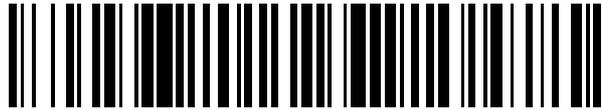


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 578**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/28** (2006.01)  
**C08L 33/14** (2006.01)  
**D06M 13/46** (2006.01)  
**D06M 15/27** (2006.01)  
**D06M 15/29** (2006.01)  
**D06M 23/00** (2006.01)  
**C08F 220/38** (2006.01)  
**D06M 15/263** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2010 E 12161487 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2481762**

54 Título: **Acabados recargables para materiales textiles**

30 Prioridad:

**08.09.2009 CH 13912009**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2015**

73 Titular/es:

**SCHOELLER TEXTIL AG (100.0%)  
Bahnhofstrasse 17  
9475 Sevelen, CH**

72 Inventor/es:

**HOLZDÖRFER, UWE;  
GAUPP, THEO;  
LOTTENBACH, ROLAND y  
HÜBNER, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 531 578 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**

Acabados recargables para materiales textiles

**5 Campo técnico**

La invención se refiere a compuestos poliméricos y formulaciones de acabado para el acabado de productos textiles, y a las correspondientes capas de acabado y productos textiles.

**10 Estado de la técnica**

Por el estado de la técnica se conoce una multiplicidad de acabados de productos textiles para dotar materiales textiles de propiedades funcionales adicionales. Por el término "materiales textiles" y "productos textiles" se entiende a este respecto en particular tanto fibras como productos textiles acabados (por ejemplo tejidos, géneros de punto por trama, materiales textiles no tejidos etc.), que pueden encontrarse por ejemplo como material textil o como producto ya procesado (por ejemplo prenda de vestir). Los materiales textiles pueden estar compuestos de todos los materiales discretos, conocidos, en particular materiales naturales y/o sintéticos, en particular algodón, lino, seda, cáñamo, yute, lana, fibra de pita, viscosa, poliamida, poliéster etc. así como mezclas de los mismos.

En el contexto de esta invención debe comprender el término "productos textiles" explícitamente también apósitos, por ejemplo de tiras adhesivas sanitarias (tiritas), así como materiales de vendaje.

Se sabe que pueden cargarse materiales textiles con sustancias y principios activos. Así pueden acabarse por ejemplo materiales textiles con ciclodextrinas como vehículo para principios activos y en estas ciclodextrinas pueden incorporarse principios activos de bajo peso molecular, desde donde éstas los liberan a continuación. Así pueden migrar los principios activos desde un producto textil hacia la piel del portador, donde éstos pueden desarrollar una acción determinada deseada. Por ejemplo, de esta manera pueden absorberse por vía transdérmica principios activos cosméticos y/o médicos.

Igualmente pueden cargarse materiales textiles por ejemplo con sustancias antibacterianas o fungicidas para prevenir por ejemplo la formación de olor, o con sustancias absorbedoras de UV para aumentar la absorción UV del tejido. Igualmente son concebibles sustancias que repelen insectos. En materiales textiles cargados con principios activos de bajo peso molecular se pierde en cada ciclo de lavado inevitablemente una parte de los principios activos. Por tanto es deseable en caso de material textiles modificados funcionalmente de este tipo poder cargar éstos de manera sencilla de nuevo con principios activos.

Igualmente se conoce el acabado de materiales textiles con las denominadas microcápsulas, que contienen principios activos de bajo peso molecular, así como la carga individual de materiales textiles con tales microcápsulas. Las microcápsulas tienen el inconveniente de que con acción mecánica y destrucción de las microcápsulas se liberan de manera brusca los principios activos. Tales acabados son por tanto poco adecuados para una liberación controlada durante un espacio de tiempo más largo.

**Objetivo de la invención**

Es objetivo de la invención poner a disposición una formulación de acabado ventajosa que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente y otros inconvenientes del estado de la técnica.

En particular, un objetivo de la invención es poner a disposición una formulación de acabado con la que puedan dotarse productos textiles y/o apósitos de un acabado, que puedan cargarse de manera eficaz y dirigida con microemulsiones catiónicas y/o principios activos catiónicos en solución. Preferentemente, la carga puede realizarse varias veces. Las gotitas de la microemulsión pueden contener en particular principios activos y otras sustancias activas.

Los principios activos de la capa de acabado deben poder liberarse con una velocidad de desorción definida.

Aún un objetivo de la invención es poner a disposición compuestos poliméricos para una formulación de acabado de este tipo o un acabado de este tipo.

Igualmente parte de la revelación es una microemulsión con la que puede cargarse una capa de acabado de acuerdo con la invención con compuestos de bajo peso molecular, en particular principios activos. Preferentemente puede realizarse una carga de este tipo en gran dilución de la emulsión, por ejemplo durante un proceso de lavado.

Estos y otros objetivos se consiguen mediante un compuesto polimérico de acuerdo con la invención, una formulación de acabado con un compuesto polimérico de este tipo, una capa de acabado con un compuesto polimérico de este tipo y un producto textil acabado o un apósito revestido, de acuerdo con las reivindicaciones independientes. Otras formas de realización y variantes preferentes se proporcionan en las reivindicaciones

dependientes.

### Descripción de la invención

5 Un compuesto polimérico de acuerdo con la invención comprende un copolímero de ácido acrílico de derivados de ácido acrílico y/o derivados de ácido metacrílico, que contiene: a) al menos un derivado de ácido acrílico y/o derivado de ácido metacrílico, sustituido con un grupo ácido sulfónico; b) al menos un derivado de ácido acrílico y/o derivado de ácido metacrílico, sustituido de manera hidrófila; c) al menos un derivado de ácido acrílico y/o derivado de ácido metacrílico sustituido de manera lipófila; y d) al menos un derivado de ácido acrílico y/o derivado de ácido metacrílico que actúa como agente reticulador.

10 Un posible monómero de derivado de ácido acrílico o ácido metacrílico con un grupo ácido sulfónico es por ejemplo ácido 2-acrilóil-2-metil-propanosulfónico. Los grupos ácido sulfónico del compuesto polimérico de acuerdo con la invención facilitan en la matriz polimérica sitios de carga negativos, de manera análoga a un polímero intercambiador de iones. Los sitios de carga están desprotonados a este respecto, debido al valor de pK muy bajo de los grupos ácido sulfónico, con los valores de pH habituales durante el lavado. Debido a los sitios de carga negativos de la matriz polimérica resulta una carga de superficie negativa que naturalmente está compensada por cationes. Sin querer limitarse a una determinada explicación, la acción de acuerdo con la invención del compuesto polimérico se encuentra en que partículas dispersadas cargadas con una carga de superficie positiva de una microemulsión o también principios activos cargados positivamente tales como por ejemplo clorhidratos de compuestos heterocíclicos u otros compuestos catiónicos pueden incorporarse en la matriz del compuesto polimérico de acuerdo con la invención. La matriz polimérica dispone, debido a los sitios de carga negativos, de una carga de superficie negativa. De esta manera puede incorporarse la fase dispersada de una correspondiente emulsión o los compuestos catiónicos de manera eficaz en una capa de acabado de acuerdo con la invención.

