

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 252**

51 Int. Cl.:

**C08F 226/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2010 E 10721442 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2430059**

54 Título: **Polimerizados precipitados**

30 Prioridad:

**15.05.2009 EP 09160344**

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

**08.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NGUYEN KIM, SON;  
FAST, INA y  
WERNER, ROLF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 526 252 T3**

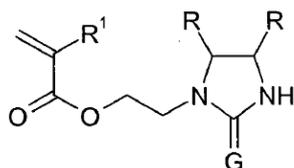
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Polimerizados precipitados

Descripción

- 5 La presente invención se refiere a polimerizados precipitados, que contienen copolimerizados de 80 a 99,9 % en peso de por lo menos un monómero a) no iónico soluble en agua y 0,1 a 20 % en peso un monómero b) que porta grupos urea o amido. Además, la invención se refiere a la aplicación de estos polimerizados como agentes modificadores de reología en particular a la mezcla acuosas y como fijador que modifica la reología en cosméticos para el cabello. Además la invención se refiere a mezclas acuosas que contienen estos polimerizados.
- 10 Un objetivo de la presente invención es el suministro de productos, en particular productos cosméticos, con un perfil complejo de propiedades empleando una cantidad tan baja como sea posible del respectivo principio activo y/o un número tan baja o como sea posible de diferentes principios activos. En el ámbito de los cosméticos para el cabello existe una necesidad por polímeros, que hagan posible tanto un ajuste de las propiedades reológicas de las preparaciones como también que posean un efecto fijador por la aplicación sobre el cabello. Otro objetivo de la presente invención es poner a disposición polímeros con un contenido tan alto como sea posible de copolimerizados de N-vinilpirrolidona, buenas propiedades de fijación por la aplicación en el cabello y baja adherencia, que además se dejen producir y manipular nuevamente de manera ventajosa. Frecuentemente los polímeros son expuestos en su producción o bien en la subsiguiente manipulación a elevadas cargas mecánicas. En numerosos polímeros que son empleados en los campos de aplicación previamente mencionados, tales cargas conducen frecuentemente a tamaño de partícula muy pequeños, que condicionan entonces una indeseable formación de polvo.
- 15 Las EP-A 328725 y EP-A 814101 describen la producción de espesantes a base de ácido acrílico, mediante la polimerización por precipitación.
- 20 La US 5130388 describe la producción de copolímeros de ácido acrílico-acrilamida mediante precipitación de polímeros.
- 25 La WO 2006/114404 describe un método para la producción de polímeros precipitados mediante polimerización por atomización de una solución de monómero que contiene al menos un monómero a) etilénicamente insaturado, al menos un solvente b), dado el caso al menos un agente entrelazador c) y dado el caso al menos un iniciador d) donde el monómero a) es soluble en el solvente b) y el polímero obtenido mediante polimerización de a) no es soluble en el solvente b).
- 30 La WO 2007/010035 describe el empleo de copolímeros anfolíticos como agentes espesantes para preparaciones cosméticas, donde los copolímeros son producidos mediante polimerización por precipitación.
- La WO 2003/092640 describe copolímeros a base de vinilpirrolidona y metacrilamida, que son obtenidos mediante polimerización en solución.
- 35 La WO 2005/123014 describe copolímeros a base de vinilpirrolidona, vinilimidazol y metacrilamida, que son obtenidos mediante polimerización por radicales libres en solución.
- La US 5015708 describe un método para la producción de un terpolímero a partir de (i) una vinillactama, (ii) un monómero que contiene grupos ácido y (iii) un monómero hidrófobo, donde puede tratarse entre otros de un compuesto de silicona etilénicamente insaturado, mediante polimerización por precipitación así como la producción de polvos a partir de estos polímeros.
- 40 La WO 04/058837 describe copolímeros anfolíticos, que son obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de
- a) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico,
- b) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico,
- c) por lo menos un compuesto insaturado que contiene grupos amido así como dado el caso otro comonómero.
- 45 La EP 1000610 A1 (BASF) describe polimerizados en solución consistentes en a) 0,05 a 90 % en peso de monómeros de la fórmula



donde R<sup>1</sup> significa H o CH<sub>3</sub>, G significa O o NH y R significa H o radicales orgánicos del mismo tipo o de diferente tipo, que pueden estar unidos mutuamente, y b) 99,95 a 10 % en peso de vinilcaprolactama y/o vinilpirrolidona.

5 La presente invención basó el objetivo en poner a disposición nuevos polímeros, que sean adecuados para la modificación de las propiedades reológicas de las mezclas cosméticas y como formadores de películas y que posean simultáneamente efecto fijador por la aplicación sobre el cabello. En particular, estos polímeros deberían producirse y manipularse esencialmente sin desarrollo de polvo.

Los preparados en forma de gel para los cosméticos deberían combinar en sí tantas de las siguientes propiedades como fuera posible:

- 10 - los geles obtenidos deberían ser tan claros como fuera posible,
- los geles obtenidos deberían dejarse distribuir fácilmente en el cabello y otorgar a este buena permanencia, la cual se alcanzara de manera particularmente buena mediante geles con propiedades tixotrópicas,
- los geles obtenidos deberían estar provistos de propiedades de formación de película y de este modo contribuir a la fijación del cabello,
- 15 - los geles obtenidos deberían estar provistos de propiedades de acondicionamiento y deberían mejorar las propiedades sensoriales del cabello, por ejemplo impartirle maleabilidad y brillo y después de secado no deberían ser adherentes o serlo muy poco,
- el cabello tratado con los geles obtenidos debería exhibir una buena capacidad para ser peinado en húmedo (con ello debería darse fácilmente forma con el peine al cabello recientemente tratado, para darle la forma deseada al peinado),
- 20 - los polímeros empleados para la formación del gel deberían permitir, que pudieran formularse geles preferiblemente en todos los rangos cosméticamente aceptables de pH, especialmente en el rango de pH de aproximadamente 5 a 9,
- los polímeros empleados para la producción de gel deberían permitir la formulación de geles cuyas propiedades fueran modificables por el valor de pH,
- 25 - los polímeros empleados para la producción del gel deberían poder ser formulados con espesantes comunes en el mercado.

De modo sorprendente se encontró que esos objetivos son logrados mediante polimerizados obtenibles mediante polimerización por precipitación, según la reivindicación 1.

30 A continuación los polimerizados acordes con la invención, que son obtenibles mediante polimerización por precipitación, son denominados también como "polimerizados precipitados". En lo que sigue, los conceptos "polimerizado" y "polímeros" son sinónimos.

35 Sin limitarse a la descripción de la fórmula (I), en el marco de la presente invención, la expresión alquilo incluye grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Son grupos alquilo de cadena corta adecuados por ejemplo grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> rectos o ramificados, preferiblemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de modo particular preferiblemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Entre ellos se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metil-butilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 40 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo.

Sin limitarse a la descripción de la fórmula (I), en el marco de esta invención la expresión grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> o bien grupos alquenilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> incluye en general grupos alquilo o bien alquenilo de cadena recta y ramificados.

5 Preferiblemente, en ello son predominantemente radicales alquilo, como están presentes también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos así como oxoalcoholes, los cuales pueden ser dado el caso adicionalmente insaturados una vez, dos veces o varias veces. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-hexil(eno), n-heptil(eno), n-octil(eno), n-nonil(eno), n-decil(eno), n-undecil(eno), n-dodecil(eno), n-tridecil(eno), n-tetradecil(eno), n-pentadecil(eno), n-hexadecil(eno), n-heptadecil(eno), n-octadecil(eno), n-nonadecil(eno), araquinil(eno), behenil(eno), lignoceril(eno), melisinil(eno). Preferiblemente son también radicales alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> ramificados como por ejemplo 2-etil-Hexilo.

Sin limitarse a la descripción de la fórmula (I), en el marco de esta invención la expresión cicloalquilo incluye preferiblemente cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o cicloctilo.

10 Sin limitarse a la descripción de la fórmula (I), en el marco de esta invención la expresión arilo incluye en general arilo sustituido y no sustituido y representa preferiblemente fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantrenilo, naftaceno y en particular fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.

15 En el marco de la presente invención, se entiende por monómeros solubles en agua o bien polímeros solubles en agua, aquellos monómeros o bien polímeros, que a 20°C se disuelven en agua en al menos 1 gramo por litro (g/l), preferiblemente en al menos 10 g/l, de modo que resulta una solución clara para el ojo humano.

20 En el marco de esta invención, se entiende por monómeros que pueden dispersarse en agua o bien polímeros que pueden dispersarse en agua en general aquellos monómeros o bien polímeros que por aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo mediante agitación, se desintegran en partículas que pueden dispersarse en agua. Los monómeros hidrófilos son preferiblemente solubles en agua o por lo menos pueden dispersarse en agua. Los polimerizados precipitados acordes con la invención son en general solubles en agua o pueden dispersarse en agua, preferiblemente ellos son solubles en agua.

25 Los monómeros a) son N-vinillactamas y sus derivados, que pueden exhibir por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo. Entre ellos se cuentan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama.

De modo particularmente preferido como monómeros a) se emplean N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

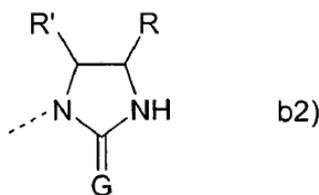
30 Los polimerizados precipitados acordes con la invención contienen copolimerizados preferiblemente por lo menos 92 % en peso, más preferiblemente por lo menos 94 % en peso y preferiblemente como máximo 98, más preferiblemente máximo 96 % en peso de monómero a).

Monómero b)

De acuerdo con la invención el monómero b) es elegido de entre

b1) metacrilamida,

b2) compuestos que pueden polimerizar por radicales libres, que contienen un elemento estructural de la fórmula b2)



35 donde R y R' representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, donde R y R' pueden estar también enlazados de manera covalente, y G representa O o NH,

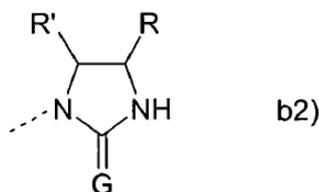
b3) un compuesto polihidroxilado que porta por lo menos un grupo alilamino y

40 b4) sus mezclas.

Una forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención, los cuales como monómero b) contienen copolimerizada metacrilamida b1).

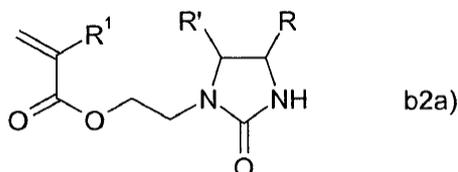
Otra forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención, los cuales como monómero b) b2) contienen copolimerizado por lo menos un compuesto que puede polimerizar por radicales libres, que contiene un elemento estructural de la fórmula b2)

5



donde R y R' son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, aril o hetarilo, donde R y R' pueden estar enlazados también de modo covalente, y G representa O o NH. En la EP 1000610 A1 (BASF) se describen monómeros adecuados b), en particular en el párrafo [0011], de lo cual se hace aquí referencia. De modo particular como monómero b2) se prefiere el compuesto de la siguiente fórmula b2a)

10



donde R, R' y H son como se definió arriba y R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo.

En una forma preferida de operar de la invención, el monómero b2) es 2-etil-(2-oxoimidazolidin-1-il)metacrilato, por consiguiente R y R' es hidrógeno y R<sup>1</sup> es metilo. En el marco de esta invención, el 2-etil-(2-oxoimidazolidin-1-il)metacrilato es denominado también como "ureidometacrilato" o de manera abreviada "UMA".

15

Una forma preferida de operar de la invención son los polimerizados precipitados, que contienen copolimerizado de 0,1 a 5, preferiblemente de 0,5 a 3 % en peso de ureidometacrilato.

El ureidometacrilato es empleado preferiblemente como mezcla con metilmetacrilato, donde tales mezclas contienen preferiblemente en el rango de 20 a 60, preferiblemente de 25 a 50 % en peso de UMA. Tales mezclas son obtenibles comercialmente por ejemplo como Norsocril® (Arkema), Plex®6844-O (Röhm) o 25% UMA en metilmetacrilato MMA (BASF).

20

Otra forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención, los cuales como monómero b3) contienen copolimerizado un compuesto polihidroxilado que porta por lo menos un grupo alilamino.

En el marco de la presente invención, se entiende por un grupo alilamino preferiblemente la unidad estructural -NR<sup>5</sup>-CH=CH<sub>2</sub>, donde R<sup>5</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de modo particular preferiblemente hidrógeno.

