relativamente bajas en relación con los CTA basados en tioles.

En una realización de la invención, los agentes de transferencia de cadena incluyen octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, hexadecilmercaptano, octadecilmercaptano (ODM), 3-mercaptopropionato de isoocitilo (IMP), 3-mercaptopropionato de butilo, ácido 3-mercaptopropionico, tioglicolato de butilo, tioglicolato de isoocitilo, tioglicolato de dodecilo, y similares. Los agentes de transferencia de cadena se pueden añadir a una mezcla de reacción de monómeros preferiblemente en cantidades de hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de la mezcla de monómero polimerizable, basándose en el peso total de la mezcla de

monómeros. En una realización, el agente de transferencia de cadena está presente en una cantidad de al menos 0,01 por ciento en peso basándose en el peso total de monómero.

5 El macrómero de dimeticona copoliol de la presente invención se puede polimerizar solo o combinado con al menos uno de los monómeros copolimerizables (b) a (g). La polimerización se puede llevar a cabo en presencia opcional de un agente de transferencia de cadena. Los monómeros insaturados se pueden polimerizar por una variedad de técnicas de polimerización de radicales libres bien conocidas tales como polimerización en masa, fotopolimerización, polimerización de microondas, polimerización en solución, polimerización por precipitación, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, polimerización en emulsión inversa, polimerización en microemulsión y similares.

10 Los iniciadores que se puede utilizar para los procedimientos de polimerización por radicales libres de la invención son los persulfatos, peróxidos hidroperóxidos orgánicos, perácidos orgánicos, y azocompuestos soluble en agua e insolubles en agua. Los iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de laurilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de azobis(2-amidinopropano) o 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), ácido peracético. Los peróxidos y perácidos opcionalmente pueden ser activados con agentes reductores, tales como bisulfito de sodio o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina, y similares. También se pueden utilizar mezclas de sistemas iniciadores, tales como, por ejemplo, sulfato/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetanosulfonato de sodio. Los iniciadores se pueden emplear en cantidades adecuadas, por ejemplo, en cantidades de 0,05 a 5% en peso, basándose en la cantidad de monómeros a polimerizar.

15 20 25 En una realización de la invención, los polímeros se pueden preparar usando la polimerización en solución (p. ej., polimerización por precipitación) en un disolvente polar o en un disolvente no polar y mezclas de los mismos. Los ejemplos de los disolventes incluyen, pero no se limitan a, agua, metanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, acetato de etilo, metiletilcetona y benceno, tolueno, N-metilpirrolidona, y mezclas de estos disolventes. Las cantidades de monómeros y disolventes se pueden elegir para dar de 15 a 90% en peso de monómero en solución (basándose en el peso total de monómero y disolvente). La polimerización se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 40 a 140 °C y a presión atmosférica o a presión autógena.

30 35 40 En otra realización de la invención, los polímeros se pueden sintetizar a través de técnicas de polimerización en emulsión aniónica y catiónica como es bien conocido en la técnica de los polímeros. Típicamente, el procedimiento de polimerización en emulsión aniónica se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el intervalo de 30 a 95 °C, sin embargo, se pueden utilizar temperaturas más altas o más bajas. Para facilitar la emulsificación de la mezcla de monómero, la polimerización en emulsión se puede llevar a cabo en presencia de agentes tensioactivos aniónicos, tales como sulfatos o alquilsulfonatos de alcoholes grasos, tensioactivos no iónicos, tales como etoxilatos de alcoholes lineales o ramificados, tensioactivos anfóteros, o mezclas de los mismos. La mezcla de reacción de polimerización en emulsión incluye también uno o más iniciadores de radicales libres en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 3 por ciento en peso basándose en el peso total de monómero. La polimerización se puede llevar a cabo en un medio acuoso o alcohólico acuoso a un pH bajo, es decir, preferiblemente no más de pH 4,5.

45 50 Los tensioactivos aniónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión son bien conocidos en la técnica de los polímeros, e incluyen, pero no se limitan a, lauril sulfato de sodio, dodecibenceno sulfonato de sodio, laureth-3-sulfosuccinato, de disodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, di-sec-butilnaftalenosulfonato de sodio, dodecildifeniléter sulfonato de disodio, n-octadecilsulfosuccinato de disodio, ésteres fosfato de etoxilatos de alcoholes ramificados, y similares.

55 60 En un procedimiento típico de polimerización catiónica, se añade una mezcla de monómeros con agitación de mezclado a una solución de tensioactivo emulsionante, tal como un tensioactivo no iónico, preferiblemente un etoxilato de alcohol lineal o ramificado, o mezclas de tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos, tales como sulfatos o alquilsulfonatos de alcoholes grasos, en una cantidad adecuada de agua, en un reactor adecuado, para preparar una emulsión de monómero. La emulsión es desoxigenada por medio de cualquier método conveniente, tal como mediante purgado con nitrógeno, y a continuación se inicia una reacción de polimerización mediante la adición de un catalizador de polimerización (iniciador), tal como persulfato de sodio, o cualquier otro catalizador de polimerización de radicales libres adecuado, como es bien conocido en la técnica de polimerización en emulsión. La reacción se agita hasta que la polimerización es completa, típicamente durante un tiempo en el intervalo de 4 a 16 horas. La emulsión de monómero se puede calentar a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C antes de la adición del iniciador, si se desea. El monómero sin reaccionar puede ser eliminado mediante la adición de más catalizador, como es bien conocido en la técnica de polimerización en emulsión. El producto de emulsión de polímero resultante puede ser descargado desde el reactor y envasado para su almacenamiento o uso.

Los tensioactivos no iónicos adecuados para facilitar las polimerizaciones en emulsión catiónicos son bien conocidos en la técnica de los polímeros, e incluyen, sin limitación, etoxilatos de alcoholes lineales o ramificados, alquilfenolalcoxilatos C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, tales como octilfenoletoxilatos, copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, y similares. Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen ésteres de ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> de polioxietilenglicol, mono y diglicéridos, ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> y glicol, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un valor de HLB de más de 15, octilfenoles etoxilados, y combinaciones de los mismos.

En un aspecto, los tensioactivos de alquilfenolalcoxilato incluyen un octilfenol vendido bajo el nombre comercial IGEPAL<sup>®</sup> CA-897 de Rhodia, Inc. Los alcoxilatos de alcoholes lineales preferidos incluyen polietilenglicol glicoléteres de alcohol cetearílico (una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico) comercializados con los nombres comerciales PLURAF AC<sup>®</sup> C-17, PLURAFAC<sup>®</sup> A-38 y PLURAFAC<sup>®</sup> A-39 de BASF Corp. Los copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno preferidos incluyen copolímeros comercializados con los nombres comerciales PLURONIC<sup>®</sup> F127, y PLURONIC<sup>®</sup> L35 de BASF Corp.

En otro aspecto, los agentes tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes grasos lineales etoxilados (50), tales como DISPONIL<sup>®</sup> A 5060 (Gognis), alquiletoxilatos ramificados tales como GENAPOL<sup>®</sup> X 1005 (Clariant Corp.), etoxilatos de alcoholes C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> secundarios, tales como TERGITOL<sup>®</sup> S15-30 y S15-40 (Dow Chemical Co.), tensioactivos basados en octilfenol etoxilados tales como TRITON<sup>®</sup> X-305, X-405 y X-705 (Dow Chemical Co.), IGEPAL<sup>®</sup> CA 407, 887, y 897 (Rhodia, Inc.), ICONOL<sup>®</sup> OP 3070 y 4070 (BASF Corp.), SYNPERONIC<sup>®</sup> OP, 30 y 40 (Uniqema), copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno tales como Pluronic<sup>®</sup> L35 y F127 (BASF Corp.), y alcoholetoxilatos C<sub>11</sub> secundarios tales como EMULSOGEN<sup>®</sup> EPN 407 (Clariant Corp.). Muchos otros proveedores se encuentran en las publicaciones comerciales.

Los iniciadores de la polimerización de radicales libres comentados anteriormente son adecuados en la presente invención. Los iniciadores de la polimerización ilustrativos disponibles en el mercado incluyen los iniciadores de polimerización de radicales libres VAZO<sup>®</sup>, disponible de DuPont, tal como VAZO<sup>®</sup> 44 (2,2'-azobis-(2-(4,5-dihidroimidazolil)propano), VAZO<sup>®</sup> 56 (2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)dihidrocloruro) y VAZO<sup>®</sup> 68 (ácido 4,4'-azobis(4-cianoalélico).

Opcionalmente, otros aditivos de polimerización en emulsión, que son bien conocidos en la técnica de polimerización en emulsión, tales como agentes tamponadores, agentes quelantes, electrolitos inorgánicos, terminadores de cadena, agente antiespumantes, biocidas, diluyentes y agentes de ajuste del pH se pueden incluir en el sistema de polimerización.