15 20 25 En la fase dispersada de una emulsión de este tipo están contenidos compuestos de bajo peso molecular que deben desarrollar una cierta acción. Los compuestos mencionados pueden liberarse de nuevo desde la capa de acabado de manera controlada, es decir de manera continua durante un espacio de tiempo más largo, o permanecen en el sitio. Por ejemplo, los principios activos tras la carga de un material textil pueden acceder desde éste a la piel del portador, allí pueden absorberse por vía transdérmica y desarrollar completamente su acción específica. El comportamiento de desorción puede apropiarse a este respecto mediante el control de la proporción de hidrofilia/lipofilia, o sea mediante el ajuste de las propiedades anfífilas de la capa donadora. Así es posible por ejemplo sin problemas ajustar el tiempo de desorción a 16 h, lo que corresponde a un tiempo de carga realista de materiales textiles en el cuerpo, u opcionalmente adaptarlo a una duración discrecional, deseada.

30 35 Si el material textil cargado con la sustancia activa se lleva directamente en el cuerpo, el calor, el rozamiento y la humedad desencadenan el proceso de descarga. Una capa de acabado de acuerdo con la invención, designada también como capa donadora, tiene además la propiedad de que la desorción puede desencadenarse por las sales en el sudor corporal. En particular, los iones sodio existentes en el sudor aumentan la liberación de principios activos desde la capa donadora a la piel. Los sitios del cuerpo correspondientemente sometidos a esfuerzo, por ejemplo en actividad deportiva, pueden proveerse debido a ello preferentemente de principios activos.

40 45 Una capa de acabado de acuerdo con la invención puede descargarse con frecuencia de manera discrecional y cargarse de nuevo.

50 La carga de un producto textil acabado con un compuesto polimérico de acuerdo con la invención puede realizarse también con una dilución comparativamente fuerte de la emulsión. Así puede añadirse por ejemplo una emulsión de este tipo en un último ciclo de lavado de un programa de lavado de una lavadora doméstica al agua de lavado, de manera análoga a un suavizante. Una carga puede realizarse sin embargo también por medio de lavado a mano o mediante pulverización de los materiales textiles, lo que puede ser ventajoso dependiendo del fin de aplicación. En caso de apósitos, el revestimiento se realiza preferentemente en el entorno estéril de la instalación de preparación. En caso de materiales de vendaje es posible una recarga análoga como con ropa.

55 60 De manera análoga sería concebible que la matriz polimérica presentara sitios de carga positivos, por ejemplo en forma de grupos amonio cuaternario en lugar de los grupos ácido sulfónico, de modo que se adsorben a la misma partículas de emulsión con una carga de superficie negativa. Una variante de este tipo tiene sin embargo el inconveniente de que durante el lavado de un producto textil acabado de manera correspondiente pueden incorporarse los tensioactivos aniónicos habituales en los sitios de carga positivos, con lo cual estos sitios de carga están blindados y ya no son accesibles.

65 Para que la capacidad de carga de una capa de acabado sea óptima, deberían estar accesibles a ser posible muchos sitios de carga para las partículas de la emulsión. Para este fin es ventajoso por tanto cuando la capa de acabado sobre el material textil presenta un cierto hinchamiento, dado que de esta manera aumenta la superficie accesible de la matriz polimérica y con ello también la carga de superficie accesible.

Para conseguir la capacidad de hidratación y capacidad de hinchamiento deseadas de la capa de acabado de acuerdo con la invención, el compuesto polimérico de acuerdo con la invención contiene monómeros de derivado de ácido acrílico o ácido metacrílico sustituidos de manera hidrófila, tales como por ejemplo metacrilato de etilglicol, metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), y/o metacrilatos de mPEG, en particular metacrilato de mPEG-1000 y metacrilato de mPEG-350. HEMA tiene el efecto adicional de que en una fijación de la capa de acabado sobre el material textil actúa también como sitio de acoplamiento para monómeros reticuladores, lo que conduce a una reticulación interna de polímero. En total, las capas de acabado con HEMA se comportan más bien de manera frágil cuando no están hidratadas, mientras que las capas de acabado con metacrilato de mPEG permanecen más bien elásticas en el estado seco.

Los monómeros de derivado de ácido acrílico o ácido metacrílico sustituidos de manera lipófila, tales como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo, garantizan una cierta lipofilia de la matriz de una capa de acabado de acuerdo con la invención. La relación de las proporciones de monómeros hidrófilos y lipófilos determina a este respecto entre otras cosas las propiedades de sorción y desorción de una capa de acabado de acuerdo con la invención. Además pueden migrar los compuestos lipófilos dentro de las partículas de emulsión adsorbidas a los dominios lipófilos de la matriz polimérica, lo que aumenta la capacidad de carga de la capa de acabado.

Para conseguir una permanencia suficiente de la capa de acabado sobre el producto textil, debe fijarse la capa de acabado sobre las fibras. Para ello se reticula el compuesto polimérico de acuerdo con la invención con las fibras de material textil. Se conocen agentes reticuladores para acabados textiles por el estado de la técnica. Un posible monómero reticulador para un compuesto polimérico de acuerdo con la invención es por ejemplo N-(butoximetil)-acrilamida. En una fijación térmica y/o catalizada con ácido se une el correspondiente monómero de manera covalente con grupos OH y NH<sub>2</sub> de las fibras.

Ventajosamente, los monómeros reticuladores del copolímero de ácido acrílico se seleccionan de un grupo que está constituido por N-(butoximetil)-acrilamida, N-(metilol)-acrilamida, metacrilato de glicidilo, p-EMKO-TDI-o-HEMA y metacrilato de EMKO-2-(N-(terc-butil){[(3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexil)-metil]-amino}carbonilamino)-etilo.

Un compuesto polimérico de acuerdo con la invención puede contener otros compuestos poliméricos, por ejemplo poliétersulfonas, poliuretanos, poliésteruretanos, poliéteruretanos, poliamidas o mezclas de los mismos. Un compuesto polimérico de acuerdo con la invención puede ser una combinación de distintos compuestos poliméricos de este tipo que pueden reticularse ventajosamente.

Para generar una capa de acabado de acuerdo con la invención sobre un producto textil o un apósito, se aplica una formulación de acabado sobre el producto textil o el apósito, por ejemplo en un baño acuoso. La formulación de acabado contiene un compuesto polimérico de acuerdo con la invención en forma disuelta y/o en forma de una microemulsión. Tras una primera etapa de secado se fija el compuesto polimérico térmicamente y/o de manera catalizada con ácido sobre la base de fibras. El experto conoce los correspondientes procedimientos para el acabado de materiales textiles con revestimientos poliméricos por el estado de la técnica.