25

Los compuestos polihidroxilados preferidos mencionados previamente son compuestos que contienen al menos tres grupos OH del grupo consistente en poliglicerina, ácidos carboxílicos de azúcar, alquiloglucósidos, mono- y oligosacáridos, los cuales contienen hasta 4 unidades de monosacárido, alcoholes de azúcar y productos de oxidación de los mencionados oligosacáridos, aminosorbitol, aminodisorbitol, glucosamina, N-acetilglucosamina, trietanolamina y trishidroxietilmelamina, donde estos compuestos exhiben en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

30

Son poliglicerinas preferidas aquellas que contienen de 3 a 10 unidades de glicerina. Tales compuestos surgen por ejemplo por la condensación de glicerina en presencia de bases o ácidos. En el sentido de la presente invención debería entenderse por poliglicerina también los oligómeros como triglicerina, tetraglicerina, pentaglicerina y hexaglicerina así como polímeros que exhiben hasta 10 unidades de glicerina en la molécula, donde todos estos compuestos exhiben en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

35

Como ácidos carboxílicos de azúcar entran en consideración preferiblemente los productos de oxidación de azúcares con 4 a 7 átomos de carbono, por ejemplo ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido glucárico, ácido galactárico, ácido glucurónico o ácido manónico así como las correspondientes lactonas, por ejemplo gluconolactona y glucoheptonolactona, donde estos compuestos exhiben en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

- 5 Otros compuestos polihidroxilados adecuados son alquilglucósidos y alquilpoliglucósidos, alquilmaltósidos y alquilmaltotriósididos que portan en cada caso por lo menos un grupo alilamino. Los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, preferiblemente un grupo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo. Además los grupos alquilo pueden ser sustituidos, por ejemplo portar un grupo hidroxilo. Son compuestos adecuados de este tipo por ejemplo hidroxietilglucósidos e hidroxipropilglucósidos así como los correspondientes poliglucósidos. Los poliglucósidos contienen en promedio 1,1 a 10, preferiblemente 1,3 a 3 unidades de glucósido.

- 10 Son oligosacáridos adecuados que portan por lo menos un grupo alilamino, que contienen hasta 4 unidades de monosacárido, por ejemplo por lo menos maltosa, maltotriosa, maltotetraosa, sacarosa, lactosa, leucrosa, isomaltulosa, quitobiosa, quitotriosa, quitotetraosa que portan por lo menos un grupo alilamino y los derivados obtenibles de ellos mediante escisión de los grupos acetilo. Como unidades de monosacárido de los oligosacáridos entran en consideración todos los monosacáridos comunes, en particular unidades derivadas de glucosa, galactosa, fructosa y manosa.

Los alcoholes de azúcares de oligosacáridos que contienen hasta 4 unidades de monosacáridos, son obtenibles mediante reacción de los oligosacáridos arriba mencionados. A los productos de oxidación de los oligosacáridos mencionados pertenecen por ejemplo ácidos tricarboxílicos de sacarosa y ácido lactobiónico.

- 20 Otros compuestos polihidroxilados adecuados que portan por lo menos un grupo alilamino son además monosacáridos que portan por lo menos un grupo alilamino como por ejemplo glucosa, galactosa, manosa, y fructosa, los cuales exhiben en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

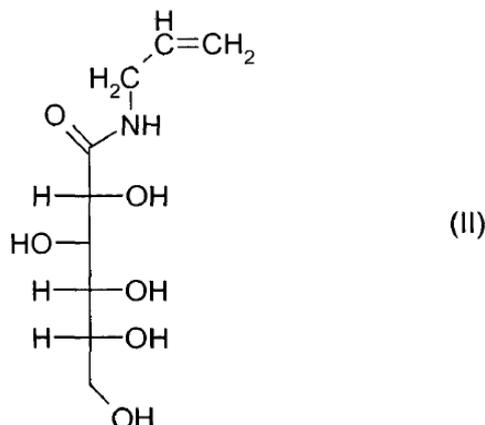
- 25 Otros compuestos polihidroxilados adecuados que portan por lo menos un grupo alilamino son aminosorbitol, aminodisorbitol, glucosamina, N-acetilglucosamina, trietanolamina y trishidroxietilmelamina, que portan en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

Compuestos polihidroxilados adecuados preferidos que portan por lo menos un grupo alilamino son poliglicerinas con 3 a 10 unidades de glicerina, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, maltosa e hidroxietilglucósido, que portan en cada caso por lo menos un grupo alilamino.

- 30 Compuestos polihidroxilados preferidos que portan por lo menos un grupo alilamino, como monómeros b) son las alilamidias de ácidos carboxílicos de azúcar.

- 35 Compuestos polihidroxilados particularmente preferidos como monómero b) que portan por lo menos un grupo alilamino son las alilamidias de ácidos carboxílicos de azúcar, donde el ácido carboxílico de azúcar es elegido de entre el grupo consistente en los productos de oxidación de azúcares con 4 a 7 átomos de carbono. Tales ácidos carboxílicos de azúcar son por ejemplo ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido glucárico, ácido galactárico, ácido glucurónico o ácido manónico.

El compuesto polihidroxilado particularmente preferido que porta grupos alilamino, como monómero b), es la alil-D.gluconamida de la fórmula II



Otra forma de operar de la invención son por consiguiente polimerizados precipitados acordes con la invención, que como monómero b) contienen copolimerizada alil-D-gluconamida.

#### Otros monómeros

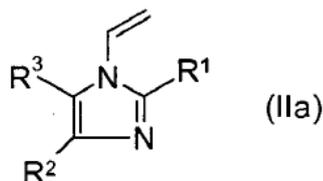
5 Los polimerizados precipitados acordes con la invención pueden contener copolimerizados de 0 % en peso a 19,9 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso de otros monómeros c), que son diferentes de a) y b). Es esencial que la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados en los polimerizados precipitados acordes con la invención sea de 100 % en peso.

#### c1) Monómeros aniónicos o anionógenos

10 Otros monómeros c) preferidos son compuestos c1) con un doble enlace  $\alpha$ ,  $\beta$  etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula. En el estado no cargado, los monómeros que contienen grupos ácido son denominados como anionógenos y en el estado cargado son denominados como aniónicos. Una forma de operar de la invención son por consiguiente los polimerizados precipitados acordes con la invención, que contienen copolimerizado por lo menos 0 % en peso a 19,9 % en peso de un monómero c1), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso. Preferiblemente  
 15 otros monómeros c) son compuestos con un doble enlace  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula. Los monómeros que contienen grupos ácido son denominados en el estado no cargado como anionógenos y el estado cargado como aniónicos. Los compuestos c1) preferidos son compuestos que son elegidos de entre ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y mezclas de ellos. Entre ellos se cuentan ácidos mono y  
 20 dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 25, preferiblemente 3 a 6 átomos de C, que también pueden ser empleados en forma de su sal o anhídrido. Son ejemplos de ellos ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fumárico. Entre los compuestos c1) se cuentan además los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferiblemente 4 a 6 átomos  
 25 de C, por ejemplo de ácido maleico como monometilester de ácido maleico. Entre los compuestos c1) se cuentan también ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Entre los compuestos c1) se cuentan también las sales de los ácidos previamente mencionados, en particular las sales de sodio, potasio y amonio así como las sales con aminas. Estos monómeros c1) pueden ser empleados también como tales o como mezclas. Los monómeros c1) preferidos son elegidos de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico,  $\alpha$ -ácido  
 30 cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilfosfónico y mezclas de ellos. Los monómeros c1) particularmente preferidos son elegidos de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. En una forma de operar de la invención, los polimerizados acordes con la invención contienen copolimerizado de 1 a 15 % en peso, más preferiblemente de 2 a 10 % en peso de ácido acrílico.

#### 40 c2) Vinilimidazoles

Una forma de operar de la invención son polimerizados precipitados acordes con la invención, que contienen copolimerizado de 0 % en peso a 19,9 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso de por lo menos un monómero c2), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso. Los monómeros c2) preferidos son monómeros de la fórmula general IIa



45

donde  $R^1$  a  $R^3$  son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o fenilo.

De la siguiente tabla 1 se toman ejemplos de monómeros c2):

Tabla 1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Fen	H	H
H	Fen	H
H	H	Fen
Fen	Me	H
Fen	H	Me
Me	Fen	H
H	Fen	Me
H	Me	Fen
Me	H	Fen

5 Son monómeros c2) particularmente preferidos 1-vinilimidazol (N-vinilimidazol) y mezclas que contienen N-vinilimidazol. Una forma de operar de la invención son polimerizados acordes con la invención que contienen copolimerizado de 2 a 15, preferiblemente de 5 a 10 % en peso de 1-vinilimidazol, donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

c3) ésteres del ácido (met)acrílico sustituidos en el nitrógeno con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>

10 Otros monómeros c) preferidos son los ésteres del ácido (met)acrílico c3) sustituidos en el nitrógeno una o dos veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> con aminoalcoholes (monómeros c3). De modo particular son preferidos los monómeros c3) elegidos de entre el grupo consistente en N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(n-butil)aminoetil(met)acrilato, N-(tert.-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato. Como monómero c3) es particularmente preferido N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA). Una forma de operar de la

15 invención son por consiguiente polimerizados precipitados acordes con la invención que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c3).

Otra forma de operar de la invención son polímeros acordes con la invención que contienen copolimerizado de 2 a 15, preferiblemente de 5 a 10 % en peso de DMAEMA, donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

20 c4) Amidas del ácido (met)acrílico sustituidas en el nitrógeno con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>

Otros monómeros c) preferidos c4) son amidas del ácido (met)acrílico con diaminas (c4) sustituidas en el nitrógeno una o dos veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>. De modo particular preferiblemente los monómeros c4) son elegidos de entre el grupo consistente en N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino) propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)- butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, N-[8-(dimetilamino)octil]metacrilamida, N-[12-dimetilamino)dodecil] metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida y N-[3-dietilamino)propil]acrilamida. Un monómero c4) particularmente preferido es la N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida (DMAPMAM). Una forma de operar de la invención son también los polimerizados precipitados acordes con la invención que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c4). En otra forma de operar de la invención son polímeros acordes con la invención los que contienen copolimerizado de 2 a 15, preferiblemente de 5 a 10 % en peso DMAPMAM, donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

c5) N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas

Otros monómeros c) preferidos son N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas c5) y sus sales ácidas de adición y productos de transformación en cuaternarias (monómeros c5)). En ello, alquilo representa preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>. Son monómeros c5) preferidos N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, como por ejemplo los cloruros y bromuros. Entre los monómeros c5) preferidos se cuentan en particular N,N-dialil-N-metilamina así como su derivado con grupo metilo, cloruro de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio (DADMAC). Por consiguiente una forma de operación de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención, que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c5), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso. Otra forma de operar de la invención son los polímeros acordes con la invención que contienen copolimerizado de 2 a 15, preferiblemente de 5 a 10 % en peso de DADMAC, donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Los monómeros de los grupos c2) a c5) como por ejemplo VI, DMAPMAM, DMAEMA o dialil-N-metilamina son denominados comúnmente en el estado no cargado como cationógenos y en el estado cargado como catiónicos. En el marco de esta invención se emplea parcialmente en lugar del concepto "cationógeno" también el concepto "catiónico".

c6) y compuestos de N-vinilamida de cadena abierta

Otros monómeros c) preferidos son por ejemplo compuestos de N-vinilamida de cadena abierta c6) como por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, vinil-N-metilpropionamida, N-vinil-butiramida y mezclas de ellos. Una forma de operar de la invención son por consiguiente polimerizados precipitados acordes con la invención, que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c6), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

c7) ésteres y amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados

Son monómeros c) preferidos también ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados c7) con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, preferiblemente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>. Además son monómeros c7) preferidos las amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con mono- y dialquilaminas, que exhiben 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 22 átomos de carbono por radical alquilo. Preferiblemente los monómeros c7) son compuestos de la fórmula general III



donde

R<sup>14</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>,

R<sup>15</sup> representa un radical alquilo de cadena recta o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, y

Y representa O o NR<sup>16</sup>, donde R<sup>16</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>.

Preferiblemente, en la fórmula III, R<sup>14</sup> representa hidrógeno, metilo o etilo. Preferiblemente Y representa O o NH. Son radicales R<sup>15</sup> adecuados los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> previamente mencionados. En particular R<sup>5</sup> representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, etilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, undecilo, laurilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, margarínilo, estearilo, palmitoleilo, oleilo o linolilo.