Más abajo se proporciona un procedimiento de polimerización en emulsión aniónica general ilustrativo para la preparación de polímero soluble en álcali o hinchable en álcali de una realización de la presente invención:

Se prepara una emulsión de monómero en un primer reactor equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador, mediante la combinación de una cantidad deseada de cada monómero en agua que contiene una cantidad emulsionante de un tensioactivo aniónico en una atmósfera de nitrógeno y con agitación de mezclado. A un segundo reactor equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación se le añade una cantidad deseada de agua y agente tensioactivo aniónico adicional, si se desea, en una atmósfera de nitrógeno, y el contenido del segundo reactor se calienta con agitación de mezclado. Después de que los contenidos del segundo reactor alcancen una temperatura en el intervalo de 55 a 98°C, se inyecta un iniciador de radicales libres en la solución de tensioactivo acuosa así formada en el segundo reactor, y la emulsión de monómero del primer reactor se bombea a continuación gradualmente al segundo reactor durante un periodo típicamente en el intervalo de una a cuatro horas a una temperatura de reacción controlada en el intervalo de 45 a 95°C. Una vez completada la adición de monómero, se puede añadir una cantidad adicional de iniciador de radicales libres al segundo reactor, si se desea, y la mezcla de reacción resultante se mantiene típicamente a una temperatura de 45 a 95°C durante un periodo de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización. La emulsión de polímero resultante puede enfriarse a continuación y descargarse del reactor.

Un experto en la técnica de los polímeros reconocerá que las cantidades de cada componente monomérico se pueden ajustar para obtener polímeros que tengan cualquier razón deseada de monómeros. También se pueden utilizar proporciones mayores o menores de agua, según se desee. También se pueden incluir en la mezcla de reacción disolventes miscibles en agua, tales como alcoholes, y otros aditivos de polimerización, como se ha descrito anteriormente. Asimismo se pueden añadir tensioactivos no iónicos, tales como alcoholetoxilatos lineales o ramificados, como es conocido en la técnica de polimerización en emulsión.

Las emulsiones de polímero producto se pueden preparar para que contengan preferiblemente de 1 por ciento a 60 por ciento de sólidos poliméricos totales, más preferiblemente de 10 por ciento a 50 por ciento de sólidos poliméricos totales, más preferiblemente de 15 por ciento a 45 por ciento de sólidos poliméricos totales (TS) basándose en el peso del polímero.

Antes de cualquier neutralización, las emulsiones de polímero, tal como se producen, tienen típicamente un pH en el intervalo de 2 a no más de 5,5, una viscosidad Brookfield de no más de 100 mili-Pascales por segundo (mPa·s) a temperatura ambiente (husillo núm. 2, 20 rpm) y una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de no más de 250°C determinada mediante el Método siguiente.

Opcionalmente, las emulsiones de polímero producidas se pueden procesar adicionalmente mediante el ajuste del pH a un valor preferiblemente en el intervalo de 3 a 7,5 o mayor, si se desea un pH alcalino, con materiales alcalinos, preferiblemente hidróxidos de metales alcalinos, bases orgánicas, y similares. Las emulsiones de polímero se hinchan típicamente a una viscosidad mayor de 100 mPa·s y forman soluciones viscosas o geles a un pH de neutro a alcalino, y los polímeros son generalmente sustancialmente estables a tales valores de pH, incluso a valores de pH mayores de 12. Las emulsiones de polímero se pueden diluir con agua o disolvente, o se concentran por evaporación de una parte del agua. Alternativamente, la emulsión de polímero obtenida se puede secar sustancialmente hasta una forma de polvo o cristalina por medio de un equipo bien conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, un secador de pulverización, un secador de tambor o un secador de congelación.

Los polímeros/monómeros de la presente invención en la medida en que contienen grupos ionizables pueden ser neutralizados total o parcialmente con ácidos o bases antes o después de la polimerización para ajustar la solubilidad o dispensabilidad en medio acuoso. Además, las propiedades de viscosidad de los polímeros se pueden ajustar mediante la neutralización del polímero.

Los ejemplos no limitantes de los agentes de neutralización adecuados para los monómeros y polímeros que llevan grupos aniónicos son las bases minerales y las bases orgánicas. Los ejemplos no limitantes de las bases minerales incluyen los hidróxidos de metales alcalinos (p. ej., sodio y potasio); carbonato de sodio; hidróxido de amonio; y amoniaco. Los ejemplos no limitativos de las bases orgánicas tales como aminoalcoholes (p. ej., 2-amino-2-metil-1-propanol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropilamina, tris[(2-hidroxi)-1-propilamina, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol; diaminas tales como lisina; cocamina; oleamina; y morfolina.

Los ejemplos no limitantes de los agentes de neutralización adecuados para los monómeros y polímeros que se llevan grupos catiónicos son los ácidos orgánicos, incluyendo aminoácidos, y los ácidos minerales inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de los ácidos orgánicos incluyen ácido acético, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácido láctico, y ácido glicólico. Los ejemplos de los ácidos minerales no limitantes incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, bisulfato de sodio, ácido sulfúrico, y similares, y las mezclas de los mismos.

Los polímeros de la invención que contienen grupos aniónicos y/o catiónicos se pueden hinchar tras la neutralización con la base o ácido apropiados. Estos polímeros beneficiosamente pueden espesar formulaciones acuosas ácidas o alcalinas para proporcionar productos con texturas estéticamente uniformes que fluyen suavemente y se propagan con facilidad. Los polímeros de la invención, de usos múltiples, se pueden emplear como espesantes, emulsionantes, estabilizantes, agentes de suspensión, formadores de película, acondicionadores, humectantes, coadyuvantes de la propagación, modificadores de la superficie, potenciadores de brillo, y portadores para potenciar la eficacia, el depósito o la liberación de ingredientes químicamente y fisiológicamente activos y materiales cosméticos, y como vehículos para mejorar las propiedades psicosensoresiales, y estéticas de la formulación en la que están incluidos. El carácter catiónico de los polímeros a pH bajo los hace útiles como agentes antiestáticos, y, en ciertas condiciones, también puede proporcionar actividad biocida, anti-microbiana, u otra actividad conservante.

Ventajosamente, los polímeros de esta invención se pueden emplear, sin limitarse a los mismos, en los productos de cuidado personal, productos para el cuidado de la salud, productos de cuidado del hogar, productos para el cuidado institucional e industrial (colectivamente "I&I"), y similares. Los polímeros se pueden emplear como un acondicionador formador de película, y para promover el depósito de silicona, agentes de acondicionamiento o coadyuvantes, cosméticos de color y aceites polares y no polares sobre la piel, cabello, uñas, y fibras. Adicionalmente, los polímeros se pueden emplear en productos para procedimientos químicos industriales, procedimientos de acabado textil, impresión, recubrimiento con adhesivo, y como aplicaciones, por ejemplo, en forma de modificadores de la reología, emulsionantes, estabilizantes, solubilizantes, agentes de suspensión, floculantes, potenciadores del brillo, modificadores de superficie y pigmentos y aditivos de molienda.

Los siguientes ejemplos se presentan con el propósito de ilustrar con mayor detalle la invención descrita en la presente memoria. Sin embargo, los ejemplos no deben ser interpretados como limitantes de la invención de ninguna manera. Salvo que se especifique lo contrario, todas las partes se dan en peso y el término "nivel" significa porcentaje en peso.

Descripción de los métodos

Claridad

5 Cuando se refirió, la claridad de la composición que contiene el polímero se midió en % T (transmitancia) por medio de un calorímetro Brinkmann PC 920 al menos aproximadamente 24 horas después de elaborar la composición. Las mediciones de la claridad fueron tomadas frente a agua desionizada (puntuación de claridad del 100%). Las composiciones que tenían una claridad de 60% o más fueron sustancialmente claras; las composiciones que tenían una claridad en el intervalo de 45 a 59% se consideraron sustancialmente translúcidas.

10 Temperatura de transición vítrea (Tg)

La temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros de la invención se determina por la técnica bien conocida de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

15 Turbidez

Cuando se refirió, la turbidez de una composición que contiene el polímero se determinó en unidades nefelométricas de turbidez (UNT) empleando un medidor de turbidez nefelométrica con agua destilada (UNT = 0) como patrón. Las composiciones que tienen un valor UNT de 90 o mayor se consideraron turbias.

20 Viscosidad

25 La viscosidad referida de cada composición que contenía polímero se midió en miliPascal-seg (mPa·s), empleando un viscosímetro de husillo giratorio Brookfield, (Brookfield, Modelo RVT) a aproximadamente 20 revoluciones por minuto (rpm), a una temperatura ambiente de 20 a 25°C. (en lo sucesivo denominada viscosidad Brookfield). Se midió la viscosidad en composiciones recién preparadas (referida como "viscosidad inicial", y se volvió a medir después de permitir que la composición envejeciera durante al menos aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente (en lo sucesivo "viscosidad de 24 horas"). Cuando sólo se muestra un valor de viscosidad, el valor de viscosidad es la viscosidad de 24 horas, a menos que se indique lo contrario.