Una formulación de acabado de acuerdo con la invención puede contener además de los compuestos poliméricos de acuerdo con la invención otros polímeros tales como PES, PU, PUE, PA y sistemas de agente reticulador etc. y/o mezclas de los mismos. Debido a su estructura anfífila, los compuestos poliméricos de acuerdo con la invención son miscibles y/o pueden reticularse con muchos polímeros o pueden procesarse para dar combinaciones.

La sorción de partículas de emulsión en una capa de acabado de acuerdo con la invención está representada esquemáticamente en la figura 1. Mediante la absorción de agua del entorno, por ejemplo humedad del aire o agua de lavado del proceso de carga, se hidrata la capa de acabado 3 fijada sobre la base de fibras 1 y se hincha. Los sitios de carga negativos de la matriz polimérica se vuelven accesibles. Si ahora se pone en contacto la capa de acabado 3 con una emulsión cuyas partículas de emulsión 2 presentan una carga de superficie positiva, entonces pueden migrar estas partículas 2 a los poros y huecos de la matriz polimérica (figura 1(a)), donde se incorporan en la matriz polimérica (figura 1(b)).

En un procedimiento de acuerdo con la revelación para la carga de productos textiles con compuestos de bajo peso molecular se dota a) un producto textil de una capa de acabado, cuya superficie accesible presenta una carga negativa; b) el producto textil se pone en contacto con una emulsión, por ejemplo mediante inmersión del producto textil en la emulsión o mediante aplicación por pulverización de la emulsión sobre el producto textil. Al menos un compuesto de bajo peso molecular está contenido en la fase dispersada de la emulsión. La superficie límite de la fase dispersada presenta una carga positiva. En lugar de una emulsión puede usarse también una solución cuando el compuesto de bajo peso molecular está disuelto en la misma.

Preferentemente se realiza la etapa b) varias veces, en intervalos temporales discretos. De esta manera pueden cargarse los materiales acabados siempre de nuevo con los compuestos de bajo peso molecular deseados.

Preferentemente, en el caso de la emulsión con el compuesto de bajo peso molecular se trata de una emulsión de acuerdo con la revelación tal como se describe a continuación.

Una emulsión de acuerdo con la revelación contiene al menos un compuesto de bajo peso molecular, con el que deben cargarse los materiales textiles, en la fase dispersada de la emulsión. La superficie de las partículas de la fase dispersada presenta una carga positiva. Ésta está compensada naturalmente por contraiones cargados negativamente. Ventajosamente, la carga de superficie de las partículas de la fase dispersada de la emulsión asciende al menos a 15 mC/g de emulsión, de manera especialmente ventajosa al menos 90 mC/g de emulsión.

La carga de superficie positiva de las partículas de emulsión se consigue mediante emulsionantes o compuestos tensioactivos que presentan en su extremo polar una carga positiva. Estas cargas positivas se encuentran entonces en una emulsión de aceite en agua en la superficie de las partículas. Como compuestos tensioactivos son adecuadas por ejemplo lecitina, en particular fosfatidilcolina-lecitinas, y/o compuestos de amonio cuaternario con uno o dos restos lipófilos de cadena larga, en particular beheniltrimetilamonio, o N<sup>alfa</sup>-lauroil-L-arginato de etilo/HCl.

Para que las partículas de la fase dispersada puedan penetrar en la matriz polimérica hinchada de la capa de acabado, el diámetro de las partículas no debería sobrepasar un cierto tamaño. Cuanto más pequeñas sean las partículas mejor y más rápidamente pueden penetrar en los poros de la matriz polimérica y pueden acumularse en la matriz. Preferentemente, al menos el 90 % en volumen de las partículas de la fase dispersada de la emulsión presenta un diámetro hidrodinámico inferior a 1000 nm, de manera especialmente preferente inferior a 700 nm.

La emulsión puede ser una emulsión de aceite en agua, encontrándose al menos un compuesto de bajo peso molecular en la fase dispersada lipófila. Esta variante es adecuada en particular para compuestos de bajo peso molecular lipófilos.

Para compuestos de bajo peso molecular hidrófilos son adecuadas por ejemplo emulsiones de agua en aceite en agua, encontrándose al menos un compuesto de bajo peso molecular en la fase dispersada acuosa dentro de la fase dispersada lipófila. Igualmente son adecuadas emulsiones que contienen liposomas, encontrándose los compuestos de bajo peso molecular hidrófilos en este caso en la fase acuosa dentro de los liposomas.

Si deben cargarse tanto compuestos lipófilos como hidrófilos sobre el material textil, entonces pueden combinarse también los distintos tipos de emulsión. Como alternativa pueden aplicarse también secuencialmente distintas emulsiones.

Es igualmente parte de la revelación el uso de una emulsión dada a conocer para la carga de un producto textil o de un apósito con compuestos de bajo peso molecular lipófilos y/o hidrófilos, presentando preferentemente el producto textil o el apósito una capa de acabado de acuerdo con la invención, y/o habiéndose acabado con una formulación de acabado de acuerdo con la invención.

Una capa de acabado de acuerdo con la invención puede combinarse también con la tecnología 3XDry® dada a conocer en el documento WO 2002/075038 A1 de la parte solicitante. Así puede dotarse por ejemplo la capa de acabado de acuerdo con la invención hidrófila en el lado exterior de un revestimiento hidrófobo. De esta manera puede hacerse resistente al agua un material textil de acuerdo con la invención no sólo en su superficie externa, mientras que es hidrófilo además en el lado interno, sino que la capa hidrófoba sirve simultáneamente como barrera de principios activos hacia el exterior. Tales capas de barrera son habituales por ejemplo en caso de tiritas transdérmicas, donde los principios activos deben desorberse únicamente en una dirección definida.

Una capa de acabado de acuerdo con la invención dispone además de la propiedad de poder unir iones de metales pesados catiónicos tales como por ejemplo cadmio, plomo u otras sustancias tóxicas. Esto es importante en particular por ejemplo en países con altos contenidos en arsénico en el agua potable, dado que de esta manera puede hacerse comestible el agua potable. La regeneración del material textil acabado con la capa polimérica puede realizarse mediante sal, agua de mar, jabón o detergente en polvo. Además puede unir una capa de acabado de acuerdo con la invención impurezas orgánicas en agua, por ejemplo diésel o gasolina, dado que pueden adsorberse impurezas orgánicas en las estructuras lipófilas de los compuestos poliméricos anfifílicos de acuerdo con la invención. Mediante esta posibilidad de aplicación puede usarse un material textil de acuerdo con la invención para el procesamiento de agua potable.

## Realización de la invención

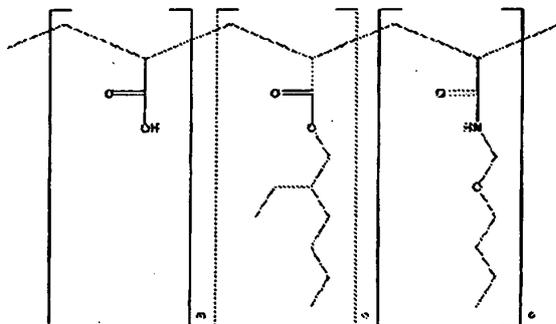
Los ejemplos proporcionados a continuación sirven para la ilustración, sin embargo no son adecuados para limitar la invención a las características dadas a conocer en el presente documento.