5

En particular el monómero c7) es elegido de entre metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, tert.-butil(met)acrilato, tert.-butiletacrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitoleil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, tert.-butil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilamida, n-decil(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilamida, tridecil(met)acrilamida, miristil(met)acrilamida, pentadecil(met)acrilamida, palmitil(met)acrilamida, heptadecil(met)acrilamida, nonadecil(met)acrilamida, araquinil(met)acrilamida, behenil(met)acrilamida, lignocerenil(met)acrilamida, cerotinil(met)acrilamida, melisinil(met)acrilamida, palmitoleil(met)acrilamida, oleil(met)acrilamida, linolil(met)acrilamida, linolenil(met)acrilamida, estearil(met)acrilamida, lauril(met)acrilamid y mezclas de ellos.

10

15

Otra forma de operar de la invención son los polímeros acordes con la invención que contienen copolimerizado de 1 a 15 % en peso de metilmetacrilato, donde la suma de todos los monómero copolimerizados es de 100 % en peso.

20

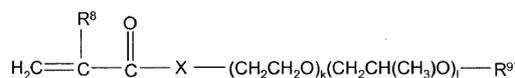
Otros monómeros c7) adecuados son ésteres de ácido (met)acrílico sustituidos con hidroxilo y amidas de ácido metacrílico sustituidas con hidroxilo, por consiguiente compuestos de la fórmula III, donde R<sup>15</sup> representa un radical alquilo de cadena recta o ramificada C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con hidroxilo. Entre los ésteres de ácido (met)acrílico c7) sustituidos con hidroxilo adecuados se cuentan por ejemplo 2-hidroxi-etilacrilato, 2-hidroxi-etilmetacrilato, 2-hidroxi-etiletacrilato, 2-hidroxi-propilacrilato, 2-hidroxi-propilmetacrilato, 3-hidroxi-propilacrilato, 3-hidroxi-propilmetacrilato, 3-hidroxi-butilacrilato, 3-hidroxi-butilmetacrilato, 4-hidroxi-butilacrilato, 4-hidroxi-butilmetacrilato, 6-hidroxi-hexilacrilato, 6-hidroxi-hexilmetacrilato, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilato y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilato. Entre las amidas de ácido (met)acrílico c7) sustituidas con hidroxilo adecuadas se cuentan por ejemplo 2-hidroxi-etilacrilamida, 2-hidroxi-etilmetacrilamida, 2-hidroxi-etiletacrilamida, 2-hidroxi-propilacrilamida, 2-hidroxi-propilmetacrilamida, 3-hidroxi-propilacrilamida, 3-hidroxi-propilmetacrilamida, 3-hidroxi-butilacrilamida, 3-hidroxi-butilmetacrilamida, 4-hidroxi-butilacrilamida, 4-hidroxi-butilmetacrilamida, 6-hidroxi-hexilacrilamida, 6-hidroxi-hexilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilamida y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilamida. Una forma de operar de la invención son por consiguiente los polimerizados precipitados acordes con la invención que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c7), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

25

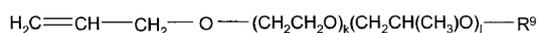
30

35 Compuestos c8)

Una forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención que contienen copolimerizado por lo menos un monómero c8). Los compuestos c8) son elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales c8-1) y c8-2)



c8-1)



c8-2)

40 donde

la secuencia de unidades de óxido de alquilo es cualquiera,

k y l representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 1000, donde la suma de k y l es al menos 5,

R<sup>8</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metilo,

R<sup>9</sup> representa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> o alqueno C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, y

X representa O o un grupo de la fórmula NR<sup>10</sup>, donde R<sup>10</sup> representa H, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

5 En las fórmulas c8-1) y c8-2), k representa preferiblemente un número entero de 1 a 500, en particular 3 a 250. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 100.

Preferiblemente R<sup>8</sup> en la fórmula c8-1) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa hidrógeno, metilo o etilo.

10 Preferiblemente R<sup>9</sup> en las fórmulas c8-1) y c8-2) representa n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, araquino, behenilo, lignocerenilo, cerotino, melisino, palmitoleilo, oleilo, linolilo, linolenilo, estearilo, laurilo.

Preferiblemente X en la fórmula c8-1) representa O o NH.

15 Los acrilatos de poliéter de la fórmula c8-1) adecuados son por ejemplo los productos de policondensación de los previamente mencionados ácidos mono y/o dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados y sus cloruros de ácidos, amidas y anhídridos, con polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R<sup>9</sup>-OH. Los óxidos de alqueno pueden ser empleados individualmente, de manera alternada uno después de otro o como mezcla. Los acrilatos de poliéter de la fórmula c8-1) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polimerizados precipitados acordes con la invención. Los acrilatos de poliéter de la fórmula c8-1) preferidos son ésteres del ácido metacrílico con mezclas de alcoholes grasos C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados. Se prefieren particularmente los ésteres del ácido metacrílico con mezclas de alcoholes grasos C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados, donde el grado de etoxilación es aproximadamente 25. Son acrilatos de poliéter preferidos los compuestos de la fórmula c8-1), donde R<sup>8</sup> es metilo, X es oxígeno, R<sup>9</sup> es alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, k=25 y l=cero: alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> -PEG1100-metacrilato.

25 Son alilalcoholalcoxilatos c8-2) adecuados por ejemplo los productos de formación de éteres de cloruro de alilo con los correspondientes polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R<sup>9</sup>-OH. Los óxidos de alqueno pueden ser empleados individualmente, de manera alternante uno después de otro o como mezcla. Los alilalcoholalcoxilatos c8-2) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros acordes con la invención.

30 Una forma de operar de la invención son polímeros acordes con la invención que contienen copolimerizado de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 3 % en peso de un compuesto c8), preferiblemente de la fórmula c8-1) s, donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 %.

c9) Uretan(met)acrilatos

35 Son monómeros c) adecuados también c9) uretan(met)acrilatos como se describen por ejemplo en la DE-A 198 38 852 p.3, fila 45 a p.9, fila 20, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión. Sin embargo el componente de Si denominado como d), no es un componente indispensable del respectivo uretan(met)acrilato, el cual puede ser empleado en el marco de la presente invención como monómero c9). Otra forma de operar de la invención son por consiguiente polimerizados precipitados acordes con la invención, los cuales contienen copolimerizado por lo menos un monómero c9), donde la suma de todos los monómeros copolimerizados es de 100 %.

40 Otros monómeros c) adecuados son etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de ellos.

Los monómeros c) adicionales previamente mencionados pueden ser empleados en cada caso individualmente o en forma de cualquier mezcla.

Polimerización por precipitación

45 Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de polimerizados acordes con la invención, caracterizado porque en el método incluye una polimerización por precipitación.

En la polimerización por precipitación, los monómeros empleados son solubles en el medio de reacción, el cual incluye los monómeros y el solvente, pero no el polímero que se forma. Bajo las condiciones de polimerización elegidas, el polímero que se forma es insoluble y precipita. Mediante él se obtienen copolímeros con pesos

moleculares más altos que los obtenidos según otros métodos de polimerización, por ejemplo mediante polimerización en solución. Tales copolímeros con elevados pesos moleculares son adecuados de manera particularmente ventajosa como agentes de modificación de reología, en particular como espesantes.

5 La polimerización por precipitación ocurre preferiblemente en un solvente, en el cual cada uno de los monómeros empleados da una solución clara para el ojo humano, a 20°C y 1 bar en una cantidad de por lo menos 10 % en peso.

En el marco de la presente invención, aplica un polímero como insoluble en una fase líquida, cuando menos de 1 gramo, preferiblemente menos de 0,1 gramo de polímero en 1 litro de la fase líquida da una solución clara para el ojo humano.

10 La polimerización por precipitación ocurre preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes predominantemente anhidros, apróticos. Se entiende por un solvente o mezcla de solventes predominantemente anhidra, aprótica, un solvente o mezcla de solventes con un contenido de agua de máximo 5 % en peso. Tales solventes o mezclas de solventes apróticos son preferiblemente ésteres como acetato de etilo y/o n-butilacetato y/o hidrocarburos como ciclohexano o n-heptano. En una forma de operar de la invención, la polimerización por precipitación ocurre en un solvente que consiste en o incluye acetato de etilo. En una forma de operar de la invención, la polimerización por precipitación ocurre en un solvente que consiste en o incluye n-butilacetato. En otra forma de operar de la invención, la polimerización por precipitación ocurre en una mezcla de solventes de por lo menos un éster y por lo menos un hidrocarburo. Una mezcla preferida de solventes es una mezcla que contiene o consiste en 80-90 % en peso de acetato de etilo y 10-20 % en peso de ciclohexano.

20 Preferiblemente la polimerización por precipitación ocurre a una temperatura en el rango de 70 a 140 °C, preferiblemente 75 a 100 °C, en particular de 80 a 95 °C. Las partículas resultantes de polímero precipitan desde la solución de reacción y pueden ser aisladas por medio de métodos comunes, como filtración por medio de baja presión. Para la polimerización por precipitación pueden emplearse compuestos poliméricos superficialmente activos, preferiblemente a base de polisiloxano. Mediante la polimerización por precipitación se obtienen por lo general polímeros con pesos moleculares superiores a los de la polimerización en solución.

25 La polimerización ocurre comúnmente bajo presión atmosférica, sin embargo ella puede transcurrir también bajo presión reducida o aumentada. Un rango adecuado de presión esta entre 1 y 5 bar.

#### Iniciadores

30 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos peroxo y/o azo comunes para ello, por ejemplo peroxodisulfatos alcalinos o de amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleinato, hidroperóxido de cumeno, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilaurilperóxido, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperacetato, di-tert.-amilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, tert.-butilperoctoato, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis-(2-amidonopropano), 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) o 2,2'-azobis (2.4-dimetilvaleronitrilo) (Wako®V65). Son adecuadas también mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores redox, como por ejemplo ácido ascórbico /sulfato de hierro (II) /peroxodisulfato de sodio, tert.-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, tert.-butilhidroperóxido/hidroximetanosulfonato de sodio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu(I).

40 En una forma de operar de la invención se emplean para la producción de los polímeros acordes con la invención por lo menos dos iniciadores por radicales, cuyas temperaturas de descomposición y/o sus tiempos de vida media a una determinada temperatura de polimerización son diferentes una de otra. En ello pueden alcanzarse copolímeros con contenidos de monómero residual particularmente pequeños. Esto es el caso en particular cuando el iniciador que se descompone a una temperatura más alta, es añadido antes de terminar la precipitación del polímero, preferiblemente antes del inicio de la precipitación del polímero.

45 Preferiblemente para la copolimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición difieren una de otra en por lo menos 10°C. En el marco de la invención, se define la temperatura de descomposición como la temperatura a la cual el 50 % de la molécula se descompone en radicales libres dentro de un periodo de 2,5 horas. Preferiblemente la copolimerización ocurre mediante este modo operar, hasta la terminación de la precipitación del polímero a una temperatura superior o igual a la temperatura de descomposición más baja e inferior a la temperatura de descomposición superior, y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura superior o igual a la temperatura de descomposición superior.

50 Preferiblemente el método acorde con la invención incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización, por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por

lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores durante la primera fase de polimerización, esencialmente no se descompone en radicales y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización. Mediante esta forma de operar, preferiblemente la segunda fase de polimerización comienza esencialmente después de la precipitación del copolímero. Se entiende por "esencialmente" después de la precipitación del copolímero, que el copolímero está presente en forma precipitada preferiblemente hasta al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso, referido al peso total del copolímero.

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

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

Preferiblemente el sistema iniciador empleado contiene por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición se diferencian una de otra en por lo menos 15°C. El iniciador que se descompone a la temperatura inferior exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 50 a 100 °C. El iniciador que se descompone a la temperatura superior exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 80 a 150 °C.

Preferiblemente, el iniciador que se descompone a la temperatura superior está presente en el comienzo de la copolimerización o es añadido antes o durante la precipitación del polímero.

Preferiblemente el iniciador que se descompone a la temperatura superior está presente en el comienzo de la copolimerización o es añadido antes de la precipitación del polímero.

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

Otra combinación preferida de iniciadores contiene Trigonox® EHP o 2,2'-azobis(2.4-dimetilvaleronitrilo) (Wako® V65) y tert.-butilperoctoato.

Otra combinación preferida de iniciadores contiene laurilperóxido y tert.-butilperoctoato o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación preferida de iniciador contiene tert.-butilperoxipivalato (Luperox 11 M75 y tert.-butilperoctoato o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación preferida de iniciador contiene tert.-butilperoctoato y 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi) hexano (Trigonox® 101).