30 Valor de rendimiento

35 Valor de Rendimiento, también referido como la Punto de Fluencia, se define en la presente memoria como la resistencia inicial a fluir bajo tensión. Se puede medir utilizando una serie de técnicas, por ejemplo mediante el uso de un reómetro de tensión constante o mediante extrapolación usando un viscosímetro Brookfield. Estas técnicas y la utilidad de la medición del Valor de Rendimiento se explican con más detalle en la Hoja de Características Técnicas Número 244 disponible en Noveon, Inc., que se incorpora aquí por referencia.

Materiales Abreviaturas y Nombres Comerciales

- 40 AA ácido acrílico  
 AAE5P5 un aliléter etoxilado 5/propoxilado 5 al azar (BX-AA-E5P5, Bimax, Inc.)  
 AMP-95 aminometilpropanol  
 45 AMPS<sup>®</sup> monómero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico  
 APE alilpentaeritritol  
 Bam t-butilacrilamida  
 50 BEM25 metacrilato de beheneth-25e  
 Bruggolite<sup>®</sup> FF6 hidroximetanosulfonato de sodio dihidratado - agente reductor (Bruggeman Chemical U.S.)  
 55 CitA anhídrido citracónico  
 CSEM25 metacrilato de cetareth-25  
 DC 5103 dimeticona copoliol pendiente (PEG-7 dimeticona), PM = 2.500, Núm. CAS 68937-54-2, Dow Corning  
 60 DMAEMA metacrilato de N,N'-dimetilaminoetilo  
 EA acrilato de etilo

	EMULSOGEN® EPN 407	etoxilato secundario C <sub>11</sub> que tiene 40 unidades de óxido de etileno por unidad de alcohol, Clariant Corp.)
	IPA	alcohol isopropílico
5	ItA	anhídrido itacónico
	Luperox 11 M 75	peroxipivalato de t-butilo iniciador de radicales libres (solución en esencias minerales inodoras al 75%), Atofina
10	MAA	ácido metacrílico
	MalA	anhídrido maleico
	MMA	metacrilato de etilo
15	Oam	t-Octilacrilamida
	RAL 307	un aliléter etoxilado 30/propoxilado 5 al azar
20	Silsoft® 305	dimeticona copoliol pendiente (PEG-5/PPG-3 meticona), PM = 600, Núm. CAS 134180-76-0, GE Silicones/OSi Specialties
	Silsoft® 475	dimeticona copoliol pendiente (PEG-23/PPG-6 dimeticona), PM = 19.000, Núm. CAS 68937-55-3, GE Silicones/OSi Specialties
25	Silsoft® 810	dimeticona copoliol lineal (PEG-8 dimeticona), PM = 1.700, Núm. CAS 102783-01-7, GE Silicones/OSi Specialties
	Silsoft® 895	dimeticona copoliol pendiente (PEG-17 dimeticona), PM = 5.000, Núm. CAS 68937-54-2, GE Silicones/OSi Specialties
30	STY	estireno
	SucA	anhídrido succínico
35	TEGDMA	dimetacrilato de trietilenglicol
	TMCHMA	metacrilato de trimetilciclohexilo (Ciba Specialty Chemicals)
40	TMPEO15TA	triacrilato de trimetilolpropano PEG-15
	TMPTA	triacrilato de trimetilolpropano
45	WAM II	metacrilamidoetil-N-etilenurea, SIPOMER RTM WAM II, Rhodia, Inc.

Ejemplos SM 1 a SM 11

50 A. Síntesis de macrómero de dimeticona copoliol (sin catalizador)

Se sintetizan macrómeros de dimeticona copoliol (SM) que contiene grupos poliéter terminales y pendientes conforme a las Fórmulas III, IIIa, IV, y IVa haciendo reaccionar los anhídridos cíclicos y las dimeticona copoliol expuestos en la Tabla 1A.

55 Se carga un reactor de vidrio de 2L, equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno, sonda de temperatura conectada a un controlador electrónico, y un condensador de agua con la respectiva dimeticona copoliol (Tabla 1A). Con agitación se calienta el copoliol a 80-105°C y se destila a vacío durante 15 minutos a 1 hora. El reactor se enfría de 80 a 85°C, se rompe el vacío con N<sub>2</sub> y a continuación se carga en el reactor el respectivo anhídrido cíclico (Tabla 1A). La mezcla agitada se calienta de 80 a 85°C durante 1 a 3 horas. La mezcla se separa mediante evaporación a vacío durante 15 minutos, se rompe el vacío con nitrógeno, y se enfría a 50°C. A 60 continuación la mezcla se filtra para eliminar las partículas. En cada ejemplo, el análisis por espectroscopia RMN H<sup>1</sup> confirma la formación de los respectivos hemiésteres carboxilato de dimeticona copoliol.

B. Síntesis de macrómero de dimeticona copoliol (con catalizador)

## ES 2 500 146 T3

Utilizando un montaje idéntico al procedimiento de síntesis sin catalizador anterior, se calientan la dimeticona copoliol y acetato de metal alcalino anhidro (0,7 g, 0,2% p/p de los componentes totales de la receta) a 80°C a vacío durante 15 minutos. Después de rellenar con nitrógeno, la mezcla se deja reaccionar con el anhídrido cíclico de 1 a 2 horas de 80 a 82°C. El análisis por espectroscopia RMN  $H^1$  confirma la formación del respectivo hemiéster carboxilato de dimeticona copoliol (Tabla 1B).

Tabla 1A Síntesis de Macrómero

Núm. Ej.	Dimeticona Copoliol (DMC)	Cantidad de DMC (g)	Anhídrido cíclico (CA)	OH:CA (equivalentes)	Cantidad de CA (g)
SM1	Silsoft 305	299,6	ItA	1:1	54,8
SM2	Silsoft 810	299,7	ItA	1:1	45,8
SM3	Silsoft 810	300,0	ItA	1:0,5	23,1
SM4	Silsoft 810	300,0	ClItA	1:1	46,1
SM5	DC 5103	672,1	MalA	1:0,75	77,9
SM6 (comparativo)	Silsoft 475	250,0	SucA	1:0,5	10,1
SM7	Silsoft 475	250,0	MalA	1:0,5	9,9
SM8	Silsoft 475	250	ItA	1:0,25	5,72
SM9	Silsoft 475	400	ItA	1:0,5	18,1
SM9a <sup>1</sup>	Silsoft 475	335,9	ItA	1:0,5	13,4
SM10	Silsoft 475	238,0	ItA	1:0,75	16,1
SM11	Silsoft 895	470,9	ItA	1:0,5	29,1

<sup>1</sup> Catalizador: acetato de potasio anhidro a 0,2% p/p del total de la receta

10

Tabla 1B Producto de la síntesis de macrómero

Núm. Ej.	Fórmula	a	b	c	z	Origen del Resto anhídrido
SM1	IV	5	3	0	$z = y$	ItA
SM2	III	8	0	0	$z = y$	ItA
SM3	III	8	0	0	$z < y$	ItA
SM4	III	8	0	0	$z = y$	ClItA
SM5	IVa	7	0	0	$z < y$	MalA
SM6	Comparativo	23	6	0	$z < y$	SucA
SM7	IV	23	6	0	$z < y$	MalA
SM8	IV	23	6	0	$z < y$	ItA
SM9	IV	23	6	0	$z < y$	ItA
SM9a	IV	23	6	0	$z < y$	ItA
SM10	IV	23	6	0	$z < y$	ItA
SM11	IV	173	0	0	$z < y$	ItA

Los Ejemplos 1 y 2 ilustran la homopolimerización en masa de dos macrómeros de dimeticona copoliol olefinicamente insaturados (SM) de la invención. Un macrómero deriva de un anhídrido cíclico sustituido (es decir, anhídrido itacónico) y el otro macrómero deriva de un anhídrido cíclico no sustituido (es decir, anhídrido maleico).

15

### Ejemplo I

Se lava con nitrógeno un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 ml con agitación magnética, termopar. El matraz se carga con 30 g del macrómero de dimeticona copoliol del Ejemplo SM 11 (Tabla 1B). Se añade una solución de iniciador de persulfato de amonio (2,6 g en 25 g de agua) en varias porciones a intervalos de 4 horas. La reacción se llevó a cabo bajo agitación continua de 80 a 85°C. Llevó 8 horas que aproximadamente el 50% del macrómero se convirtiera en el homopolímero y 16 horas que aproximadamente el 70% del macrómero se convirtiera en el homopolímero. El análisis de RMN  $H^1$  del extracto de  $CDCl_3$  del producto polimérico indica que los derivados de anhídrido itacónico sin reaccionar están en el producto.