### A. Polímeros

#### Compuesto polimérico P-002

En el caso del compuesto polimérico P-002 se trata de un copolímero de ácido acrílico, concretamente poli(ácido acrílico-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida). Éste contiene los monómeros ácido acrílico, cuyo grupo ácido carboxílico sirve para la facilitación de sitios de carga negativos en la matriz polimérica;

acrilato de 2-etilhexilo, como grupo lipófilo, y N-(butoximetil)-acrilamida. Ésta última sirve para la reticulación del polímero con grupos OH y NH<sub>2</sub> de las fibras textiles. La síntesis se realiza por medio de polimerización en emulsión por radicales.



5

#### Solución de productos de partida:

Peso	Denominación de producto
30,0	ácido acrílico, 99,5 %, estabilizado, Acros Organics, M = 72,06 g/mol, d = 1,050 g/ml, p.e. = 1 39 °C
115,5 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics, d = 0,880 g/ml, p.e. = 215 °C
4,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries, d = 0,96 g/ml, p.e. = 125-128 °C/0,03 mmHg
4,5 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,75 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika
25,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
275,0 g	agua desionizada

10 **Solución de iniciadores** (corresponde al 1 % en peso de V-501 con respecto a monómeros y agentes reticuladores):

Peso	Denominación de producto
1,5 g	V-501: 4, 4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico), ≥ 98,0 %, Fluka, M = 280,28 g/mol
1,0 g	hidróxido de sodio al 50 %
50,0 g	agua desionizada

15 **Dispositivo:** matraz redondo de cuatro cuellos de 1 l con agitador, condensador de reflujo, septo y sensor de temperatura. Una salida con llave en el condensador de reflujo sirve para la evacuación y aireación con nitrógeno.

20 **Homogeneización previa:** la solución de productos de partida se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión, de manera que se produce una emulsión de brillo azul. 1 g de solución de productos de partida homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40). Viscosidad: 1,01 mPa · s. La distribución de tamaño de partícula se determinó por medio de espectroscopía de correlación de fotones (PCS) (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, WR14 1XZ, RU; modelo: Zetasizer Nano-S ZEN1600): pico 1: d(H) = 1140 nm - 98,1 % en volumen; pico 2: d(H) = 5290 nm - 1,9 % en volumen.

25 **Síntesis:** se disponen 455 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y se calientan hasta 90 °C. A continuación se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 25 g de solución de iniciadores a través del septo. La reacción comienza inmediatamente. Debido a la fuerte exoterma (5 °C/min) se contraenfía inmediatamente con un baño de agua y la temperatura de reacción se mantiene constante a 90 °C. (no puede detectarse ninguna exoterma posterior). Tras reducirse la exoterma inicial se añaden tras 40 min de nuevo por medio de una jeringa los restantes 27 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exoterma posterior).

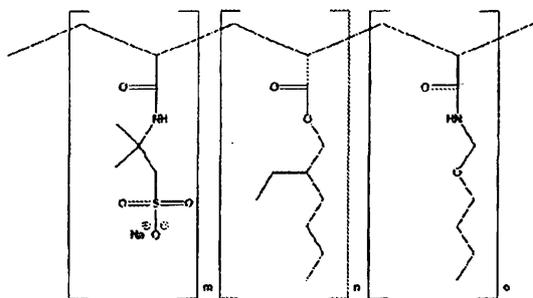
35 **Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 2 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa: peso = 2,023 g de solución de emulsión blanca, muy fluida; peso resultante = 0,594 g de polímero blanco lechoso; sustancia seca: 29,36 % (TS<sub>100</sub> % de conversión teórica: 30,87 %) = 95,1 % de rendimiento. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se mezcla en un tubo de ensayo con THF, ópticamente puede detectarse un ligero

hinchamiento. pH = 3,3.

**Solución de reacción:** la solución de reacción de brillo azul-rosa, de baja viscosidad se enfría hasta temperatura ambiente. 1 g de solución de reacción se diluye con 39 g de agua (1:40). Viscosidad: 1,05 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 503 nm - 92,6 % en volumen; pico 2: d(H) = 5220 nm - 7,4 % en volumen. A la solución de reacción diluida 1:40 se añade 1 ml de solución de amoníaco al 25 %, para determinar la accesibilidad de los grupos carboxilo o la capacidad de hinchamiento de polímero. Viscosidad: 2,36 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 587 nm - 93,3 % en volumen; pico 2: d(H) = 5340 nm - 6,70 % en volumen. Volumen de gota de emulsión (calculado): pico 1: V(H) = 66,6E+6 nm<sup>3</sup> sin NH<sub>3</sub>; pico 1: V(H) = 105,9E+6 nm<sup>3</sup> con NH<sub>3</sub>; Hinchamiento de gota de emulsión: pico 1: 59 % de aumento de volumen.

**Compuesto polimérico P-004**

El compuesto polimérico P-004 poli(2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) contiene los monómeros 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio, acrilato de 2-etilhexilo y N-(butoximetil)-acrilamida. Los grupos sulfonato facilitan los sitios de carga negativos en la matriz polimérica.



**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
30,0 g	ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
115,5 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics, d = 0,880 g/ml, p.e. = 215 °C
4,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
4,5 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,75 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika
25,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/l mmHg
12,7 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
262,3 g	agua desionizada

**Homogeneización previa:** la solución de productos de partida (pH = 6,5) se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión, de manera que se produce una emulsión de brillo azul. 1 g de solución de productos de partida homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40). Viscosidad: 0,95 mPa · s; distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 1370 nm - 93,9 % en volumen; pico 2: d(H) = 4780 nm - 6,1 % en volumen.

**Síntesis:** solución de iniciadores como en P-002, el 1 % en peso de V-501 con respecto a monómeros y agentes reticuladores. Dispositivo como en P-002. Se disponen 455 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y se calientan hasta 90 °C. Al conseguir aproximadamente 70 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 25 g de solución de iniciadores a través de un septo. La reacción comienza inmediatamente. Debido a la fuerte exotermia (5 °C/min) se contraenfría inmediatamente y la temperatura de reacción se mantiene constante a 90 °C. Tras reducirse la exotermia inicial se añaden tras 30 min de nuevo por medio de una jeringa los restantes 27 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). La solución de reacción produce espuma durante aproximadamente 30 min, sin embargo después desaparece la espuma de nuevo.

**Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 2 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa: peso = 2,024 g de solución de emulsión blanca, muy fluida. Peso resultante = 0,609 g de polímero blanco lechoso, ligeramente pegajoso. Sustancia seca: 30,09 % (TS<sub>100</sub> % de conversión teórica: 31,50 %) = 95,5 % de rendimiento.