Entrelazador e)

Los polimerizados precipitados acordes con la invención pueden, en caso de desearse, contener copolimerizados por lo menos un entrelazador e), es decir un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados. Preferiblemente, el entrelazador es empleado en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso,

de modo particular preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, referida al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

Son entrelazadores adecuados por ejemplo los mencionados en WO 2007/010035, p. 17, fila 20 a p.19, fila 18, a lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

- 5 De modo muy particular se prefiere como entrelazador e) etilenglicoldi(met)acrilato, polietilenglicoldi(met)acrilato, pentaeritritoltrialiléter, metilénbisacrilamida, N,N'-divinililenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio. Mayormente se prefiere como entrelazador e) el pentaeritritoltrialiléter.

- 10 En el marco de esta invención se denomina como carga la totalidad de todas las sustancias que ya se encuentran en el recipiente de reacción antes del uso de la polimerización. Esta carga incluye preferiblemente por lo menos un solvente. Sin embargo adicionalmente al solvente, la carga puede incluir también otras sustancias, como iniciador, entrelazador o un regulador.

En una forma de operar de la presente invención, la carga incluye solvente, una parte de los monómeros así como una parte del iniciador.

- 15 En otra forma de operar de la invención, la carga incluye en el rango de 10 a 30 % en peso, preferiblemente en el rango de 15 a 25 % en peso de la totalidad de todos los monómeros que van a ser sometidos a la polimerización.

En una forma de operar de la invención, la carga incluye en el rango de 10 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 13 a 17 % en peso de la totalidad del iniciador que va a ser empleado.

En otra forma de operar de la invención, la carga incluye solvente y una parte de los monómeros, pero ningún iniciador.

- 20 En otra forma de operar de la invención, la carga incluye concretamente solvente pero ni monómeros ni iniciador.

- 25 En una forma de operar de la invención, la cantidad de sustancias en la mezcla de reacción diferentes a solvente está en el rango de 10 a 30 % en peso, preferiblemente en el rango de 15 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente en el rango de 18 a 22 % en peso, referida en cada caso al peso total de la mezcla de reacción. La fracción de sustancias diferentes a solvente en la mezcla de reacción es denominada también como contenido de materia seca (abreviadamente "FG").

- 30 Para alcanzar polímeros tan puros como sea posible con bajo contenido de monómero residual, a la polimerización (polimerización principal) puede seguir una etapa de post-polimerización. La post polimerización puede ocurrir en presencia del mismo o de otro sistema iniciador que en la polimerización principal. Preferiblemente la post polimerización ocurre al menos a la misma, preferiblemente una temperatura más alta que la de la polimerización principal. La temperatura a la polimerización principal y la post polimerización es preferiblemente como máximo 100°C (polimerización principal) y 130°C (post-polimerización).

- 35 Después de la polimerización o bien después de la etapa de post-polimerización, se separa el polímero precipitado de la mezcla de reacción. Para esta separación puede emplearse todo método común para la separación de polímeros en la polimerización por precipitación. Por ejemplo son métodos adecuados para la separación de polimerizados precipitados del resto de componentes de la mezcla de reacción, filtración, centrifugación, evaporación del solvente o combinaciones de estos métodos. Para la purificación ulterior de los polimerizados precipitados se ejecuta preferiblemente un lavado del polimerizado. Para ello se emplea preferiblemente el mismo o similar solvente que había sido empleado también para la polimerización por precipitación precedente. El lavado de los polimerizados precipitados es un procedimiento conocido para los expertos.

- 40 En una forma preferida de operar de la invención, los polímeros son secados. Éste secado puede ocurrir de diferentes modos y formas. Los métodos de secado conocidos por los expertos como por ejemplo calentamiento, almacenamiento bajo presión reducida, almacenamiento bajo condiciones estándar comunes y combinaciones de estos métodos, son adecuados para ello.

- 45 Los dos polimerizados precipitados acordes con la invención en forma de polvo tienen, en comparación con los polimerizados en solución, la ventaja de la mejor estabilidad al almacenamiento y una posibilidad de transporte más sencillo y muestran por regla general una menor tendencia al ataque de gérmenes. Los polímeros secos en polvo obtenidos se dejan transformar preferiblemente de manera ventajosa mediante disolución o bien dispersión en agua, en una solución acuosa de polímero o bien dispersión acuosa de polímero.

Si los polimerizados precipitados acordes con la invención contienen grupos ácido, entonces estos pueden ser neutralizados parcial o completamente con una base. Como bases para la neutralización de los polímeros pueden emplearse bases de metales alcalinos como soda cáustica, potasa cáustica, sosa, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio y bases de metales alcalinotérreos como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio así como aminas. Son aminas adecuadas por ejemplo alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas, preferiblemente dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trialquilaminas, preferiblemente trietilamina y triisopropilamina. Se prefieren aminoalcoholes, por ejemplo trialcanolaminas, como trietanolamina, alquilodialcanolaminas, como metil- o etildietanolamina y dialquilalcanolaminas, como dimetiletanolamina así como 2-amino-2-metil-1-propanol. De modo particular para el empleo en agentes para el tratamiento del cabello, se han probado para la neutralización de polímeros que contienen grupos ácido, 2-amino-2-metil-1-propanol (abreviado como "AMP"), 2-amino-2-etilpropan-1,3-diol, dietilaminopropilamina y triisopropanolamina. Así mismo son adecuadas las bases mencionadas en WO 03/099253, p.2, filas 20 a p.3, filas 6, de lo cual se hace aquí referencia. La neutralización de los grupos ácidos puede seguirse también con ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclas de soda cáustica y triisopropanolamina. Dependiendo del propósito de aplicación, la neutralización puede ocurrir de manera parcial o completa.

Si los polimerizados precipitados acordes con la invención contienen grupos cationógenos como por ejemplo grupos amino, entonces a partir de estos grupos amino pueden generarse grupos catiónicos mediante adición de un protón, por ejemplo con ácidos carboxílicos mono o polivalentes como ácido láctico o ácido tartárico o con ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico o mediante transformación en cuaternario, por ejemplo con agentes de introducción de grupos alquilo, como halogenuros o sulfatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Son ejemplos de agentes adecuados para la introducción de grupos alquilo el cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, dimetilsulfato y dietilsulfato.

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

Una forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados acordes con la invención, donde el número a) es o incluye N-vinilpirrolidona (en el marco de esta invención también denominada de manera abreviada como "VP").

Una forma de operar de la invención son polimerizados precipitados, los cuales contienen copolimerizada N-vinilpirrolidona (en el marco de esta invención también denominada brevemente como "VP") como por lo menos un monómero a), y como por lo menos un monómero c1) contienen copolimerizado ácido (met)acrílico.

Una forma de operar de la invención son los polimerizados precipitados, los cuales como un monómero a) contienen copolimerizada N-vinilpirrolidona y como un monómero c2) contienen copolimerizado N-vinilimidazol (en el marco de esta invención también denominado brevemente como "VI").

Una forma de operar de la invención son polimerizados precipitados, los cuales como un monómero a) contienen copolimerizada N-vinilpirrolidona y como un monómero c3) contienen copolimerizado DMAEMA.

Una forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado como un monómero a) N-vinilpirrolidona y como un monómero c4) DMAPMAM.

Una forma de operar de la invención son polimerizados precipitados, que contienen copolimerizado como un monómero a) N-vinilpirrolidona, como un primer monómero c) ácido (met)acrílico y como un segundo monómero c) uno o varios de VI, DMAPMAM y DMAEMA. En ello, se requiere una relación en peso de monómero aniónico /aniónígeno a monómero catiónico /cationógeno inferior o igual a 1:2 o superior o igual a 2:1.

Otra forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado

a) 90 a 99,5 % en peso de N-vinilpirrolidona,

b) 0,5 a 10 % en peso de metacrilamida (MAM)

c) c1) 0 a 10 % en peso de ácido (met)acrílico y

c2) 0 a 10 % en peso de N-vinilimidazol, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Otra forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado

- 5
- a) 85 a 97 % en peso de N-vinilpirrolidona,
  - b) 0,5 a 5 % en peso de metacrilamida,
  - c) c2) 1,5 a 10 % en peso de N-vinilimidazol , donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Otra forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado

- 10
- a) 85 a 97 % en peso de N-vinilpirrolidona,
  - b) 0,5 a 5 % en peso de netacrilamida,
  - c) c1) 1,5 a 10 % en peso de ácido acrílico, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Otra forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado

- 15
- a) 80 a 95 % en peso de N-vinilpirrolidona,
  - b) 0,2 a 5 % en peso de ureidometacrilato (UMA)
  - c) c1) 1,5 a 10 % en peso de ácido (met)acrílico y
- c8-1) 0 a 3 % en peso de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-PEG<sub>1100</sub>-metacrilato,

donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Otra forma de operar de la invención son polimerizados precipitados que contienen copolimerizado

- 20
- a) 80 a 95 % en peso de N-vinilpirrolidona,
  - b) 0,2 a 5 % en peso de ureidometacrilato (UMA)
  - c) c1) 1,5 a 10 % en peso de N-vinilimidazol (VI)
- c8-1) 0 a 3 % en peso de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> -PEG<sub>1100</sub>-MA y
- d) 0 a 10 % en peso de metilmetacrilato (c7) y/o ácido metacrílico (c1), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

- 25
- En otra forma de operar de la invención, los polimerizados precipitados previamente mencionados tienen, copolimerizados, en el rango de 0,01 a 1 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,1 a 0,5 % en peso de un entrelazador, preferiblemente pentaeritritoltrialiléter (PETAE), donde la cantidad total de todos los monómeros es de 100 % en peso.

En otra forma de operar de la invención, los polimerizados precipitados previamente mencionados tienen copolimerizado como monómero b) b1) metacrilamida y b3) alilgluconamida.

- 30
- En otra forma de operar de la invención, los polimerizados precipitados previamente mencionados tienen copolimerizado como monómero b) b3) alilgluconamida en lugar de b1) metacrilamida.

En otra forma de operar de la invención, los polimerizados precipitados previamente mencionados tienen copolimerizado como monómero b) b2) ureidometacrilato.

- 35
- Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados no iónicos que contienen copolimerizados 95-99 % en peso de N-vinilpirrolidona y 1-5 % en peso de metacrilamida (MAM), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso como por ejemplo:

## ES 2 526 252 T3

Polímero precipitado	VP	MAM
N1	98	2
N2	95	5

- 5 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados catiónicos /cationógenos que contienen copolimerizado 88-92 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 3-6 % en peso de metacrilamida (MAM), 4-8 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), preferiblemente N-vinilimidazol (VI) y 0-2 % en peso de un entrelazador, preferiblemente pentaeritritoltrialiléter (PETAE), donde la cantidad total de todos los monómeros es de 100 % en peso como por ejemplo:

Polímero precipitado	VP	MAM	VI	PETAE
K1	90	3	7	
K2	90	5	5	
K3	90	3	6,8	0,2

- 10 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados catiónicos/cationógenos que contienen copolimerizados 80-90 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0-15 % en peso de metacrilamida (MAM), 0,5-3 % en peso de ureidometacrilato (UMA), 0-9 % en peso de metilmetacrilato (MMA), 4-8 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), en particular N-vinilimidazol (VI), 0 a 3 % en peso de poliéter(met)acrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso, como por ejemplo:

Polímero precipitado	VP	MAM	Plex®6844-O	VI	Plex®6877-O
K4	80	10	6	4	--
K5	88	--	4	6	2

- 15 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados catiónicos/cationógenos que contienen copolimerizados 80-90 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-3 % en peso de alil-D-gluconamida (AGA), 10-18 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), en particular N-vinilimidazol (VI), 0-6 % en peso de metilmetacrilato, 0,5 a 3 % en peso de poliéter(met)acrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso, como por ejemplo:

Polímero precipitado	VP	AGA	VI	Plex®6877-O
K6	80	1	15	4

- 20 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados aniónicos /anionógenos que contienen copolimerizados 85-97 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 1-4 % en peso de metacrilamida (MAM), 1-6 % en peso de ácido acrílico (AS) y 0-2 % en peso de un entrelazador, preferiblemente pentaeritritoltrialiléter (PETAE), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso, como por ejemplo

Polímero precipitado	VP	MAM	AS
A1	95	3	2

25

(continuación)

Polímero precipitado	VP	MAM	AS
A2	93	2	5

- 5 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados aniónicos /anionógenos que contiene copolimerizados 85-95 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-2 % en peso de ureidometacrilato, 0-6 % en peso de metilmetacrilato, 5-10 % en peso de ácido acrílico (AS), 0-3 % en peso de polieter(met)acrilato, 0-9 % en peso de metilmetacrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso, como por ejemplo

Polímero precipitado	VP	Plex®6844-O	AS	Plex®6877-O
A3	92	2	6	
A4	86	4	10	
A5	80	4	10	6

- 10 Otra forma de operar de la invención son polímeros precipitados aniónicos/ anionógenos que contiene copolimerizados 85-95 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-2 % en peso de alil-D-gluconamida, 8-12 % en peso de ácido acrílico (AS) y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso, como por ejemplo

Polímero precipitado	VP	AGA	AS
A6	90	1	9

- 15 Los polimerizados precipitados acordes con la invención con elevados contenidos de N-vinilpirrolidona copolimerizada poseen propiedades particularmente ventajosas. Estas son por ejemplo el elevado peso molecular, la baja adherencia, el elevado efecto espesante y la mejor capacidad para la formación de formulaciones en polvo en comparación con los homopolímeros de la N-vinilpirrolidona o polímeros con contenido comparable de N-vinilpirrolidona copolimerizada, que son obtenidos según otros métodos de polimerización como por ejemplo polimerización en solución.