20

25

### Ejemplo II

Se repite el Ejemplo I con el macrómero del Ejemplo SM 7 (Tabla 1B), excepto que se añade a la mezcla de monómero 0,5% de iniciador Luperox 11M 75 (basándose en el peso total del monómero) que se calienta a continuación a 60°C. En 10 minutos la masa de reacción gelifica después de alcanzar una exotermia de 72°C. El derivado de maleato de DMC es mucho más reactivo que el derivado de maleato trisustituido (metilo) del Ejemplo I. El análisis de RMN  $H^1$  de extracto de  $CDCl_3$  de este gel indica que sólo una pequeña porción de anhídrido maleico sin reaccionar permanece en el producto de reacción.

30

35

Los siguientes ejemplos ilustran la copolimerización de macrómeros de dimeticona copoliol olefinicamente insaturados (SM) de la invención con otros monómeros olefinicamente insaturados, tales como AMPS, MMA, MAA y STY utilizando técnicas de polimerización en solución y con precipitación.

#### 5 Ejemplo III

Un reactor de 500 ml con camisa equipado con un condensador, termopar, agitador mecánico (cuchilla en forma de media luna) y manto de nitrógeno se cargó con 2 partes del macrómero de dimeticona copoliol del Ejemplo SM 9, 28,5 partes de IPA, y 28,5 partes de agua destilada. El iniciador (0,2 partes de Luperox 11 M75 en 1 parte de IPA) se inyecta en el reactor a 72°C y se dosifica una mezcla de 18 partes de monómero AMPS 2405, 9 partes de IPA y 9 partes de agua destilada a lo largo de 3 horas. Se añade un refuerzo de iniciador (0,02 partes de Luperox 11 M75 en 1 parte de IPA) cada hora después del inicio de la dosificación. La adición de refuerzo continuó hasta que se confirma la conversión de todos los reaccionantes por medio de RMN  $H^1$ . Se obtiene un producto claro mediante la neutralización con AMP-95 diluido. El producto final tenía 21,15% de contenido de sólidos totales a un pH de 4,5.

#### 15 Ejemplo IV

Un reactor de 500 ml encamisado equipado como en el Ejemplo III se carga con 15 partes del macrómero de dimeticona copoliol del Ejemplo SM 9a, 380 partes de agua destilada y 100 partes de IPA. Se inyecta el iniciador (0,4 partes Luperox de 11 M75 en 1 parte de IPA) en el reactor a 80°C y se dosifica en el reactor una mezcla de 40 partes de MMA y 20 partes de MAA a través de una bomba de jeringa. Se dosifica en el reactor una mezcla de 25 partes monómero AMPS 2405 y 25 partes de agua por medio de otra bomba de jeringa en el transcurso de 3 horas. Se añade cada hora un refuerzo iniciador (0,06 partes de Luperox 11 M75 en 1 parte de IPA) después del comienzo de la medición. La adición de refuerzo continúa hasta que se confirma la conversión de todos los reactivos por medio de RMN  $H^1$ . El producto final tiene un contenido total de sólidos de 21,94% a pH 8,9 y aparece como líquido translúcido después de separar por evaporación la IPA y de neutralizar con AMP-95.

#### Ejemplo V

30 Se carga un reactor de 500 ml encamisado equipado como en el Ejemplo IV con 5 partes del macrómero de dimeticona copoliol del Ejemplo SM 9, 190 partes de agua destilada y 190 partes de IPA. Se inyecta en el reactor el iniciador (0,4 partes de Luperox 11 M75 en 1 parte de IPA) a 80°C y se dosifica en el reactor una mezcla de 55 partes de estireno y 20 partes de MAA a través de una bomba de jeringa. Una mezcla de 20 partes AMPS 2405/10 partes de agua se inyecta en el reactor por medio de otra bomba de jeringa en el transcurso de 3 horas. Se añade un refuerzo de iniciador (un total de 0,78 partes de Luperox 11 M75 en 1 parte de IPA) cada hora después del comienzo de la dosificación. Se obtiene un polímero sólido y se filtra y se lava con 100 g de IPA seguido de 50 g de mezcla de IPA/agua y luego se seca. El producto final es un polvo de color blanco.

40 Los siguientes ejemplos ilustran la copolimerización de los macrómeros de dimeticona copoliol olefinicamente insaturados (SM) de la invención con diferentes tipos de monómeros a través de polimerización en emulsión aniónica.

#### Ejemplos VI a VIII

45 Los polímeros en emulsión se preparan a partir de los monómeros indicados en la Tabla 2 siguiente: Se prepara una mezcla de reacción de monómero en un primer reactor equipado con un agitador que gira a aproximadamente 900 rpm en una atmósfera de nitrógeno combinando 148 partes en peso de MAA, aproximadamente 200 partes en peso de EA, y aproximadamente 40,0 partes en peso del macrómero preparado en el Ejemplo SM 7 en 192 partes en peso de agua desionizada que contiene aproximadamente 13,3 partes en peso de lauril sulfato de sodio acuoso al 30%. A un segundo reactor equipado con un agitador de mezclado y entrada de nitrógeno y bombas de alimentación, se le añaden alrededor de 580 partes en peso de agua desionizada y aproximadamente 1,27 partes en peso de lauril sulfato de sodio acuoso al 30%. El contenido del segundo reactor se calienta con agitación a una velocidad de rotación de aproximadamente 200 rpm en una atmósfera de nitrógeno. Después de que los contenidos del segundo reactor alcancen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 85 a 88°C, se inyectan en la solución de tensioactivo calentada en el segundo reactor aproximadamente 7,84 partes de una solución de persulfato de amonio al 1,73% (iniciador de radicales libres). La emulsión acuosa de la mezcla de monómeros del primer reactor se bombea gradualmente al segundo reactor durante un período de aproximadamente 180 minutos a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 85 a 88°C. Simultáneamente, se dosifica una alimentación de iniciador de aproximadamente 60 partes en peso de solución de persulfato de amonio al 1,7% en el segundo reactor y la temperatura de la reacción se mantiene a aproximadamente 90°C durante una hora y media más para completar la polimerización. La emulsión resultante se enfría a temperatura ambiente, se descarga del reactor y se recoge. Los tres copolímeros son analizados por medio de RMN  $H^1$  utilizando extracto de  $CDCl_3$ .

Tabla 2

Núm. Ej.	MAA (% en peso)	EA (% en peso)	SM (% en peso)	Tipo de SM	RMN H <sup>1</sup> (extracto CDCI <sub>3</sub> )
VI	37	53	10	SM 7	Sin SM7 libre
VII (comparativo)	37	53	10	SM 6	SM 6 libre
VIII	37	53	10	SM 9	Sin SM9 libre

El copolímero del Ejemplo comparativo VII mostró picos de RMN H<sup>1</sup> correspondientes al éster succinato dimeticona copoliol no reactivo que presumiblemente no se incorpora en el copolímero. Sorprendentemente, los copolímeros de los Ejemplos VI y VIII que contienen dobles enlaces reactivos no muestran un pico de éster funcional relacionado con el derivado de éster maleato sin reaccionar (SM 7) o un derivado de itaconato del éster de dimeticona copoliol sin reaccionar (SM 9). Estos experimentos ilustran que los macrómeros de la invención son fácilmente copolimerizables en la polimerización en emulsión.

#### 10 Ejemplos 1 a 3

Los polímeros en emulsión se preparan como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 3. Se sintetizaron tres copolímeros utilizando una dimeticona copoliol no reactiva (Silsoft<sup>®</sup> 475) en el Ejemplo 3, el macrómero SM 9 en el Ejemplo 1, y ningún aditivo de silicona en el Ejemplo 2, para observar si la incorporación de los macrómeros de dimeticona copoliol de la invención a una cadena principal de copolímero tiene algún efecto sobre las propiedades del copolímero.

La viscosidad de cada polímero se mide a 1 y 2 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. Además se miden la Tg, la claridad y los valores de turbidez (UNT) para cada polímero. Los resultados se presentan en la Tabla 3A.

Tabla 3

Núm. Ej.	Nivel de MMA	Nivel de Bam	Entrecruzador (nivel)	Nivel de CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel de AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel de MAA	Nivel de EA	Tipo de SM (nivel)
1	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	34,8	SM9 (10)
2 (control)	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	44,8	Sin SM
3 (comparativo)	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	34,8	DMC <sup>3</sup> (10)

<sup>1</sup> monómero asociativo

<sup>2</sup> monómero semihidrófobo

<sup>3</sup> dimeticona polioliol Silsoft 475

Tabla 3A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 1% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 2% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
1a	65	1,230	98	5	10,500		
2a	73	1,200	97	1	12,500	97,0	0,77
3a	68	370	100	1	4,600		

La eficacia de viscosidad del polímero del Ejemplo 1 se mantiene usando 10% por ciento en peso del macrómero dimeticona copoliol de la invención. En contraste, el polímero del Ejemplo 3, que se elabora de acuerdo con la enseñanza de la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.403.074 B1 que contiene 10 por ciento en peso de una dimeticona copoliol no funcionalizada tiene una viscosidad más baja tanto al 1 como al 2 por ciento de mucílagos. El dimeticona copoliol no funcionalizada (Silsoft<sup>®</sup> 475) podría estar actuando como agente de transferencia de cadena en el Ejemplo 3a y causando una deficiencia de viscosidad del polímero asociativo resultante.