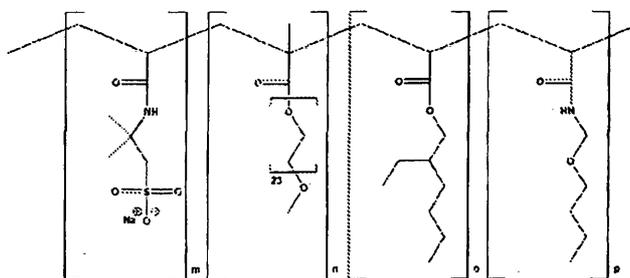
Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se mezcla en un tubo de ensayo con THF, ópticamente puede detectarse una capacidad de hinchamiento. pH = 8,5.

5 **Solución de reacción:** la solución de reacción de baja viscosidad de brillo azul se enfría hasta temperatura ambiente. 1 g de solución de reacción se diluye con 39 g de agua (1:40). Viscosidad 1,33 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 329 nm - 100 % en volumen; pico 2: no existe ninguna señal.

**Compuesto polimérico P-005**

10 El compuesto polimérico P-005 poli(2-acrililamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de mPEG-1000-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) contiene además de 2-acrililamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio, acrilato de 2-etilhexilo, y N-(butoximetil)-acrilamida como monómero adicional metacrilato de mPEG1000. El monómero de metacrilato de mPEG1000 sirve para la hidrofiliación de la capa polimérica, que puede así absorber agua, para que los sitios de carga negativos en la matriz sean más accesibles.

15



**Solución de productos de partida:**

20

Peso	Denominación de producto
30,0 g	ácido 2-acrililamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
120,0 g	Plex 6969-O: metacrilato de mPEG-1000 (contiene el 50 % de agua y el 1-5 % ácido metacrílico), Evonik Industries, M = 1000 g/mol, d = 1,08 g/ml
40,5 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics, d = 0,880 g/ml, p.e. = 215 °C
4,5 g	monómero de Cylink NBMA N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytac Industries
4,5 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,75 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika
25,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
21,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
194,0 g	agua desionizada

25 **Síntesis:** solución de iniciadores como en P-002, el 1 % en peso de V-501 con respecto a monómeros y agentes reticuladores. Dispositivo como en P-002. Homogeneización previa como en P-002. Se disponen 455 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y se calientan hasta 90 °C. Al alcanzar aproximadamente 70 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de la presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 25 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 90 °C. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los restantes 27 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce una emulsión de brillo azul. La solución de reacción, cuya viscosidad aumenta, forma espuma durante aproximadamente 30 min, sin embargo después desaparece la espuma de nuevo.

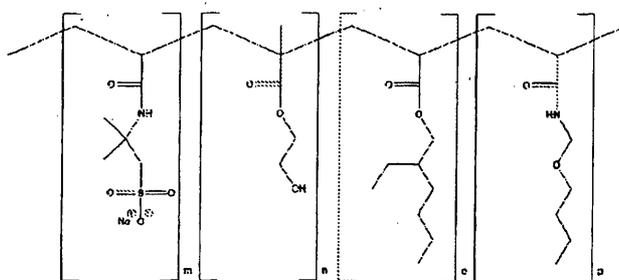
30 **Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 2 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa: peso= 2,185 g de solución de emulsión blanca viscosa. Peso resultante = 0,746 g de polímero marrón, ligeramente pegajoso. Sustancia seca: 34,14 % (TS<sub>100</sub> % de conversión teórica: 31,81 %) = 107,3 % (debido a la pérdida de disolvente durante la reacción no se trata según esto de rendimiento). Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte sobre agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece insuficiente. pH = 6,5.

35

40

**Compuesto polimérico P-008**

5 El compuesto polimérico P-008 poli(2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) contiene los monómeros 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio, metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), acrilato de 2-etilhexilo y N-(butoximetil)-acrilamida. HEMA sirve para la hidrofiliación de la capa polimérica, que puede así absorber agua, para que los sitios de carga negativos en la matriz sean más accesibles.



10 Para evitar una absorción completa del disolvente mediante el polímero que puede hincharse mucho se diluye la solución de productos de partida con 2-propanol y agua en 1:4. La solución de iniciadores se usa de manera no diluida para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.

15 Solución de productos de partida:

Peso	Denominación de producto
5,0 g	ácido 2-acriloil-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
6,7 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 95 %, Fluka, d = 1,07 g/ml, p.e. = 205-208 °C
4,5 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics, d = 0,880 g/ml, p.e. = 215 °C
0,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytac Industries
10,0 g	2-propanol EP4, Schweizerhall, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
20,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
2,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
12,0 g	agua desionizada

**Solución de iniciadores:**

Peso	Denominación de producto
1,7 g	V-501: 4, 4'-azobis-(ácido 4-cianoaléxico), > 98,0 %. Fluka, M = 280,28 g/mol
0,8 g	hidróxido de sodio al 50 %
67,5 g	agua desionizada

20 Se usa 1/10 de la solución de iniciadores, lo que corresponde al 1 % en peso de V-501 con respecto a monómeros y agentes reticuladores.

25 **Dispositivo:** un tubo Schlenk de 50 ml con agitador magnético y septo se monta sobre una placa de calefacción con agitador magnético con un bloque de calefacción de aluminio y se equipa con un sensor de temperatura. La salida con llave en el tubo Schlenk sirve para la evacuación y aireación con nitrógeno.

30 **Síntesis:** se disponen 10 g de solución de productos de partida (pH = 5,5) en el tubo Schlenk y se diluyen mediante adición de 10 g de 2-propanol y 20 g de agua en 1:4. Después se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión se conduce nitrógeno por detrás del tubo Schlenk. Ahora se calienta por medio de una camisa de calefacción hasta 90 °C. Al alcanzar aproximadamente 70 °C se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 3,5 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 82 °C (punto de ebullición de 2-propanol). Se produce una solución transparente, blanquecina. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los restantes 3,5 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior).

40 **Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 8 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa. Peso = 8,033 g de solución transparente, blanca azulada. Peso resultante = 0,584 g de polímero transparente, marrón dorado, no pegajoso, frágil. Sustancia seca: 7,27 % (TS<sub>100 %</sub> de conversión teórica: 6,40 %) = 113,6 % (debido a la pérdida de disolvente durante la reacción no se trata según esto de rendimiento). Comportamiento de hinchamiento: el

polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha algo. El polímero parece estar visualmente reticulado sólo ligeramente. pH = 6,7.

**Compuesto polimérico P-009**

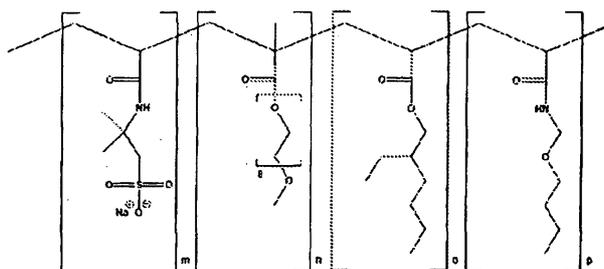
El compuesto polimérico P-009 se prepara de manera análoga a P-008. La solución de productos de partida se diluye sólo 1:2, sin embargo con hexilenglicol (p.e. = 197 °C) en lugar de 2-propanol, para aumentar la temperatura de polimerización hasta 90 °C. La solución de iniciadores se usa de nuevo sin diluir para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.