- 20 Aplicación de los polimerizados precipitados acordes con la invención

La invención se refiere además a preparaciones cosméticas elegidas de entre cremas en gel, hidroformulaciones, formulaciones para lápices, aceites y geles aceitosos cosméticos, máscaras, auto-bronceadores, agentes para el cuidado de la cara, agentes para el cuidado corporal, preparados post-solares, agentes para dar forma al cabello y fijadores para el cabello, los cuales contienen los polimerizados precipitados acordes con la invención.

- 25 Otras preparaciones cosméticas acordes con la invención son preparaciones cosméticas para la piel, en particular aquéllas para el cuidado de la piel que contienen polimerizados precipitados acordes con la invención. Estas están presentes en particular como cremas para la piel agua-en-aceite o aceite-en-agua, cremas para el día y la noche, cremas para los ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas para mímica, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

- 30 Además, los polimerizados precipitados acordes con la invención son adecuados como ingredientes para preparaciones cosméticas para la piel como aguas para la cara, mascarillas para la cara, desodorantes y otras lociones cosméticas y para la aplicación en cosméticos decorativos, como por ejemplo como lápices correctores, colorantes para teatro, en máscaras y sombras para ojos, lápices labiales, lápices delineadores de ojos, delineadores de ojos, maquillaje, capas base, rubores y polvos y lápices para las cejas.

Además, los polimerizados precipitados acordes con la invención pueden ser empleados en tiras para la nariz para la limpieza de poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes para la depilación, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como en el cuidado para bebés.

5 Otras preparaciones preferidas acordes con la invención son preparados para lavado, ducha y baño, los cuales contienen los polimerizados precipitados acordes con la invención.

10 En el marco de esta invención, se entiende por preparados para el lavado, ducha y baño, los jabones de consistencia líquida a gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones para el cuidado de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones suaves y pastas para lavado, preparados líquidos para el lavado, ducha y baño, como lociones para el lavado, baños para ducha y geles para ducha, baños espumosos, baños de aceite y preparados para burbujas, espumas, lociones y cremas para la afeitada.

15 Las preparaciones cosméticas acordes con la invención pueden estar presentes como soluciones acuosas o acuoso alcohólicas, emulsiones aceite-en-agua así como agua-en-aceite, formulaciones de hidrodispersiones, formulaciones de materia seca estabilizada, formulaciones para lápices, formulaciones de PIT, en forma de cremas, espumas, atomizados (atomizados para bomba o aerosoles), geles, atomizados que piel, lociones, aceites, geles en aceite o aireados y de modo correspondiente ser formuladas con otras sustancias auxiliares comunes.

20 Las preparaciones cosméticas acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos un polímero precipitado acorde con la invención, por lo menos un soporte cosméticamente aceptable y por lo menos un componente diferente de ellos el cual es elegido de entre principios activos cosméticamente activos, emulsificantes, surfactante, agentes conservantes, aceites esenciales, otros espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros injertos, polímeros que contienen silicona solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, agentes de protección contra la luz, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, agentes colorantes, agentes para dar tono, agentes bronceadores, colorantes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, reengrasantes, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, lípidos, antioxidantes, anti-espumantes, antiestáticos, emolientes, y suavizantes.

25 Los agentes para el cuidado del cabello preferidos acordes con la invención son elegidos de entre agentes para el tratamiento previo, agentes para el enjuague el cabello, agentes acondicionadores del cabello, bálsamo para el cabello, reparadores para el cabello en que se enjuagan, aguas para el cabello, pomadas, cremas para el peinado, lociones para el peinado, geles para el peinado, fluidos para inyección, tratamientos de aceite caliente y reparadores en espuma.

Preferiblemente los polimerizados precipitados acordes con la invención son utilizados como formadores de película que modifican la reología, fijadores para el cabello y agentes acondicionadores para la producción de preparaciones cosméticas, preferiblemente preparaciones cosméticas para el cabello.

35 Otro objetivo de la invención son por consiguiente preparaciones cosméticas, en particular preparaciones cosméticas para el cabello que contienen los polimerizados precipitados acordes con la invención.

Son preparaciones cosméticas para el cabello preferidas agentes para la limpieza del cabello, champú, agentes para el cuidado del cabello y fijadores para el cabello, entre ellos en particular geles fijadores para el cabello.

40 Los polimerizados precipitados acordes con la invención actúan en particular como agentes para la modificación de la reología que forman película y/o acondicionadores. Ellos son adecuados especialmente para fijadores para el cabello como "fijadores que se espesan" o "espesantes que fijan" y en agentes para el cuidado del cabello como "espesantes acondicionadores".

45 En principio pueden emplearse los polimerizados precipitados acordes con la invención para su aplicación en preparaciones de varias fases como por ejemplo aceite-en-agua y agua-en-aceite, tanto en la fase acuosa como también en la fase de aceite. En general, las preparaciones de fase heterogénea líquido/líquido contienen los polimerizados precipitados acordes con la invención esencialmente en la fase acuosa.

Otro objetivo de la invención son agentes cosméticos para el cabello en contienen

- A) por lo menos un polímero precipitado acorde con la invención,
- B) dado el caso por lo menos un polímero para el cabello diferente de A),
- C) por lo menos un soporte cosméticamente aceptable, y

D) dado el caso por lo menos un principio activo y/o sustancia auxiliar cosméticamente aceptable diferente de A) y B).

5 Los polimerizados precipitados acordes con la invención se distinguen de manera ventajosa no sólo por las propiedades de formación de película sino también por las de modificación de reología. Con ello, ellos pueden ser empleados en los agentes cosméticos para el cabello también como componentes para la fijación del cabello, de modo que el uso de otros polímeros fijadores es necesario sólo en pequeñas cantidades o incluso puede ser totalmente superfluo. Los polimerizados precipitados acordes con la invención se distinguen también de manera ventajosa por las propiedades de acondicionamiento y pueden mejorar las propiedades sensoriales del cabello, por ejemplo impartirle maleabilidad y brillo.

10 Los agentes cosméticos para el cabello contienen los polimerizados precipitados preferiblemente en una proporción de aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,2 a 6 % en peso, en particular 0,3 a 3 % en peso, referida al peso total del agente.

15 En WO 2007/010035, p. 68, fila 32 a p. 70, fila 22 se describen detalladamente ejemplos de polímeros para el cabello B) adecuados y sustancias preferidas. Sobre estos pasajes del texto se hace aquí referencia en toda su extensión.

Preferiblemente las mezclas exhiben un componente soporte C), el cual es elegido de entre agua, componentes hidrófilos, componentes hidrófobos y mezclas de ellos.

En WO 2007/010035, p. 70, fila 28 a p. 71, fila 37 se describen detalladamente componentes soporte C) adecuados. Sobre estos pasajes del texto se hace aquí referencia en toda su extensión.

20 Adicionalmente, los agentes acordes con la invención pueden contener como componente D) por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar cosmética diferente de A) y B). En WO 2007/010035, p. 72, fila 2 a p. 72, fila 13 se describen detalladamente componentes D) adecuados. Sobre estos pasajes de texto se hace aquí referencia en toda su extensión.

25 Los polimerizados precipitados acordes con la invención pueden ser empleados conjuntamente con espesantes conocidos. En WO 2007/010035, p. 72, fila 15 a p. 72, fila 24 se describen detalladamente espesantes adecuados. Sobre estos pasajes de texto se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Agentes acondicionadores

30 Como agentes acondicionadores para las preparaciones cosméticas acordes con la invención se eligen preferiblemente los agentes acondicionadores que se describen en la página 34, fila 24 a página 37, fila 10 de la WO 2006/106140, sobre la cual se hace aquí referencia.

#### Espesantes

35 En "Kosmetik und Hygiene von Kopf bis Fuß", editor W. Umbach, 3ª edición, Wiley-VCH, 2004, pp. 235-236 se mencionan espesantes adecuados para geles, champú y agentes para el cuidado del cabello, sobre lo cual se hace en este sitio completa referencia. Otros agentes espesantes adecuados para las preparaciones cosméticas acordes con la invención son descritos por ejemplo en página 37, fila 12 a página 38, fila 8 de la WO 2006/106140, sobre la cual se hace aquí referencia.

#### Agentes conservantes

Por ejemplo en la página 38, fila 10 a página 39, fila 18 de la WO 2006/106140 se describen agentes conservantes adecuados para las preparaciones cosméticas acordes con la invención, sobre la cual se hace aquí referencia.

40 Filtros protectores contra la luz UV

Por ejemplo en la página 39, fila 20 a página 41 fila 10 de la WO 2006/106140 se describen filtros protectores contra la luz UV adecuados para las preparaciones cosméticas acordes con la invención, sobre lo cual se hace aquí referencia.

#### Antioxidantes

Por ejemplo en la página 41, fila 12 a página 42 fila 33 de la WO 2006/106140 se describen antioxidantes adecuados para las preparaciones cosméticas acordes con la invención, sobre lo cual se hace aquí referencia.

#### Agentes dispersantes

5 Cuando en las preparaciones acordes con la invención se dispersan principios activos insolubles, por ejemplo principios activos anti-escama o aceites de silicona y se debieran mantener en suspensión por largo tiempo, se emplean preferiblemente agentes dispersantes y espesantes como por ejemplo silicato de magnesio-aluminio, bentonita, derivados de acilo grasos, polivinilpirrolidona o hidrocóloides, por ejemplo goma xantan o carbomer.

10 Las preparaciones pueden contener otros aditivos comunes en los cosméticos, por ejemplo perfumes, colorantes, agentes re-engrasantes, agentes formadores de complejos y secuestrantes, agentes para dar brillo perlino, extractos vegetales, vitaminas, principios activos, pigmentos que tienen un efecto colorante, sustancias suavizantes, humectantes y/o de mojado, u otros componentes comunes como alcoholes, polioles, polímeros, ácidos orgánicos para el ajuste del valor de pH, estabilizantes de espuma, electrolitos, solventes orgánicos o derivados de silicona. Respecto a los otros componentes mencionados conocidos por los expertos para las preparaciones, se remite a "Kosmetik und Hygiene von Kopf bis Fuß", editor W. Umbach, 3ª edición, Wiley-VCH, 2004, pp.123-128, sobre la cual se hace aquí referencia.