#### 35 Ejemplos 4 a 6

Los polímeros en emulsión se preparan como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 4. Los comonómeros de los Ejemplos 4 y 5 se copolimerizan en presencia de macrómeros dimeticona copoliol olefinicamente insaturados de la invención, mientras que los comonómeros de Ejemplo comparativo 6 se polimerizan en presencia de uno no reactivo (es decir, carboxilato de dimeticona copoliol

saturado). Los polímeros se comparan para determinar el comportamiento de la viscosidad relativa.

Tabla 4

Núm. Ej.	Nivel MMA	Nivel Bam	Entrecruzador (nivel)	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel MAA	Nivel EA	Tipo SM (nivel)
4	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	41,8	SM 9 (3)
5	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	41,8	SM 7 (3)
6	10	3	TEGDMA (0,2)	3	2	37	41,8	SM 6 (3)

<sup>1</sup> monómero hidrófobo

5 <sup>2</sup> monómero semihidrófobo

10 Las propiedades de gel de cada polímero se miden al 1 y 2 por ciento de mucilagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. Cuando se copolimerizan macrómeros de dimeticona copoliol funcionales insaturados (SM 9 y SM 7) en la cadena principal del polímero asociativo, tales polímeros superan el fenómeno de caída de la viscosidad típica exhibido por los polímeros asociativos que contienen dimeticona copoliol saturado (SM 6) como se muestra en la Tabla 4A a continuación. Se mantuvieron los valores de transición vítrea y de claridad de los mucilagos.

Tabla 4A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 1% (mPas·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 2% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
4a	70	700	96	4	8.350	94,8	1,64
5a	69	1.000	96	1	7.750	94,0	0,24
6a	69	370	99	1	3.800	98,0	0,53

15 Ejemplos 7 a 10

20 Se preparan polímeros en emulsión como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 5. En estos ejemplos se determina el efecto de carga del anhídrido cíclico a la dimeticona copoliol al sintetizar el macrómero de dimeticona copoliol sobre las propiedades de gel del producto copolimérico final y se refiere en la Tabla 5A.

Tabla 5

Núm. Ej.	Nivel MMA	Nivel Bam	Entrecruzador (nivel)	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel MAA	Nivel EA	Tipo SM (nivel)
7	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	43,8	Ninguno
8	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 9 (3)
9	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 8 (3)
10	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 10 (3)

<sup>1</sup> monómero asociativo

<sup>2</sup> monómero semihidrófobo

Tabla 5A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 1% (mPa·s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 2% (mPa·s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
7a	78	n/a	n/a	n/a	9.650	97,0	0,89
8a	77	n/a	n/a	n/a	9.750	98,0	0,43
9a	75	1.100	96	0,89	1.260	98,0	0,39
10a	74	12.280	96	1,3	10.300	96,0	0,38

5 Las propiedades de gel de cada polímero se miden a 1 y 2 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. A partir de los datos en la Tabla 5A, los polímeros polimerizados a partir de macrómeros sintetizados a partir de la carga del anhídrido en cargas de dimeticona copoliol de entre 0,25 y 0,75 equivalentes (basándose en el número de OH de la dimeticona copoliol) proporcionan propiedades óptimas de gel.

Ejemplos 11 y 12

10 Los polímeros en emulsión se preparan como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 6. Se polimerizaron dos copolímeros utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 6. Los macrómeros de dimeticona copoliol reactivos de los Ejemplos SM 5 y SM 7 se sintetizan a partir de dimeticona copoliol de diferentes pesos moleculares (PM = 2.500 y 19.000, respectivamente). Los copolímeros sintetizados a partir de macrómeros de dimeticona copoliol de bajo y alto peso molecular proporcionan buenas propiedades sensoriales y de gel.

Tabla 6

Núm. Ej.	Nivel MMA	Nivel Bam	Entrecruzador (nivel)	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel MAA	Nivel EA	Tipo SM (nivel)
11	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 7 (3)
12	10	3	TMPE015TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 5 (3)

<sup>1</sup> monómero asociativo

<sup>2</sup> monómero semihidrófobo

20 Las propiedades del gel de cada polímero se miden a 1 y 2 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. Los datos se presentan en la Tabla 6A.

Tabla 6A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 1% (mPa·s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 2% (mPa·s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
11a	n/a	1.500	97,5	0,99	12.600	98	0,39
12a	n/a	980	96	0,8	8.750	96	0,65

25 Ejemplos 13 a 20

30 Se preparan polímeros en emulsión como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 7. Se sintetizan varios copolímeros no asociativos utilizando macrómeros de dimeticona copoliol que contienen grupos terminales y puentes de poliéter que están completamente funcionalizados con un grupo carboxilato insaturado (R = R' = residuo de anhídrido cíclico en la Fórmula IIIa; z = y en la Fórmula VIa) o parcialmente funcionalizado con un grupo carboxilato insaturado (uno de R o R' = hidrógeno en la Fórmula IIIa; z ≤ y en Fórmula VIa). La viscosidad de cada polímero se mide a 1 y 2,5 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. Además se miden los valores de Tg, claridad y turbidez (UNT) para cada polímero. Los resultados se presentan en la Tabla 7A.

Tabla 7

Núm. Ej.	Monómero de acrilato (nivel)	Monómero de Amida (nivel)	Entrecruzador (nivel)	Nivel MAA	Nivel EA	SM (nivel)
13	0	0	TMPTA (0,3)	32	62,7	SM9 (5)
14	0	0	TMPTA (0,3)	35	61,7	SM 9 (3)
15	0	0	TMPTA (0,3)	37	59,7	SM 9 (3)
16	0	Bam (3)	TEGDMA (0,2)	37	56,8	SM 9 (3)
17	MMA (20)	Bam (3)	TEGDMA (0,2)	37	36,8	SM 9 (3)
18	MMA (15)	Oam (3)	TMPE015TA (0,3)	40	38,7	SM 9 (3)
19	MMA (15)	Bam (3)	TMPE015TA (0,3)	40	38,7	SM 9 (3)
20	TMCHMA (10)	Bam (3)	TMPE015TA (0,2)	40	43,8	SM 9 (3)
20a	0	0	TMPTA (0,3)	35	59,7	SM 3 (5)
20b	0	0	TMPTA (0,3)	35	59,7	SM 4 (5)
20c	0	0	TMPTA (0,3)	35	59,7	SM 1 (5)
20d	0	0	TMPTA (0,3)	35	59,7	SM 2 (5)

Tabla 7A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 1% (mPa-s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 2,5% (mPa-s),	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
13a	45,6	2.660	N/A	29,4	7.650	N/A	9,3
14a	54	720	93	5	2.400	91,0	3,10
15a	59	640	95	4	1.500	95,0	2,20
16a	81	105	100	0,7	N/A	N/A	N/A
17a	87	57	100	0,71	N/A	N/A	N/A
18a	85	280	94,0	2,27	360	95,0	2,07
19a	88	220	98,0	0,59	280	97,0	0,54
20a	83	200	96,0	1,53	980	94,0	1,88
20aa	56,5	3.770	87,5	14,7	7.350	83,6	14
20ba	58,8	7.550	81,1	36,9	16.200	70,1	31
20ca	N/A	1.880	89,9	21,4	5.250	91,3	9,65
20da	N/A	1.320	92,0	10,3	4.900	84,2	13,8

## 5 Ejemplos 21-54

Se preparan polímeros en emulsión como en los Ejemplos VI a VIII utilizando los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 8. La viscosidad de cada polímero se mide a 2, 3, y 5 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados con AMP-95 a pH 7. Además se miden la Tg, y los valores de claridad y turbidez (UNT) para cada polímero. Los resultados se presentan en la Tabla 8A.