**Síntesis:** la solución de productos de partida, la solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. Se disponen 19 g de solución de productos de partida (pH = 5,5) en el tubo Schlenk y se diluyen mediante adición de 19 g de hexilenglicol en 1:2. Después se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de la presión se conduce nitrógeno por detrás del tubo Schlenk. Ahora se calienta por medio de una camisa de calefacción hasta 90 °C. Al alcanzar aproximadamente 70 °C se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 3,5 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 90 °C. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los restantes 3,5 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce una solución transparente, viscosa.

**Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 4 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa. Dado que debido al hexilenglicol poco volátil (p.e. = 197 °C) el polímero aún no está seco, se hincha con algo de agua y se seca otra vez durante 30 min a 180 °C en la estufa: peso = 4,093 g de solución transparente, blanca azulada. Peso resultante = 0,537 g de polímero transparente, marrón dorado, no pegajoso, frágil. Sustancia seca: 13,12 % (TS<sub>100</sub> % de conversión teórica: 12,36 %) = 106,1 % (debido a la pérdida de disolvente durante la reacción no se trata según esto de rendimiento). Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero inmediatamente se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece ser insuficiente. pH = 7,2.

**Compuesto polimérico P-010**

El compuesto polimérico P-010 - poli(2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) - se prepara de manera análoga a P-005, sin embargo con metacrilato de mPEG-350 en lugar de metacrilato de mPEG-1000, para someter a estudio la influencia de un monómero de mPEG de cadena corta sobre la permanencia. De manera adicional a los emulsionantes se añade aún adicionalmente 2-propanol para evitar una separación de fases de la solución de productos de partida.



**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
2,48 g	ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
3,30 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries, M = 418 g/mol, d = 1,08 g/ml
2,23 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,25 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
0,25 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,04 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
1,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
6,0 g	agua desionizada

**Homogeneización previa:** la solución de productos de partida se homogeneiza durante dos minutos en el baño de ultrasonidos.

5 **Síntesis:** solución de iniciadores, dispositivo como en P-008. Se disponen 30 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y se calientan hasta 80 °C. Al alcanzar aproximadamente 70 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de la presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 1,8 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 80 °C. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los aproximadamente restantes 1,7 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce un líquido opaco, de baja viscosidad.

15 **Control en procedimiento:** tras un tiempo de reacción de en total 4 h se extraen del dispositivo 2 g de solución de reacción, se proporcionan a una bandeja de aluminio tarada y durante 30 min se secan a 180 °C en la estufa: peso = 2,002 g de solución de emulsión blanca, viscosa. Peso resultante = 0,544 g de polímero blanco lechoso, no pegajoso. Sustancia seca: 27,17 % (TS<sub>100</sub> % de conversión teórica: 26,11 %) = 104,1 % (debido a la pérdida de disolvente durante la reacción no se trata según esto de rendimiento). Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece ser insuficiente. pH = 8,1.

25 **Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** se proporcionan 2 g de solución de reacción en una bandeja de aluminio tarada y se diluyen con 7 g de agua. Después se añade 1 g de solución madre de catalizador (50 g/kg de cloruro de magnesio x 6 H<sub>2</sub>O + 20 g/kg de ácido L-(+)-tartárico) y durante 30 min se seca a 180 °C en la estufa. Se obtiene como resultado un polímero blanco, ligeramente frágil. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos. El polímero se ha reticulado sólo de manera moderada.

30 **Resumen:** la polimerización por radicales con metacrilato de mPEG-350 en lugar de metacrilato de mPEG-1000 (P-005) discurrió con éxito. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo. Las propiedades de permanencia del polímero sin embargo no parecen ser mejores en comparación con P-005.

#### 35 **Compuesto polimérico P-011**

El compuesto polimérico P-011 se prepara de manera análoga a P-010, sin embargo con el 12 % de N-(butoximetil)-acrilamida como agente reticulador en lugar de sólo el 3 % como hasta ahora, para aumentar la permanencia.

#### 40 **Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
2,48 g	ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
3,30 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
1,49 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,99 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
0,25 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,04 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
1,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
6,0 g	agua desionizada

La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010.

45 **Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** se proporcionan 2 g de solución de reacción en una bandeja de aluminio tarada y se diluyen con 7 g de agua. Después se añade 1 g de solución madre de catalizador (50 g/kg cloruro de magnesio x 6 H<sub>2</sub>O+ 20 g/kg ácido L-(+)-tartárico) y durante 30 min se seca a 180 °C en la estufa. Se obtiene como resultado un polímero blanco, ligeramente frágil. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos. El polímero parece estar reticulado visualmente bastante bien.

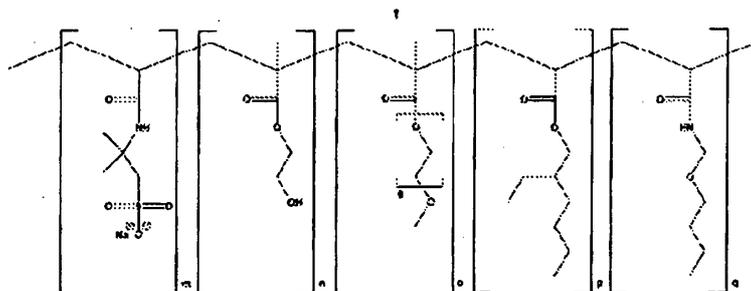
50 **Resumen:** la polimerización por radicales con el 12 % de N-(butoximetil)-acrilamida como agente reticulador en lugar de sólo el 3 % (P-010) discurrió con éxito. Un ensayo de reticulación con solución madre de catalizador mostraba que pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse en el intervalo de minutos, reticulado visualmente

bastante bien.

**Compuesto polimérico P-012**

5 En caso de P-012 se trata de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida). La composición es análoga a P-010, sin embargo con sólo el 10 % de metacrilato de mPEG-350, para ello sin embargo con el 30 % de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Dado que se realiza una polimerización en solución se trabaja sin emulsionantes.

10



**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
2,48 g	ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
0,83 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
2,48 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics, M = 130,15 g/mol, d = 1,07 g/ml, p.e. = 205-208 °C
2,23 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,25 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
1,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
6,0 g	agua desionizada

15

La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha mucho más y se desprende lleno de grumos. La permanencia parece ser mejor.

20

**Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** como P-011. Se obtiene como resultado un polímero blanco, ligeramente frágil. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos. El polímero no tiene buena permanencia, dado que debido a la alta proporción de HEMA es muy frágil.