15 Las preparaciones acordes con la invención como atomizados para el cabello, geles, champú y agentes para el cuidado del cabello contienen dado el caso aceites etoxilados elegidos de entre el grupo de los ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilados, en particular preferiblemente PEG-10 glicérido de aceite de oliva, PEG-11 glicérido de aguacate, PEG-11 glicérido de manteca de cacao, PEG-13 glicérido de aceite de girasol, PEG-15 isostearato de glicerilo, PEG-9 glicérido de ácidos grasos de coco, PEG-54 aceite de ricino hidrogenado, PEG-7 aceite de ricino hidrogenado, PEG-60 aceite de ricino hidrogenado, etoxilato de aceite de jojoba (PEG-26 ácidos grasos de Jojoba, PEG-26 alcohol de Jojoba), Glycereth-5 cocoato, PEG-9 glicérido de ácidos grasos de coco, PEG-7 glicerilcocoato, PEG-45 glicérido de núcleo de palma, PEG-35 aceite de ricino, PEG-7 ésteres de aceite de oliva, PEG-6 glicérido de ácido caprílico/caprínico, PEG-10 glicérido de aceite de oliva, PEG-13 glicérido de aceite de girasol, PEG-7 aceite de ricino hidrogenado, PEG-6 ésteres de glicérido hidrogenados de aceite de núcleo de palma, PEG-20 glicérido de aceite de maíz, PEG- 18 gliceriloleato-cocoato, PEG-40 aceite de ricino hidrogenado, PEG-40 aceite de ricino, PEG-60 aceite de ricino hidrogenado, PEG-60 glicérido de aceite de maíz, PEG-54 aceite de ricino hidrogenado, PEG-45 glicérido de aceite de núcleo de palma, PEG-80 glicerilcocoato, PEG-60 glicérido de aceite de almendra, PEG-60 glicérido de "Evening Primrose", PEG-200 palmato hidrogenado de glicerilo, PEG-90 isostearato de glicerilo. Son aceites etoxilados preferidos PEG-7 glicerilcocoato, PEG-9 glicérido de coco, PEG-40 aceite hidrogenado de ricino, PEG-200 palmato hidrogenado de glicerilo. En recetas acuosas para la limpieza se emplean para diferentes propósitos ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilados. Los ésteres de ácidos grasos de glicerina con un grado de etoxilación de aproximadamente 30-50 sirven como promotores de disolución para sustancias apolares como aceites esenciales. Como espesantes se emplean ésteres de ácidos grasos de glicerina con alto grado de etoxilación.

#### Principios activos

Por ejemplo en la página 44, fila 24 a página 49 fila 39 de la WO 2006/106140 se describen principios activos ventajosos para las preparaciones cosméticas acordes con la invención, sobre la cual se hace aquí referencia.

#### Agente protectores contra la luz UV

40 En una forma preferida de operar, las preparaciones acordes con la invención contienen agentes protectores contra la luz UV, para la protección de la piel y/o del cabello. En la WO 2006/106114, p. 24, fila 4 a p.27, fila 27 se describen detalladamente agentes protectores contra la luz UV, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Ceras de brillo perlino

45 Por ejemplo en la página 50, fila 1 a fila 16 de la WO 2006/106140 se describen ceras de brillo perlino adecuadas para las preparaciones cosméticas acordes con la invención, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Emulsificantes

50 En una forma preferida de operar de la invención, las mezclas cosméticas acordes con la invención están en forma de emulsiones. La producción de tales de emulsiones ocurre según métodos conocidos. Los emulsificantes

adecuados para las emulsiones acordes con la invención son descritos por ejemplo en la página 50, fila 18 a página 53, fila 4 de la WO 2006/106140, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Aceites esenciales

- 5 Si a las mezclas cosméticas acordes con la invención debieran añadirse aceites esenciales, entonces por ejemplo en la página 53, fila 10 a página 54, fila 3 de la WO 2006/106140 se describen aceites esenciales adecuados, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Pigmentos

- 10 Dado el caso las mezclas cosméticas acordes con la invención contienen además pigmentos. Por ejemplo en la página 54, fila 5 a página 55, fila 19 de la WO 2006/106140 se describen pigmentos adecuados para las mezclas acordes con la invención, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión.

#### Nanopartículas

Dado el caso las mezclas acordes con la invención contienen nanopartículas insolubles en agua, por consiguiente partículas con un tamaño de partícula en el rango de 1 a 200, preferiblemente de 5 a 100 nm. Son nanopartículas las nanopartículas de óxidos metálicos, en particular de óxido de zinc y/o dióxido de titanio.

#### 15 Polímeros

En una forma preferida de operar, las mezclas cosméticas acordes con la invención contienen, además de los polimerizados precipitados acordes con la invención, aún otros polímeros. Por ejemplo en la página 55, fila 21 a página 63, fila 2 de la WO 2006/106140 se describen otros polímeros adecuados. Sobre el contenido de los pasajes mencionados se hace aquí referencia en toda su extensión.

- 20 Los polimerizados precipitados acordes con la invención son adecuados también como formadores de película que modifican la reología en geles para el cabello, en particular los denominados geles que dan estilo. Para este propósito son particularmente adecuados los polimerizados precipitados, que poseen un exceso de grupos aniónicos y/o anionógenos. También un objetivo de la invención son geles para el cabello y geles para el cabello que contienen polimerizados precipitados acordes con la invención, que poseen un exceso de grupos aniónicos y/o anionógenos, es decir en los cuales la cantidad molar de grupos aniónicos y anionógenos es mayor que la cantidad molar de grupos catiónicos y cationógenos.
- 25

- 30 Estos son en particular polímeros precipitados aniónicos /anionógenos, que contiene copolimerizados 85-97 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 1-4 % en peso de metacrilamida (MAM), 1-6 % en peso de ácido acrílico (AS) y 0-2 % en peso de un entrelazador, preferiblemente pentaeritritoltrialileter (PETAE), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

- 35 Además estos son en particular polímeros precipitados aniónicos /anionógenos, que contienen copolimerizados 85-95 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-2 % en peso de ureidometacrilato, 0-6 % en peso de metilmetacrilato, 5-10 % en peso de ácido acrílico (AS), 0-3 % en peso de polieter(met)acrilato, 0-9 % en peso de metilmetacrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

- Además estos son en particular polímeros precipitados aniónicos /anionógenos, que contienen copolimerizados 85-95 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-2 % en peso de alil-D-gluconamida (AGA), 8-12 % en peso de ácido acrílico (AS) y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

- 40 Una forma preferida de operar de la invención son las preparaciones cosméticas para el cabello, en particular fijadores para el cabello y geles para el cabello, los cuales aparte de los polimerizados precipitados que modifican la reología acordes con la invención, contienen formadores de gel comunes en los cosméticos. Tales otros formadores de gel comunes son ácidos poliacrílicos ligeramente entrelazados, por ejemplo Carbomer (INCI), derivados de celulosa, por ejemplo hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, celulosas modificadas catiónicamente, polisacáridos como por ejemplo goma xantan, triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, copolímero de acrilato de sodio, Polyquaternium-32 (y) Paraffinum Liquidum (INCI), copolímero de acrilato de sodio (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, copolímero de cloruro de acrilamidopropil trimonio/acrilamida, Steareth-10 copolímero de alil éter acrilato, Polyquaternium-37 (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (y) propilenglicol dicaprato dicaprilato (y) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.
- 45

Una forma preferida de operar de la invención son preparaciones cosméticas para el cabello, en particular fijadores para el cabello y geles para el cabello, que contienen por lo menos un polímero precipitado acorde con la invención aniónico /anionógeno que modifica la reología y por lo menos un espesante con la denominación INCI Carbomer. Los espesantes preferidos con la denominación Carbomer son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo los nombres comerciales Carbopol®.

Otra forma preferida de operar de la invención son preparaciones cosméticas para el cabello, en particular fijadores para el cabello y geles para el cabello que contienen por lo menos un polímero precipitado acorde con la invención y por lo menos un espesante aniónico asociativo como por ejemplo el denominado espesante HASE (HASE significa "emulsión de polímero acrílico aniónico soluble en medio alcalino modificado de manera hidrofóbica ") con las denominaciones INCI copolímero de acrilato /Steareth-20 metacrilato (por ejemplo Aculyne®22), copolímero de acrilato /Beheneth-25 metacrilato (por ejemplo Aculyne®28)) o polímero cruzado de acrilato /Steareth-20 metacrilato (por ejemplo Aculyne®88).

#### Agentes para el lavado del cabello

Una forma preferida de operar de la invención son agentes para el lavado del cabello y champú que contienen los polimerizados precipitados con la invención. En esta forma de operación son adecuados, debido a sus propiedades de acondicionador y modificador de la reología, en particular los polímeros precipitados catiónicos o cationógenos acordes con la invención, es decir los polimerizados acordes con la invención en los cuales la cantidad molar de grupos aniónicos y anionógenos es inferior a la cantidad molar de grupos catiónicos y cationógenos.

Estos son por ejemplo polímeros precipitados catiónicos /cationógenos acordes con la invención, que contienen copolimerizados 88-92 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 3-6 % en peso de metacrilamida (MAM), 4-8 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), en particular N-vinilimidazol (VI) y 0-2 % en peso de un entrelazador, preferiblemente pentaeritritoltrialiléter (PETAE), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Estos son además polímeros precipitados catiónicos /cationógenos acordes con la invención, que contiene copolimerizados 80-90 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0-15 % en peso de metacrilamida (MAM), 0,5-3 % en peso de ureidometacrilato (UMA), 0-9 % en peso de metilmetacrilato (MMA), 4-8 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), en particular N-vinilimidazol (VI), 0 a 3 % en peso de polieter(met)acrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

Estos son además polímeros precipitados catiónicos /cationógenos acordes con la invención que contienen copolimerizados 80-90 % en peso de N-vinilpirrolidona (VP), 0,1-3 % en peso de alil-D-gluconamida (AGA), 10-18 % en peso de un monómero catiónico /cationógeno c), en particular N-vinilimidazol (VI), 0-6 % en peso de metilmetacrilato, 0,5 a 3 % en peso de polieter(met)acrilato y 0-2 % en peso de un entrelazador, donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

A los champús y agentes de lavado del cabello se imponen, dependiendo de la calidad del cabello y problemas del cuero cabelludo, dado el caso requerimientos adicionales. Los champús y agentes de lavado del cabello preferidos acordes con la invención contienen surfactantes aniónicos. Otros champús y agentes de lavado del cabello preferidos acordes con la invención contienen combinaciones de surfactantes aniónicos y anfólicos. Otros champús y agentes de lavado del cabello preferidos acordes con la invención contienen combinaciones de surfactantes aniónicos y zwitteriónicos. Otros champús y agentes cosméticos de limpieza preferidos acordes con la invención contienen combinaciones de surfactantes aniónicos y no iónicos. Los surfactantes adecuados de todos los tipos son ya previamente descritos bajo "surfactantes". Son surfactante aniónicos preferidos los sulfatos de alquilo, sulfatos de alquilpoliglicoléter y sales de ácidos etercarboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula y mono- y -dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y mono-alquilpolioxietilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo. Son surfactantes aniónicos particularmente preferidos las sales alcalinas o de amonio del lauriletersulfato con un grado de etoxilación de 2 a 4 unidades de óxido de etileno. Un surfactante zwitteriónico preferido es el derivado de amida grasa conocido bajo la denominación INCI cocamidopropilbetaína. Un surfactante anfólico particularmente preferido es el N-alquiloaminopropionato de coco, el acilaminoetilaminopropionato de coco y el N-lauroilsarcosinato. Como surfactantes no iónicos preferidos se han probado los productos de adición de óxido de alquilo sobre alcoholes grasos y ácidos grasos saturados lineales con en cada caso 2 a 30 mol de óxido de etileno por mol de alcohol graso o bien ácidos grasos. Se obtienen así mismo preparaciones con propiedades sobresalientes, cuando ellas contienen como surfactante no iónico ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilada.

#### Administración

Las preparaciones acordes con la invención pueden por ejemplo estar presentes como preparados que pueden ser atomizados desde recipientes de aerosol, frascos que pueden ser comprimidos o por un dispositivo de bomba,

5 atomizador o espuma, sin embargo también en forma de un agente que puede ser aplicado desde frascos y recipientes normales. Como agentes propelentes para preparaciones cosméticas o dermatológicas acordes con la invención, que pueden ser atomizadas desde recipientes de aerosol, son adecuados los agentes propelentes conocidos comunes, licuados, fácilmente volátiles, por ejemplo dimetiléter, hidrocarburos (propano, butano, isobutano), que pueden ser empleados solos o en mezcla conjuntamente, por ejemplo mezclas de dimetiléter e isobutano o dimetiléter y butano. También se emplean ventajosamente aire a presión, nitrógeno, bióxido de nitrógeno o dióxido de carbono o mezclas de estas sustancias.

10 La producción de las preparaciones acordes con la invención puede ocurrir del modo común mediante mezcla de los componentes individuales. El valor de pH de la preparación puede ser ajustado de manera conocida mediante la adición de ácidos o bases, preferiblemente mediante adición de mezclas tampón, por ejemplo a base de ácido cítrico/citrato o ácido fosfórico/fosfato. En una forma de operar de la invención, el valor de pH está por debajo de 10, por ejemplo en el rango de 2-7, en particular en el rango de 3-5.