10

ES 2 500 146 T3

Tabla 8

Núm. Ej.	Monómero (nivel)	Amida (nivel)	Entrecruzador (nivel)	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel MAA	Nivel EA	Tipo SM (nivel)
21	MMA (15)	Bam (3)	TEGDMA (0,2)	3	0	40	35,8	SM 9 (3)
22	MMA (10)	Bam (3)	TEGDMA (0,3)	1	2	40	40,7	SM 9 (3)
23	TMCHMA (10)	Bam (1)	TEGDMA (0,3)	1	0	37	47,7	SM 9 (3)
24	MMA (15)	Oam (3)	TMPEO15TA (0,3)	1	2	37	38,7	SM 9 (3)
25	MMA (10)	Oam (1)	TEGDMA (0,1)	3	2	37	43,9	SM 9 (3)
26	MMA (10)	Oam (3)	TMPEO15TA (0,2)	1	0	37	45,8	SM 9 (3)
27	TMCHMA (15)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	37,7	SM 9 (3)
28	TMCHMA (10)	Bam (3)	TEGDMA (0,1)	3	0	37	43,9	SM 9 (3)
29	MMA (15)	Oam (1)	TMPEO15TA (0,1)	3	2	37	38,9	SM 9 (3)
30	TMCHMA (10)	Oam (3)	TMPEO15TA (0,1)	1	2	40	40,9	SM 9 (3)
31	TMCHMA/MMA (5/5)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,15)	1	1,8	40	41,1	SM 9 (3)
32	TMCHMA/MMA (5/5)	Oam (3)	TMPEO15TA (0,15)	1	1,8	40	41,1	SM 9 (3)
33	MMA (15)	Oam (3)	TMPEO15TA (0,2)	1	0	37	40,8	SM 9 (3)
34	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,25)	3	0	40	42,8	SM 9 (1)
35			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	56,9	SM 9 (1,8)
36	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,25)	3	0	40	41,8	SM 9 (2)
37	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,25)	3	0	40	40,8	SM 9 (3)
38	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,25)	2	0	40	41,8	SM 9 (3)
39	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	42,7	SM 9 (3)
40	MMA (10)	Bam (3)	TMPEO15TA (0,3)	1,5	0	40	42,2	SM 9 (3)
41			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	55,7	SM 9 (3)
42		Oam (1,8)	TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,9	SM 9 (3)
43		Oam (4)	TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	51,7	SM 9 (3)
44	WAM II (1,3)		TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	54,4	SM 9 (3)

ES 2 500 146 T3

Núm. Ej.	Monómero (nivel)	Amida (nivel)	Entrecruzador (nivel)	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel AAE5P5 <sup>2</sup>	Nivel MAA	Nivel EA	Tipo SM (nivel)
45	WAM II (2,9)		TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	52,8	SM 9 (3)
46	MMA (52)			0	0	35	10	SM 9 (3)
47	MMA (10)	Bam (3)	TEGDMA (0,2)	6	2	37	38,8	SM 9 (3)
48			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,7	SM 9 (5)
49			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	51,2	SM 9 (7,5)
50			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	48,7	SM 9 (10)
51			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,7	SM 3 (5)
52			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,7	SM 4 (5)
53			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,7	SM 2 (5)
54			TMPEO15TA (0,3)	1	0	40	53,7	SM 1 (5)

<sup>1</sup> monómero asociativo

<sup>2</sup> monómero semihidrófobo

Tabla 8A

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 2% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 3% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 5% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
21a	84	5.600	97,0	2,07	25.600	96,0	2,92	115.000	89,0	3,95
22a	79	1.320	98,9	0,38	5.150	98,2	0,60	15.300	96,9	0,68
23a	71	1.680	96,0	3,62	9.800	94,0	5,53	52.000	90,0	8,52
24a	78	2.740	97,0	2,00	8.700	93,0	1,77	15.000	93,0	2,28
25a	70	10.000	94,0	0,95	35.200	95,0	0,92	78.000	93,0	0,95
26a	72	1.800	99,0	0,52	5.500	98,0	0,59	14.000	97,0	0,68
27a	91	2.680	82,0	8,40	15.500	83,0	6,48	92.000	88,0	5,77
28a	73	10.600	94,0	3,04	38.000	94,0	2,32	104.000	88,0	3,04
29a	73	14.900	98,0	0,77	40.500	91,0	1,00	92.000	94,0	1,20
30a	79	840	97,0	1,88	5.850	96,0	1,84	30.000	93,0	3,57
31a	76	720	98	0,78	2.400	97	0,98	8.250	97	1,18
32a	75	540	97,0	0,77	1.900	96	0,91	7.050	94	1,28
33a	78	860	99,0	0,3	3.100	99,0	0,26	8.300	98,0	0,31
34a	77	10.400	97,0	0,53	32.700	96,0	0,54	104.000	95,0	0,59
35a	60	4.980	96,0	1,01	13.500	95	0,83	28.000	94	0,81
36a	77	8.250	98,0	0,33	27.900	97,0	0,38	93.000	96,0	0,56
37a	78	10.200	97,0	0,45	25.300	97,5	0,42	86.000	95	0,75
38a	84	5.400	97,5	0,48	20.900	96,5	0,67	68.000	95,5	0,6
39a	81	3.100	98,0	0,41	8.800	98	0,42	29.100	96	0,99

## ES 2 500 146 T3

Núm. Ej.	Tg	Viscosidad 2% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 3% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)	Viscosidad 5% (mPa·s)	Claridad (%T)	Turbidez (UNT)
40a	85	5.200	97,0	0,61	29.100	96	0,99	75.000	94	1,28
41a	61	6.700	93,0	1,63	17.000	93	1,74	49.000	90	1,93
42a	59	3.060	98,4	2,03	7.450	97,8	2,85	25.600	97,5	2,48
43a	60	2.200	98,3	1,09	5.300	98,9	1,23	14.400	96	1,77
44a	60	24.500	89,0	22,1	46.000	89,7	11,37	93.000	90	6,44
45a	60	11.800	88,5	5,01	24.500	90,1	2,81	50.500	90	2,9
46a	121	1200	n/a	83	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
47a	45	35.200	95,7	1,75	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
48a	64.5	3.020	98,7	0,1	3.020	98,7	0,11	n/a	n/a	n/a
49a	65.9	2.110	98	0,5	2.110	98	0,54	n/a	n/a	n/a
50a	33.3	2.110	96,1	1,3	2.110	96,1	1,28	n/a	n/a	n/a
51a	64.5	1.220	95	6,9	1.220	95	6,86	n/a	n/a	n/a
52a	66.0	1.530	95,6	6,3	1.530	95,6	6,3	n/a	n/a	n/a
53a	68.6	5.000	97,8	3,02	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
54a	68.3	9.550	99,5	3,0	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

Ejemplos 55 a 59

5 Se polimerizan polímeros de emulsión asociativos hinchables en ácido catiónicos a partir de los monómeros y macrómeros expuestos en la Tabla 9 de acuerdo con el siguiente procedimiento.

10 Se prepara una emulsión de monómero añadiendo (mezclando) los monómeros de la Tabla 9 en un reactor que contiene aproximadamente 340 partes en peso de agua, alrededor de 5,5 partes en peso de tensioactivo no iónico Emulsogen® EPN 407 y aproximadamente 0,3 partes en peso de tensioactivo aniónico laurilsulfato de sodio (30%).  
 15 La mezcla resultante se agita (aproximadamente 400 rpm) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 25°C en una atmósfera de nitrógeno hasta que se obtiene una emulsión. Se añade a continuación a la emulsión de monómeros una solución de aproximadamente 0,12 partes en peso de Bruggolite® FF6 (agente reductor) en aproximadamente 5,0 partes en peso de agua, con agitación de mezclado, para iniciar la reacción de polimerización. Después se añade a la emulsión de monómero una solución de aproximadamente 0,16 partes en peso de persulfato de sodio (agente oxidante) en aproximadamente 5,0 partes en peso de agua con agitación de mezclado para iniciar la reacción de polimerización. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 70°C durante aproximadamente 2,5 horas después de la adición del iniciador. Se añaden cantidades adicionales de iniciador aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 1,5 horas después del inicio de la reacción (aproximadamente 0,08 partes en peso de persulfato de sodio en aproximadamente 3,0 partes en peso de agua por cada cantidad adicional de iniciador añadido).

25 La emulsión de polímero resultante se enfría a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 44 a aproximadamente 46°C durante un período de aproximadamente 45 minutos y se añade a la mezcla de reacción una solución oxidante en dos porciones a intervalos de una hora a partir de entonces. Cada solución oxidante (redox) contiene aproximadamente 0,15 partes en peso de hidroperóxido de t-butilo (70%), aproximadamente 0,015 partes en peso de laurilsulfato de sodio (30%) y aproximadamente 0,15 partes en peso de agente reductor Bruggolite® FF6 en aproximadamente nueve partes en peso de agua. Las emulsiones de polímero se enfrían a la temperatura ambiente y se descargan del reactor.  
 30

Tabla 9

Núm. Ej.	Nivel TEGDMA	Nivel HEMA	Nivel CSEM25 <sup>1</sup>	Nivel RAL 307	Nivel DMAEMA	Nivel EA	Nivel SM 9
55	0,1	1,8	0	4	35	58,1	1
56	0,1	1,8	0	4	35	56,1	3
57	0,1	1,8	0	4	35	49,1	10
58	0,1	1,8	3	4	35	55,1	1
59	0,1	1,8	3	4	35	53,1	3

<sup>1</sup> monómero asociativo

5 Las propiedades de viscosidad y claridad de cada uno de los polímeros se miden a 2 por ciento de mucílagos sólidos neutralizados a pH 4 con una solución al 50 por ciento de ácido glicólico. Los resultados se presentan en la Tabla 9A.