25

**Compuesto polimérico P-013**

30 En el caso de P-013 se trata de manera análoga a P-012 de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida). Adicionalmente se eleva el agente reticulador hasta el 12 %. De nuevo se somete a estudio la capacidad de hinchamiento y la reticulación. En comparación con P-012 se usan de nuevo los emulsionantes.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
2,48 g	ácido 2-acriloilamino-2-metilpropano-sulfónico, > 98,0 %, Fluka
0,83 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries, M = 418 g/mol, d = 1,08 g/ml
2,48 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,49 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,99 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
0,25 g	Disponil AFX 1080, Cognis Deutschland GmbH & Co KG
0,04 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika

5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 9 0-9 5 °C/1 mmHg
1,0 g	hidróxido de sodio al 50 % (considerando el contenido en agua)
6,0 g	agua desionizada

La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. En el transcurso de la polimerización se vuelve la solución de reacción cada vez más viscosa. El agitador se detiene y se forma un gel muy pegajoso. La reacción se interrumpe.

5 **Resumen:** el aumento del contenido en agentes reticuladores del 3 % al 12 % en comparación con P-012 aumentó la viscosidad de la solución de reacción de manera que se formó un gel muy pegajoso, que no podía agitarse. Puede intentarse trabajar sin emulsionantes, o sea realizar una polimerización en solución.

#### 10 **Compuesto polimérico P-014**

P-014 corresponde a P-013, sin embargo sin emulsionantes. Solución de productos de partida: de manera idéntica a P-013, sin emulsionantes (Disponil AFX 1080, dodecilsulfato de sodio). La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. En el transcurso de la polimerización se vuelve la solución de reacción cada vez más viscosa. El agitador se detiene y se forma un gel muy pegajoso. La reacción se interrumpe.

15 **Resumen:** a pesar de prescindir de los emulsionantes en comparación con P-013 debía interrumpirse la polimerización de nuevo, dado que se produjo un gel muy pegajoso, que no podía agitarse. La polimerización debe repetirse por consiguiente de manera diluida.

#### 20 **Compuesto polimérico P-015**

P-015 corresponde a P-014. Para evitar la formación de gel del polímero durante la reacción, se diluye la solución de productos de partida con agua en 1:2. La solución de iniciadores se usa de manera no diluida, para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.

25 **Síntesis:** la solución de productos de partida como P-013, sin emulsionantes (Disponil AFX 1080, dodecilsulfato de sodio). La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. Se disponen 15 g de solución de productos de partida homogeneizada en el tubo Schlenk y se diluyen mediante adición de 15 g de agua en 1:2. Con los 30 g obtenidos de solución se procede posteriormente de manera análoga a P-010. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha lentamente y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra de manera quebradiza.

30 **Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** como P-011. Se obtiene como resultado un polímero blanco, no pegajoso. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha lentamente y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra en forma de grano (de manera quebradiza).

35 **Resumen:** la formación de gel del polímero durante la reacción pudo evitarse sin problemas en comparación con P-013 y P-014 mediante la dilución (1:2) de la solución de productos de partida con agua.

#### 40 **Compuesto polimérico P-016**

P-016 se basa en P-015. Para la optimización de la síntesis se usa directamente la sal de sodio de AMPS en lugar del monómero de ácido sulfónico. Debido a ello puede prescindirse de la neutralización necesaria de la solución de productos de partida con hidróxido de sodio.

#### 45 **Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
2,48 g	Monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio (contiene aproximadamente el 50 % de agua), Lubrizol, M = 229,23 g/mol, d = 1,21 g/ml
0,83 g	metacrilato de PEG-350, > 95 %, Evonik Industries
2,48 g	metacrilato de 2-hidroxiethyl (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,49 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,99 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

La solución de iniciadores, el dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha lentamente y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra de manera quebradiza.

**Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** como e n P-011. Se obtiene como resultado un polímero blanco, no pegajoso. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra en forma de grano (de manera quebradiza).

**Resumen:** el rendimiento y las propiedades de P-016 corresponden a aquéllos de P-015. Debido a ello puede prescindirse de el AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico) muy ácido, que debía neutralizarse antes de la polimerización hasta ahora siempre con hidróxido de sodio. La sustitución por la sal de sodio de AMPS reduce no sólo claramente el esfuerzo de trabajo, sino que puede considerarse también la protección para la salud del colaborador, pudiéndose prescindir del AMPS muy corrosivo y irritante.

#### Compuesto polimérico P-017

En el caso de P-017 se trata de una repetición de P-016, sin embargo con V-50 como iniciador y a una temperatura de reacción de 70 °C.

#### Solución de iniciadores:

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
0,83 g	V-50, diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), Wako, M = 271,19 g/mol, $t_{1/2} = 35$ min a 80 °C
0,8 g	hidróxido de sodio al 50 %
34,2 g	agua desionizada

Se usa 1/10 de la solución de iniciadores, lo que corresponde al 1 % en peso de V-50 con respecto a monómeros y agentes reticuladores.

La solución de productos de partida como P-016. El dispositivo como en P-008. La homogeneización previa, la síntesis, el control en procedimiento como en P-010. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha lentamente y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra de manera quebradiza.

**Ensayo de reticulación con solución madre de catalizador:** como P-011. Se obtiene como resultado un polímero blanco, no pegajoso. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra en forma de grano (de manera quebradiza). **Resumen:** el rendimiento y las propiedades de P-017 corresponden a aquéllos de P-015 y P-016. Es decir la sustitución del iniciador V-501 (ácido 4,4'-azobis-(4-ciano-valérico) por V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) optimiza adicionalmente las condiciones de polimerización, pudiéndose prescindir de la neutralización previa de V-501 con hidróxido de sodio para aumentar la solubilidad en agua. V-50 no solo es muy soluble en agua, sino que tiene también un tiempo de vida media más bajo a temperatura correspondiente. Debido a ello puede reducirse la temperatura de polimerización con igual rendimiento de inicialmente 90 °C o 80 °C a aproximadamente 70 °C. el carácter catiónico de V-50 no tiene evidentemente ninguna influencia negativa sobre la polimerización.

#### P-018 a P-026: selección con distintas proporciones de metacrilato de mPEG-350 y de HEMA, así como con el 0 % de agentes reticuladores

Se sometieron a prueba distintas variantes de compuestos poliméricos de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con el 0 % de agentes reticuladores.