Las formulaciones preferidas de champú contienen

- a) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un polímero precipitado acorde con la invención,
- 15 b) 25 a 94,95 % en peso de agua,
- c) 5 a 50 % en peso de surfactante,
- d) 0 a 5 % en peso de un agente acondicionador,
- e) 0 a 10 % en peso de otros componentes cosméticos.

20 En otra forma preferida de operar, mediante el empleo de polimerizados precipitados acordes con la invención, pueden producirse también formulaciones reducidas en surfactante con menos de 10 % en peso de surfactante, referido a la preparación, en una viscosidad suficiente para la preparación. En particular, para el ajuste de la viscosidad deseada en tales preparaciones se emplean los polimerizados precipitados acordes con la invención que modifican la reología, los cuales contienen al menos 0,1 % en peso y de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente menos de 10 % en peso de surfactante.

25 En los champú y agentes limpiadores cosméticos pueden emplearse todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos comúnmente empleados en champú y agentes limpiadores cosméticos. Previamente se mencionaron los surfactantes adecuados. De modo particular se prefieren los champú y agentes limpiadores cosméticos con un contenido de surfactante superior a 10 % en peso.

30 Para lograr determinados efectos, en las formulaciones de champú pueden emplearse otros agentes acondicionadores. Entre ellos se cuentan por ejemplo polímeros catiónicos con la denominación INCI Polyquaternium, en particular copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat®FC, Luviquat®HM, Luviquat®MS, Luviquat®Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato transformado en cuaternario con sulfato de etilo (Luviquat®PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat®Hold); derivados catiónicos de celulosa (Polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyquaternium-7).

35 Los agentes acondicionadores ventajosos representan por ejemplo los compuestos denominados según INCI, Polyquaternium (en particular Polyquaternium-1 a Polyquaternium-87). La siguiente tabla da un vistazo no exhaustivo sobre agentes acondicionadores que pueden ser empleados en los champú y agentes para el lavado del cabello acordes con la invención:

Denominación según INCI	Número CAS	Tipo de polímero	Ejemplo (nombre comercial)
Polyquaternium-2	CAS 63451-27-4	Urea, polímero de N, N', bis [3-(dimetilamino)propilo] con 1, 1'-oxibis (2-cloroetano)	Mirapol® A-15
Polyquaternium-5	CAS 26006-22-4	Acrilamida, β-Metacriloxietiltriethylamonio-metosulfato	

40

ES 2 526 252 T3

(continuación)

Denominación según INCI	Número CAS	Tipo de polímero	Ejemplo (nombre comercial)
Polyquaternium-6	CAS 26062-79-3	Cloruro de N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propen-aminio (PolyDADMAC)	Merquat® 100
Polyquaternium-7	CAS 26590-05-6	Cloruro de N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propenamino, 2-Propenamida	Merquat® S
Polyquaternium-10	CAS 53568-66-4, 55353-19-0, 54351-50-7, 68610-92-4, 81859-24-7	Sal de amonio cuaternario de la hidroxietilcelulosa	Celquat® SC-230M, Polymer JR 400
Polyquaternium-11	CAS 53633-54-8	Producto de reacción de copolímero de vinilpirrolidona/ dimetilaminoetil-metacrilato /Diethylsulfato	Gafquat® 755N
Polyquaternium-16	CAS 29297-55-0	Copolímero de Vinilpirrolidona/ metocloruro de vinilimidazolinio	Luviquat® HM552
Polyquaternium-17	CAS 90624-75-2		Mirapol® AD-1
Polyquaternium-19	CAS 110736-85-1	Polivinilalcohol soluble en agua transformado en cuaternario	
Polyquaternium-20	CAS 110736-86-2	Polivinilcatedeciléter transformado en cuaternario, que puede dispersarse en agua	
Polyquaternium-21		Copolímero de polisiloxanpolidimetildimetilamonio acetato	Abil® B 9905
Polyquaternium-22	CAS 53694-17-0	Copolímero de cloruro de dimetildialilamonio/ ácido acrílico	Merquat® 280
Polyquaternium-24	CAS 107897-23-5	Polímero cuaternario de sal de amonio de la hidroxietilcelulosa	Quartisoft® LM-200

(continuación)

Denominación según INCI	Número CAS	Tipo de polímero	Ejemplo (nombre comercial)
Polyquaternium-28	CAS 131954-48-8	Copolímero de vinilpirrolidona/ cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio	Gafquat® HS-100
Polyquaternium-29	CAS 92091-36-6, 148880-30-2	Quitosano, el cual reaccionó con óxido de propileno y fue transformado en cuaternario con epíclorhidrina	Lexquat® CH
Polyquaternium-31	CAS 136505-02-7, 139767-67-7	Sal polimérica de amonio cuaternario la cual es producida mediante reacción de copolímeros de DMAPA acrilato/ ácido acrílico/ acrilonitrógeno y dietilsulfato	Hypan® QT 100
Polyquaternium-32	CAS 35429-19-7	Cloruro de N,N,N-trimetil-2- ([82-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]-etanaminio, polímero con 2-propenamida	
Polyquaternium-37	CAS 26161-33-1		
Polyquaternium-44		Copolímero de sal de amonio cuaternario de vinilpirrolidona e imidazolina transformada en cuaternaria	
Polyquaternium-67		Sal polimérica de amonio cuaternario de hidroxietilcelulosa que reaccionó con un epóxido sustituido de trimetilamonio y un epóxido sustituido de lauril dimetilamonio	SoftCAT®
Polyquaternium-74			Poly-care® Boost
Polyquaternium-87			Luviquat® Sensation

Los geles para el cabello acordes con la invención son suministrados en recipientes comunes para geles, preferiblemente en tubos o tarros.

## 5 Ejemplos

Mediante los siguientes ejemplos, la invención es descrita en más detalle, sin ser no obstante limitada por ellos.

Significado de las abreviaturas/nombres comerciales:

Ácido acrílico	AS
Alil-D-gluconamida	AGA
Metacrilamida	MAM

## ES 2 526 252 T3

	Metilmetacrilato	MMA
	N-Vinilimidazol	VI
	N-Vinilpirrolidona	VP
	Pentaeritritoltrialiléter	PETAE
5	Ureidometacrilato	UMA
	Plex® 6844-O	25 % en peso UMA en MMA
	Plex® 6877-O	25 % en peso de alquilo C <sub>16-18</sub> (EO) <sub>25</sub> -metacrilato en MMA
	AMP	2-amino-2-metilpropanol

10 En tanto no se determine expresamente de otro modo, los datos de cantidades en "%" son datos en porcentaje en peso.

Producción de los polimerizados precipitados

Procedimiento de producción (A) para el ejemplo 1

	Carga:	Etilacetato	535 g
		Ciclohexano	192 g
15		Tert.-butilperoxoato	1,2 g
		Adición 1	57,3 g
		Adición 2	7 g
	Adición 1:	N-Vinilpirrolidona	235,2 g
		Metacrilamida	4,8 g
20		Etilacetato	46,5 g
	Adición 2:	Etilacetato	46,5 g
		Wako V65	0,2 g
	Adición 3:	Etilacetato	140 g
		Wako V65	0,75 g
25		Tert.- butilperoxoato	1,2 g

30 Se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 62°C. Se dosificó entonces la Adición 1 dentro de un periodo de 3 horas y la Adición 2 dentro de un periodo de 4 horas. Se mantuvo entonces la mezcla de reacción por otras 2 horas bajo agitación a aproximadamente 62°C. Después de ello se añadió la Adición 3 durante 30 minutos y se agitó a 65°C por otras 2,5 horas. Después de ello se calentó primero a 70°C y se realizó polimerización por otras 3 horas y finalmente se calentó a 90°C y se hizo post polimerización por otras 4 horas. Se dejó enfriar entonces la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se separó por filtración la materia sólida y se secó por 24 horas bajo vacío a 75°C.

Se realiza la producción de los polímeros según los ejemplos 2, 6, 7 y 12 de manera análoga.

Procedimiento de producción (B) para el ejemplo 4

## ES 2 526 252 T3

	Carga:	Etilacetato	702 g
		Tert.-butilperoctoato	2 g
		Adición 1	62 g
		Adición 2	7 g
5	Adición 1:	N-Vinilpirrolidona	237,6 g
		Metacrilamida	13,2 g
		1-Vinilimidazol	13,2 g
		Etilacetato	46,8 g
	Adición 2:	Etilacetato	46,8 g
10		Wako@V65	0,26 g
	Adición 3:	Etilacetato	140,4 g
		Wako@V65	0,79 g
		Tert.- butilperoctoato	1,32 g

15 Se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno hasta aproximadamente 60°C. Se dosificó entonces la Adición 1 dentro de un periodo de 3 horas y la Adición 2 dentro de un periodo de 4 horas. Se mantuvo entonces la mezcla de reacción por otras 2 horas bajo agitación a aproximadamente 60°C. Después de ello se añadió la Adición 3 durante 30 minutos y se agitó a 65°C por otras 2,5 horas. Después de ello se calentó primero a 70°C y se realizó polimerización por otras 3 horas y finalmente se calentó a 80-85°C y se hizo post-polimerización por otras 4 horas.

20 Se dejó enfriar entonces la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se separó por filtración la materia seca y se secó bajo vacío por 24 horas a 75°C.

La producción de los polímeros según los ejemplos 3, 9, 10, 11, 13 y 14 fue ejecutada de manera análoga.

Procedimiento de producción (C) para el ejemplo 5

	Carga:	Etilacetato	535 g
		Ciclohexano	192 g
25		Tert.-Butilperoctoato	1,2 g
		Adición 1	57,3 g
		Adición 2	7 g

## ES 2 526 252 T3

		Adición 1:	N-Vinilpirrolidona	216 g
			Metacrilamida	7,2 g
			Vinilimidazol	16,3 g
			Pentaeritritoltrialiléter	0,48 g
5			Etilacetato	46,5 g
		Adición 2:	Etilacetato	46,5 g
			Wako V65	0,2 g
		Adición 3:	Etilacetato	140 g
			Wako V65	0,75 g
10			Tert.- Butilperoctoato	1,2 g
		Adición 4:	Cloruro de metilo (Gas)	9 g

15 Se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 62°C. Después se dosificó la Adición 1 dentro de un periodo de 3 horas y la Adición 2 dentro de un periodo de 4 horas. Se mantuvo entonces la mezcla de reacción por otras 2 horas bajo agitación a aproximadamente 62°C. Después de ello se añadió la Adición 3 durante 30 minutos y se agitó a 65°C por otras 2,5 horas. Después de ello se calentó primero a 70°C y se hizo polimerización por otras 3 horas y finalmente se calentó a 90°C y se hizo post polimerización por otras 4 horas. Se dejó entonces enfriar la mezcla de reacción bajo agitación a aproximadamente 50°C, se introdujo la Adición 4 durante aproximadamente 30 minutos. Se realizó metilación al polímero entonces por en cada caso 1 hora a 70°C y a 90°C.

20 A continuación se eliminó mediante desaireación el cloruro de metilo no utilizado. Se separó entonces por filtración la materia seca y se secó bajo vacío por 24 horas a 75°C.

La producción de polímeros según el ejemplo 8 fue ejecutada de manera análoga.

Los grupos del polímero que pueden ser transformados en cuaternarios de los ejemplos 5 y 8 son transformados en cuaternario hasta aproximadamente 75 % molar.

Polimerizados precipitados acordes con la invención:

Número	VP	MAM	Plex® 6844-O	AGA	AS	VI	Plex® 6877-O	PETAE	Tipo
1	98	2	--	--	--	--	--	--	N1
2	95	5	--	--	--	--	--	--	N2
3	90	3	--	--	--	7	--	--	K1
4	90	5	--	--	--	5	--	--	K2
5	90	3	--	--	--	6,8	--	0,2	K3
6	80	10	6	--	--	4	--	--	K4
7	88	--	4	--	--	6	2	--	K5
8	80	--	--	1	--	15	4	--	K6

25

(continuación)

Número	VP	MAM	Plex® 6844-O	AGA	AS	VI	Plex® 6877-O	PETAE	Tipo
9	95	3	--	--	2	--	--	--	A1
10	93	2	--	--	5	--	--	--	A2
11	92	--	2	--	6	--	--	--	A3
12	90	--	--	1	9	--	--	--	A6
13	86	--	4	--	10	--	--	--	A4
14	80	--	4	--	10	--	6	--	A5

**Ejemplos de aplicación técnica**

Geles para el cabello

- 5 Todos los geles fueron preparados con 2-3 % en peso de polímero fijador, 0.2 o 0.5 % en peso de Carbopol®980 y se ajustó el pH con trietanolamina hasta aproximadamente 7. Para la producción de los geles estándar (SG1 a SG3) se emplearon como polímeros fijadores polivinilpirrolidona o copolímeros de vinilpirrolidona-vinilacetato.