Tabla 9A

Núm. Ej.	Viscosidad 2% (mPa·s)	Valor de Rendimiento (dinas/cm <sup>2</sup> )	Turbidez (UNT)
55a	11.100	1.280	7,73
56a	11.400	1.460	8,63
57a	9.050	1.330	9,99
58a	17.700	2.230	5,78
59a	16.000	1.890	4,85

Ejemplos 60 a 62

10 Las reacciones de polimerización por precipitación se llevan a cabo en hervidor de resina Pyrex<sup>®</sup> de dos litros con camisa de agua equipado con agitador mecánico, un termómetro y condensador de reflujo coronado con una entrada de nitrógeno conectada a un burbujeador para proporcionar una presión ligeramente positiva de nitrógeno durante toda la polimerización. La camisa de agua está conectada a una bomba de circulación de temperatura constante. El hervidor de resina se carga con una mezcla azeotrópica de acetato de etilo, ciclohexano, junto con los monómeros polimerizables de ácido acrílico, macrómero de silicona (SM 9a) y alilpentaeritritol a los niveles (partes en peso) mostrados en la Tabla 10. La mezcla se purga con nitrógeno durante 30 minutos mientras el reactor se calienta a 45°C. A 45°C, se retira el tubo de purgado mientras que se mantiene la purga de nitrógeno. Con agitación se añade a la mezcla peroxidicarbonato di-(2-etilhexilo) (en una cantidad de 0,275 a 0,98 gramos). La polimerización es evidente en cuestión de minutos ya que la solución se vuelve turbia con el polímero precipitado. Después de unas pocas horas, la mezcla forma una suspensión espesa. La polimerización es continua durante un total de 8 horas. La suspensión de polímero se transfiere a un matraz de un solo cuello y se elimina el disolvente mediante un evaporador rotatorio de 65°C a 102°C a 68,58 cm (27 pulgadas) de vacío. El producto polimérico seco obtenido es un polvo blanco fino. Cuando se dispersa en agua, el polímero se hidrata, y cuando se neutraliza con una base se convierte en una solución acuosa espesada.

Tabla 10

Núm. Ej.	Nivel AA	Nivel SM9a	Nivel APE	Sólidos Polímero (% en peso)
60	96,35	3	0,65	12
61	94,52	5	0,48	12
62	94,70	5	0,3	17

30 Los mucílagos de cada polímero se preparan mediante la neutralización de las muestras de 0,2, 0,5, y 1% en peso (sólidos poliméricos) de cada polímero en agua desionizada con una solución acuosa de NaOH al 18% a un pH de aproximadamente 7,5. Se miden los valores de viscosidad Brookfield y claridad de cada muestra y se refieren en la Tabla 10a. Se emplearon husillos de tamaño 5, 6 y 7 para las mediciones de viscosidad de los mucílagos al 0,2, 0,5, y 1 en peso, respectivamente.

35

# ES 2 500 146 T3

Tabla 10a

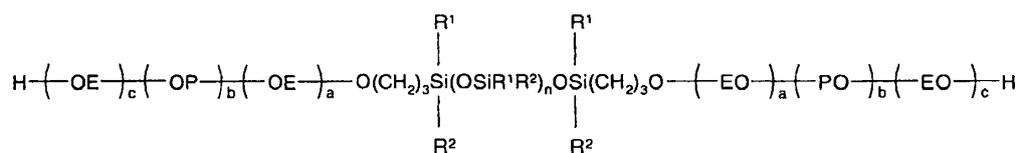
Núm. Ej.	Viscosidad mucílago al 0,2% (mPa·s)	Viscosidad mucílago al 0,5% (mPa·s)	Viscosidad mucílago al 1,0 % (mPa·s)	Claridad (mucílago al 0,5% en peso)
60	16000	29500	52200	90,2
61	10600	26000	45200	90,0
62	10540	24200	36500	88,2

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para elaborar un macrómero de dimeticona copoliol polimerizable por radicales libres que comprende:

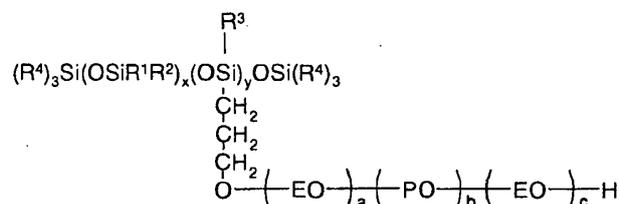
- a) mezclar anhídrido itacónico con una dimeticona copoliol para formar una mezcla de reacción;
- b) permitir que dicho anhídrido itacónico de dicha mezcla de reacción forme productos de isomerización del mismo; y
- c) hacer reaccionar dicha mezcla de reacción que contiene dichos productos de isomerización a una temperatura adecuada y permitir la esterificación de dichos productos de isomerización con dicha dimeticona copoliol.

2. Un procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha dimeticona copoliol contiene un grupo hidroxilo terminal y/o pendiente, preferiblemente en donde dicha dimeticona copoliol está representada por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenoilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, E representa un radical etileno divalente, P representa independientemente un radical propileno divalente, a, b, y c son independientemente de 0 a 100; y n es de 0 a 200, E tomado junto con el átomo de oxígeno al cual está unido representa un residuo de óxido de etileno (EO u OE) y P tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de propileno (PO u OP) en donde los residuos de EO/PO y OE/OP se pueden disponer en secuencias al azar, no al azar, o en bloques.

3. Un procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha dimeticona copoliol está representada por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> representan independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenoilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, R<sup>4</sup> representa independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alquenoilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, x es de 0 a 200, y es de 1 a 200, E representa un radical etileno divalente, P representa independientemente un radical propileno divalente, a, b, y c son independientemente de 0 a 100, E tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de etileno (EO u OE) y P tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de propileno (PO u OP) en donde los residuos de EO/PO y OE/OP se pueden disponer en secuencias al azar, no al azar, o en bloque.

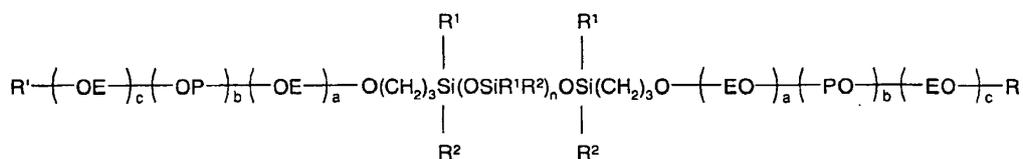
4. Un procedimiento de la reivindicación 1, en donde dichos productos de isomerización de anhídrido itacónico incluyen anhídrido citracónico.

5. Un procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura que oscila de 75°C a 90°C.

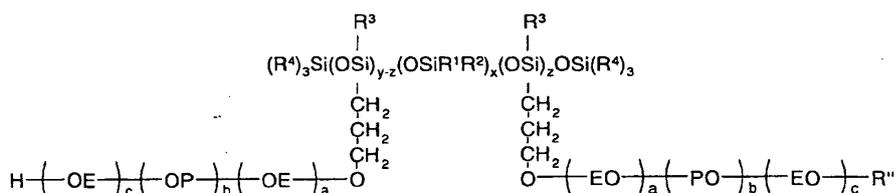
6. Un procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de reacción se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 90°C, preferiblemente en donde dicho catalizador de esterificación se selecciona entre ácido sulfúrico, estaño elemental, cinc elemental, titanio elemental, compuestos de titanato orgánico, compuestos de estaño orgánico, compuestos de zinc orgánico, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido estannoso, y acetatos de metales alcalinos.