			Viscosidad	Claridad	Adherencia*	Fijación**
Gel con Polímero	Polímero (% en peso)	Carbopol® 980 (% en peso)	[Pas]		Nota 1 - 4	Nota 1 - 4
SG1 con Luviskol VA 64	3	0.5	~ 25	Claro	2 - 3	3 - 4
SG2 con Luviskol K90	3	0.5	~ 40	Casi claro	2	2
SG3 con Luviskol K90	2	0.5	~ 33	Casi claro	2	2 - 3
Gel con Polímero N2	3	0.5	~ 30	Casi claro	1 - 2	2
Gel con Polímero K2	3	0.5	~ 20	claro	1	1 - 2
Gel con Polímero A4	3	0.5	~ 30	Casi claro	1 - 2	2
Gel con Polímero K3	3	0.2	~ 30	Casi claro	1	2
Gel con Polímero K5	2	0.2	~ 25	Ligeramente turbio	1	2
Gel con Polímero A5	2	0.2	~ 30	Casi claro	1 - 2	2

\*) \*\*) nota adherencia fijación (sensorial)

1 no adhesivo muy buena

2 ligeramente adhesivo buena

3 adhesivo regular

4 muy adhesivo débil

5

A continuación se representan a modo de ejemplo preparaciones cosméticas que contienen los polimerizados precipitados acordes con la invención.

Geles para el cabello con Carbopol®

## ES 2 526 252 T3

Fase espesante (Fase 1):

	Carbopol®940 (polvo)	1g
	Agua	149 g
	Euxil®K100	q.s.
5	Con trietanolamina (99%)	Ajustar el pH a pH 6,5 - 7,2

Fase de fijación (Fase 2):

	Polímero	1 6 g
	Cremophor® aceite en agua:	
	perfume [4:1 peso/peso]	0,3 g
10	Agua	disolver con agua a 50 g

Se homogeneizan bajo agitación separadamente las fases 1 y 2; se obtiene un gel claro, espeso (fase espesante) y una fase de fijación. Después de ello se incorpora lentamente la fase de fijación en la fase espesante, de modo que se obtiene un gel sólido, casi claro.

Se producen geles para el cabello análogos con los polímeros de los ejemplos 2, 3, 4, 6, 11 y 13.

### 15 Geles para el cabello con PVP y Carbopol®

Fase espesante (Fase 1):

	Carbopol®940 (Polvo)	1g
	Agua	149 g
	Euxil®K100	q.s.
20	con Trietanolamina (al 99 %)	ajustar el pH a 6,5 - 7,2

Fase de fijación (Fase 2):

	Polímero 1	3 g
	Polivinilpirrolidona PVP K90	3 g
	Cremophor® agua en aceite:	
25	perfume [4:1 peso/peso]	0,3 g
	Agua	disolver con agua hasta 50 g

Se homogeneizan separadamente bajo agitación las fases 1 y 2; se obtiene un gel espeso claro (fase espesante) y una fase de fijación. Después se incorpora agitando lentamente la fase de fijación en la fase espesante de modo que se obtiene un gel sólido, casi claro.

30 Se producen geles para el cabello con los polímeros de los ejemplos 2, 3, 4, 6, 11 y 13.

Geles para el cabello con espesante asociativo

Fase espesante (Fase 1):

	Aculyne®22 (30%)	6 g
	Agua	144 g
5	Euxil®K100	q.s.
	con AMP (al 90%)	ajustar el pH a 6,5 - 7,2

Fase de fijación (Fase 2):

	Polímero 1	6 g
	Cremophor® agua en aceite:	
10	perfume [4:1 peso/peso]	0,3 g
	Agua	diluir a 50 g disolviendo

Se homogeneizan separadamente bajo agitación las fases 1 y 2; se obtiene un gel espeso claro (fase espesante) y una fase de fijación. Después se incorpora agitando lentamente la fase de fijación en la fase espesante de modo que se obtiene un gel sólido, casi claro.

15 Se producen geles para el cabello análogos con los polímeros de los ejemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 y 14.

Geles para el cabello con espesante asociativo y polímero catiónico de fijación

Fase espesante (Fase 1):

	Aculyne 22 (al 30%)	6 g
20	Agua	144 g
	Euxil®K100	q.s.
	con AMP (al 90%)	ajustar el pH a 6,5 - 7,2

Fase de fijación (Fase 2):

	Polímero	1 4 g
25	Luviquat®Supreme (al 20%)	5 g
	Cremophor agua en aceite:	
	perfume [4:1 peso/peso]	0,3 g
	Agua	diluir a 50 g disolviendo

30 Se homogeneizan separadamente bajo agitación las fases 1 y 2; se obtiene un gel espeso claro (fase espesante) y una fase de fijación. Después se incorpora agitando lentamente la fase de fijación en la fase espesante de modo que se obtiene un gel sólido, casi claro

Se producen geles para el cabello análogos con los polímeros dos ejemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,13 y 14.

Geles para el cabello con espesante asociativo y polímero aniónico de fijación

## ES 2 526 252 T3

Fase espesante (Fase 1):

	Aculyne 22 (al 30%)	6 g
	Agua	144 g
	K100	q.s.
5	con AMP (al 90%)	ajustar el pH a 6,5 - 7,2

Fase de fijación (Fase 2):

	Polímero 1	3 g
	Ultrahold®Strong (100%)	3 g
	Cremophor agua en aceite:	
10	perfume [4:1 peso/peso]	0,3 g

Diluir con agua a 50 g, después ajustar con AMP hasta pH 7,5 a 8.

Se homogeneizan separadamente bajo agitación las fases 1 y 2; se obtiene un gel espeso claro (fase espesante) y una fase de fijación. Después se incorpora agitando lentamente la fase de fijación en la fase espesante de modo que se obtiene un gel sólido, casi claro.

15 Se producen geles para el cabello análogos con los polímeros de los ejemplos 2, 9, 10, 11, 12, 13 y 14.

	<u>Fijador en espuma</u>	<u>[% en peso]</u>
	Polímero 3 (Polvo)	1,00
	Cremophor®A 25 (Cetareth 25/ BASF)	0,2
	Comperlan®KD (Coamide DEA / Henkel)	0,1
20	Agua	78,7
	Con ácido láctico (90%) ajustar pH 5,5 a 6,5	
	Dimetiléter	10,0

Otros aditivos: perfume, agente conservante

Producción: pesar y disolver bajo agitación, completar hasta el volumen y añadir gas propelente.

25 Se producen fijadores en espuma análogos con los polímeros dos ejemplos 4, 5, 6, 7 y 8.

	<u>Shampoos</u>	<u>% en peso</u>
	A) Texapon®NSO al 28%	50,0
	Comperlan® KD	1,0
	Polímero 5	1,0
30	Agua	19,0
	Aceite esencial	q.s.
	B) Agua	28,0

(continuación)

Cloruro de sodio	1,0
Agente conservante	q.s.

5 Producción: pesar y disolver separadamente y mezclar bajo agitación las fases A y B, incorporar lentamente agitando la fase B en la fase A.

Se producen champú análogos con los polímeros de los ejemplos 6, 7 y 8.

Preparaciones cosméticas para el cabello

Crema estándar aceite en agua

	Fase oleosa :	% en peso	CTFA
10	Cremophor®A6	3,3	Cetareth-6 (y) estearilalcohol
	Cremophor®A25	3,3	Cetareth-25
	Glicerimonostearato s.e.	2,5	Glicerilestearato
	Aceite de parafina	7,5	Aceite de parafina
	Cetilalcohol	2,5	Cetil alcohol
15	Luvitol®EHO	3,2	Ceteariloctanoato
	Vitamina-E-acetato	1,0	Tocoferil acetato
	Nip-Nip	0,1	Metil- y Propil-4-hidroxibenzoato (7:3)
	Fase acuosa:	% en peso	
	Polímero 5	1,0	
20	Agua	74,0	agua
	1,2- Propilenglicol	1,5	Propilenglicol
	Germall II	0,1	Imidazolidinil-orea

Producción:

25 Pesar y homogenizar bajo agitación la fase oleosa y fase acuosa separadamente a una temperatura de aproximadamente 80°C; incorporar lentamente agitando la fase acuosa en la fase oleosa; bajo agitación enfriar lentamente a temperatura ambiente.

De modo análogo se producen cremas aceite-en-agua con los polímeros de los ejemplos 6, 7, 8,11, 13 y 14. Para los polímeros 5, 6, 7 y 8 se ajusta la fase acuosa con ácido láctico a pH 5-6, para los polímeros 11, 13 y 14 se ajusta con trietanolamina a pH 6,5 a 7,2.

30 Loción estándar para el día

Fase oleosa:	%	Nombre CTFA
Cremophor®A6	1,5	Cetareth-6 (y) estearil alcohol
Cremophor®A25	1,5	Cetareth-25

(continuación)

	Glicerina monostearato s.e.	5,0	glicerilestearato
	Uvinul®MS 40	0,5	Bezofenona-4
	Aceite de parafina	3,5	aceite de parafina
5	Cetilalcohol	0,5	Cetil Alcohol
	Luvitol®EHO	10,0	Cetearil octanoato
	D-Panthenol 50 P	3,0	Pantenol y propilenglicol
	Vitamina-E-acetato	1,0	Tocoferil acetato
	Tegiloxan®100	0,3	Dimeticona
10	Nip-Nip	0,1	Metil- y Propil-4-hidroxibenzoato (7:3)
	Fase acuosa:		
	Polímero 5	0,5	
	Agua	71,0	agua
	1,2- Propilenglicol	1,5	Propilenglicol
15	Germall II	0,1	Imidazolidinil-urea

Producción:

Pesar y homogenizar bajo agitación la fase oleosa en la fase acuosa separadamente, a una temperatura de aproximadamente 80°C; incorporar agitando lentamente la fase acuosa en la fase oleosa; bajo agitación enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

20 Se producen lociones análogas con los polímeros de los ejemplos 6, 7 y 8.

**REIVINDICACIONES**

1. Polimerizado obtenible mediante polimerización por precipitación, el cual contiene copolimerizados

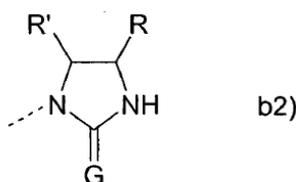
a) 80 a 99,9 % en peso de por lo menos un monómero a) no iónico soluble en agua elegido de entre N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama

y

b) 0,1 a 20 % en peso de un monómero elegido de entre

b1) metacrilamida,

b2) compuestos que pueden polimerizar por radicales libres, que contienen un elemento estructural de la fórmula b2)



donde R y R' representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo,

donde R y R' también pueden estar enlazados de modo covalente, y G representa O o NH,

b3) polihidroxicompuestos que portan por lo menos un grupo alilamino y b4) sus mezclas,

donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

2. Polimerizado según la reivindicación 1, donde el polimerizado contiene copolimerizada a) N-vinilpirrolidona.

3. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde los polimerizados contienen copolimerizado de 0,5 a 15 % en peso de otros monómero c) diferentes de a) y b), donde la cantidad total de todos los monómeros copolimerizados es de 100 % en peso.

4. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde los polimerizados contienen copolimerizado N-vinilimidazol como un monómero c2).

5. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde los polimerizados contienen copolimerizado ácido acrílico como un monómero c1).

6. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde los polimerizados contienen copolimerizado N-vinilpirrolidona como monómero a) y ácido acrílico como monómero c) c1) y uno o varios elegidos de entre c2) N-vinilimidazol, c3) DMAEMA y c4) DMAPMAM.

7. Polimerizado según la reivindicación 6, donde la relación en peso de c1) a la suma de c2), c3) y c4) es inferior o igual a 1:2 o superior o igual a 2:1.

8. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde los polimerizados contienen metacrilamida copolimerizada como un monómero b).

9. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde los polimerizados contienen ureidometacrilato copolimerizado como un monómero b).

10. Polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde los polimerizados contiene copolimerizado por lo menos un entrelazador.

11. Preparaciones cosméticas para el cabello que contienen por lo menos un polimerizado por precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Método para el tratamiento del cabello caracterizado porque el cabello es puesto en contacto con el polimerizado por precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 10.

5 13. Método para la producción de polimerizados según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el método incluye una polimerización por precipitación.