7. Un polímero polimerizado a partir de una composición de monómero que comprende al menos uno de los macrómeros de dimeticona copoliol seleccionados entre las fórmulas III y IV:

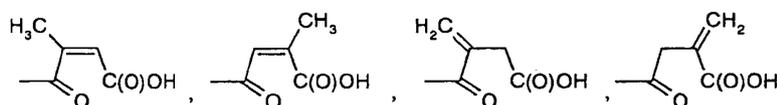
Fórmula III



Fórmula IV

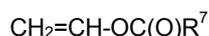
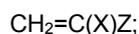


en donde en la fórmula III, R y R' representan independientemente hidrógeno y un residuo de anhídrido cíclico, sujeto a la condición de que R y R' no representen ambos hidrógeno al mismo tiempo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, E representa un radical etileno divalente, P representa independientemente un radical propileno divalente, a, b, y c son independientemente de 0 a 100; y n es de 0 a 200, E tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de etileno (EO u OE) y P tomado junto con el átomo de oxígeno al que está unido representa un residuo de óxido de propileno (PO u OP) en donde los residuos de EO/PO y OE/OP se pueden disponer en secuencias al azar, no al azar, o en bloques; en donde en la fórmula IV, R'' representa un residuo de anhídrido cíclico, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, E, P, a, b, y c se definen como antes, R<sup>3</sup> representa un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> sustituido con halo, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, R<sup>4</sup> representa un radical seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, y alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, x es de 0 a 200, y es de 1 a 200, z < y; y en donde dicho residuo de anhídrido cíclico de las fórmulas III y IV está representado por las fórmulas:



8. Un polímero de la reivindicación 7, en donde dicha composición de monómero comprende adicionalmente uno o más monómeros seleccionados entre:

a) al menos un monómero de vinilo no iónico, preferiblemente en donde dicho monómero de vinilo no iónico se selecciona entre al menos un monómero representado por las fórmulas:

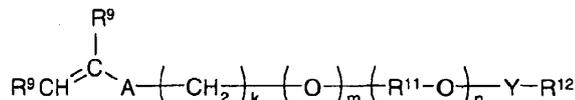


en donde, X es H o metilo; y Z es -C(O)OR<sup>8</sup>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHR<sup>8</sup>, -C(O)N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>8</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OR<sup>8</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>(R<sup>8</sup>)(R<sup>8</sup>)(R<sup>8</sup>), -CN, -NHC(O)CH<sub>3</sub>, -NHC(O)H, N-(2-pirrolidinilo), N-caprolactamilo, -C(O)NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N-etilenurea, -Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>, -C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>, -C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>; x es un número entero que oscila de 1 a 6; R<sup>7</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> lineal y ramificado; R<sup>8</sup> representa independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> lineal y ramificado, alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con hidróxido, y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con halógeno;

b) al menos un monómero de vinilo ácido, preferiblemente en donde dicho monómero de vinilo ácido contiene al menos un grupo ácido seleccionado entre un grupo ácido carboxílico y sales de los mismos, un grupo ácido sulfónico y sales de los mismos, y un grupo ácido fosfónico y sales de los mismos;

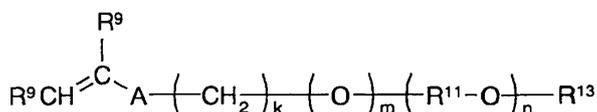
c) al menos un monómero de vinilo catiónico, preferiblemente en donde dicho monómero de vinilo catiónico se selecciona entre un (met)acrilato de monoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, un (met)acrilato de dialquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, una monoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>)(met)acrilamida, una dialquil(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)aminoalquil(C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>)(met)acrilamida, una (met)acrilamida heterocíclica que contiene nitrógeno, un (met)acrilato heterocíclico que contiene nitrógeno; y sales de los mismos; y mezclas de los mismos;

d) al menos un monómero de vinilo asociativo, preferiblemente en donde dicho monómero de vinilo asociativo se selecciona entre al menos un monómero representado por la fórmula:



5 en donde, cada  $\text{R}^9$  es independientemente H, alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ; o  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{10}$ ;  $\text{R}^{10}$  es alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es arilo divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero en el intervalo de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(\text{R}^{11}-\text{O})_n$  representa un radical polioxialquileno de unidades de oxialquileno  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , en donde  $\text{R}^{11}$  es  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250; Y es  $-\text{R}^{11}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{11}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{R}^{11}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ; y  $\text{R}^{12}$  es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  lineal, alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  ramificado, alquilo carbocíclico  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$ , fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{40}$ , alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{40}$  sustituido con arilo, y éster complejo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{80}$ ; en donde  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  incluyen opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre hidroxilo, alcoxilo, y halógeno;

e) al menos un monómero de vinilo semihidrófobo, preferiblemente en donde dicho monómero de vinilo semihidrófobo se selecciona entre al menos un monómero representado por la fórmula:



20  
25  
30 D-A- $\left(\text{CH}_2\right)_k-\left(\text{O}\right)_m-\left(\text{R}^{11}-\text{O}\right)_n-\text{R}^{13}$   
en donde  $\text{R}^9$  es independientemente H, alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{10}$ ;  $\text{R}^{10}$  es alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ; A es  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ; Ar es arilo divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero en el intervalo de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  $(\text{R}^{11}-\text{O})_n$  representa un radical polioxialquileno de unidades de oxialquileno  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ , en donde  $\text{R}^{11}$  es  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250; Y es  $-\text{R}^{11}\text{O}-$ ,  $-\text{R}^{11}\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ,  $-\text{R}^{11}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ , o  $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ; en donde  $\text{R}^{11}$  incluye opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre hidroxilo, alcoxilo, y halógeno; D es alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  insaturado, o alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$  insaturado sustituido con carboxi; y  $\text{R}^{13}$  es H o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ; f) al menos un monómero de entrecruzamiento; y mezclas de los mismos.

35 9. Un polímero de la reivindicación 8, en donde dicho monómero de vinilo ácido se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, monoésteres de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$  de ácido maleico, fumárico, itacónico o aconítico, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, ácido vinilsulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estirensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido 3-acrilamidopropilfosfónico; y sales de los mismos; y mezclas de los mismos.

40 10. Un polímero de la reivindicación 8, en donde dicho monómero de vinilo catiónico se selecciona entre (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, (met)acrilato de 4-(N,N-dimetilamino)butilo, (met)acrilato de (N,N-dimetilamino)-t-butilo, (met)acrilato de 2-terc-butilaminoetilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)neopentilo, (met)acrilato de 4-(N,N-dietilamino)butilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dipropilamino)etilo, (met)acrilato de 3-N,N-(dipropilamino)propilo, (met)acrilato de 4-(N,N-dipropilamino)butilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, N'-(2-N,N-dimetilamino)etil(met)acrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)propil(met)acrilamida, N'-3-(N,N-dimetilamino)propil(met)acrilamida, N-(2-piridil)acrilamida, N-2-imidazolil(met)acrilamida, N-(4-morfolinil)(met)acrilamida, N-(4-morfolinil)acrilamida, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinil-2-metilimidazol, N-vinilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, y N-viniloxazolidona; y sales de los mismos; y mezclas de los mismos.

55 11. Un polímero de la reivindicación 8, en donde dicho monómero de vinilo catiónico se selecciona entre cloruro de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo cuaternarizado con alquil( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ )sulfato, N,N-dimetilaminoetil (met)acrilato cuaternarizado con cloruro de metilo, vinilimidazol cuaternarizado, metacrilato de betaína, y N-óxido de metacrililo.

- 5 12. Un polímero de la reivindicación 8, en donde dicho monómero de vinilo asociativo se selecciona entre metacrilato de cetilo polietoxilado, (met)acrilato de cetearilo polietoxilado, (met)acrilato de estearilo polietoxilado, (met)acrilato de araquidilo polietoxilado, (met)acrilato de behenilo polietoxilado, (met)acrilato de laurilo polietoxilado, (met)acrilato de cerotilo polietoxilado, (met)acrilato de montanilo polietoxilado, (met)acrilato de melisilo polietoxilado, (met)acrilato de lacerilo polietoxilado, (met)acrilato de triestirilfenol polietoxilado, metacrilato de aceite de ricino hidrogenado polietoxilado, (met)acrilato de canola polietoxilado, y (met)acrilato de colesterol polietoxilado, en donde la porción polietoxilada del monómero contiene de 5 a 100 unidades repetitivas de óxido de etileno.
- 10 13. Un polímero de la reivindicación 8, en donde dicho monómero de vinilo semihidrófobo está representado por al menos un monómero de las fórmulas:
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$$
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e\text{H}$$
- 15 en donde a es un número entero de 2, 3, o 4; b es un número entero en el intervalo de 1 a 10; c es un número entero en el intervalo de 5 a 50; d es un número entero en el intervalo de 1 a 10; y e es un número entero en el intervalo de 5 a 50.
- 20 14. Un polímero de la reivindicación 7, en donde dicha composición de monómero comprende de 0 a 5 por ciento en peso (basándose en el peso de monómeros totales) de un monómero de entrecruzamiento.
- 25 15. Un polímero de la reivindicación 7, en donde dicha composición de monómero comprende al menos 0,01 por ciento en peso basándose en el peso de monómero total de un agente de transferencia de cadena.
- 30 16. Un producto de cuidado personal, un producto de cuidado de la salud, un producto de cuidado doméstico, un producto de cuidado institucional e industrial que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15.
- 35 17. El uso del polímero de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 como espesante, emulsionante, estabilizante, agente de suspensión, formador de película, acondicionador, humectante, coadyuvante de dispersión, modificador de la superficie, potenciador del brillo, portador para potenciar la eficacia, el depósito o la liberación de ingredientes químicamente activos y materiales cosméticos, vehículo para mejorar las propiedades estéticas de una formulación en la que está incluidos, agente antiestático, biocida, agente antimicrobiano o conservante.