Para que la carga aniónica de los polímeros durante el proceso de carga sea accesible para la emulsión catiónica, debe poder hincharse bien la capa donadora en el entorno acuoso. Sobre todo en caso de aplicación en lavadora es importante en particular una buena capacidad de hinchamiento en poco tiempo. Esto se ve influido al igual que la permanencia por el grado de reticulación. Por medio de ensayos de selección se optimizó la composición de los polímeros de acuerdo con la invención. Basándose en P-017 tienen los polímeros la siguiente composición básica: el 30 % en peso de sal de sodio de AMPS, el 30 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, del 0-40 % en peso variable de metacrilato de mPEG-350 así como del 40-0 % en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Las polimerizaciones se realizan con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
24,8 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
0-16,5 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
16,5-0 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
12,4 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
25,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60 10 g/mol, d = 0 785 g/ml, p.e. = 82 °C
50,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
22,5 g	agua desionizada

Compuesto polimérico	Metacrilato de mPEG-350	HEMA	Grado de hinchamiento (peso en húmedo sobre peso seco)
P-018	0 % en peso; 0 g	0 % en peso; 1,65 g	8 %
P-019	5 % en peso; 0,21 g	35 % en peso; 1,44 g	2 %
P-020	10 % en peso; 0,41 g	30 % en peso; 1,24 g	50 %
P-021	15 % en peso; 0,62 g	25 % en peso; 1,03 g	772 %
P-022	20 % en peso; 0,83 g	20 % en peso; 0,83 g	864 %
P-023	25 % en peso; 1,03 g	15 % en peso; 0,62 g	811 %
P-024	30 % en peso; 1,24 g	10 % en peso; 0,41 g	614 %
P-025	35 % en peso; 1,44 g	5 % en peso; 0,21 g	332 %
P-026	40 % en peso; 1,65 g	0 % en peso; 0 g	176 %

- 5 El dispositivo como en P-008. La homogeneización previa como en P-010. La solución de iniciadores, la síntesis, el control en procedimiento como en P-017. La sustancia seca se encuentra en todos los polímeros entre el 12,3 % y el 16,5 %. Los polímeros se modifican de blanco lechoso (P-018) a marrón dorado (P-026). La fragilidad de los polímeros no se modifica de P-018 a P-026. Todos los polímeros no son frágiles. La pegajosidad de los polímeros se modifica de ligeramente pegajoso (P-018) a pegajoso (P-026). Con respecto a la capacidad de hinchamiento de los
- 10 polímeros no puede determinarse visualmente ninguna tendencia unívoca. Cuanto más alta sea la proporción de HEMA (P-018), más se hinchan los polímeros en toda la superficie, mientras que en los polímeros con proporciones más altas de metacrilato de mPEG-350 (P-026) se inicia el hinchamiento por el lado de la superficie de polímero. La permanencia es en todos los polímeros muy mala (0 % de agentes reticuladores). Algunos polímeros parecen mantenerse juntos sin embargo algo mejor. Esto podría depender de una impureza de dimetacrilato de mPEG-350,
- 15 que está presente como producto secundario siempre en los monómeros de metacrilato de mPEG-350.

**Comportamiento de hinchamiento:** los polímeros secados en las bandejas de aluminio (control en procedimiento) se almacenaron durante 24 h cubiertos de agua no desionizada a TA. A continuación se separan por centrifugación los polímeros hinchados a través de una boquilla de filtro tarada (boquilla de plástico con una redcilla de plástico que se usa como filtro) durante 2 min a 1000 rpm, de manera que se separa el agua sobrenadante. Mediante nueva pesada de la boquilla de filtro se determina el peso en húmedo de los polímeros.

20

**Resumen:** las polimerizaciones por radicales discurrieron con éxito. Debido a las pérdidas de disolvente durante la reacción se encontraban las sustancias secas (control en procedimiento) respectivamente por encima de los rendimientos teóricamente posibles. Por tanto se diluyeron las disoluciones de reacción a continuación respectivamente con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Por consiguiente pudieron sintetizarse polímeros que pueden hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo. Las propiedades de permanencia de la serie de selección P-018 a P-026 son lógicamente muy malas, dado que los polímeros contienen el 0 % de agente reticulador de NBMA. Con ello no es especialmente significativa la determinación del grado de hinchamiento por medio de la separación por centrifugación en la serie de selección de P-018, dado que los polímeros con el 0 % de NBMA en la estufa (control en procedimiento) no pudieron reticularse o pudieron reticularse sólo de manera no definida y por tanto pudieron pasar la boquilla de filtro más o menos bien. No obstante, la determinación de los grados de hinchamiento en algunos polímeros dio como resultado una capacidad de hinchamiento de aproximadamente el 800 % y más.

25

30

35

**P-027 a P-035: selección con distintas proporciones de metacrilato de mPEG-350 y de HEMA, así como con el 5 % de agentes reticuladores**

Se sometieron a prueba distintas variantes de compuestos poliméricos de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con el 5 % de agentes reticuladores.

40

Basándose en P-017, los polímeros tienen la siguiente composición básica: el 30 % en peso de sal de sodio de AMPS, el 5 % en peso de agente reticulador de NBMA, el 25 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, del 0 % al 40 % en peso variable de metacrilato de mPEG-350 así como del 40 % al 0 % en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo

45

(HEMA). Las polimerizaciones se realizan con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
24,8 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
0-16,5 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
16,5-0 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
10,3 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
2,1 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
25,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
50,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
22,5 g	agua desionizada

5

Polímero	Metacrilato de mPEG-350	HEMA	Grado de hinchamiento (peso en húmido sobre peso en seco)
P-027	0 % en peso; 0 g	40 % en peso; 1,65 g	06 %
P-028	5 % en peso; 0,21 g	35 % en peso; 1,44 g	400 %
P-029	10 % en peso; 0,41 g	30 % en peso; 1,24 g	381 %
P-030	15 % en peso; 0,62 g	25 % en peso; 1,03 g	375 %
P-031	20 % en peso; 0,83 g	20 % en peso; 0,83 g	361 %
P-032	2,5 % en peso; 1,03 g	15 % en peso; 0,62 g	336 %
P-033	30 % en peso; 1,24 g	0 % en peso; 0,41 g	343 %
P-034	35 % en peso; 1,44 g	% en peso; 0,21 g	345 %
P-035	40 % en peso; 1,65 g	0 % en peso; 0 g	363 %

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-018 a P-026. La sustancia seca se encuentra en todos los polímeros entre el 12,5 % y el 16,5 %. Los polímeros se modifican de ligeramente marrón dorado (P-027) a marrón dorado (P-035). La fragilidad de los polímeros se modifica de muy ligeramente frágil (P-027) a no frágil (P-035). La pegajosidad de los polímeros se modifica de muy ligeramente pegajoso (P-027) a ligeramente pegajoso (P-035). Con respecto a la capacidad de hinchamiento de los polímeros no puede determinarse visualmente ninguna tendencia unívoca. Cuanto más alta sea la proporción de HEMA (P-027), más se hinchan los polímeros en toda la superficie, mientras que en los polímeros con proporciones de metacrilato de mPEG-350 más altas (P-035) se inicia el hinchamiento por el lado de la superficie de polímero.

10

15

**Resumen:** las polimerizaciones por radicales discurrieron con éxito. Los grados de hinchamiento tras 24 h a temperatura ambiente de la serie de selección P-027 a P-035 con el 5 % de agente reticulador de NBMA se encuentran entre el 336 % y el 406 %.

20

**P-036 a P-044: selección con distintas proporciones de metacrilato de mPEG-350 y de HEMA, así como con el 10 % de agentes reticuladores**

Se sometieron a prueba distintas variantes de compuestos poliméricos de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con el 10 % de agentes reticuladores.

25

Basándose en P-017, los polímeros tienen la siguiente composición básica: el 30 % en peso de sal de sodio de AMPS, el 10 % en peso de agente reticulador de NBMA, el 20 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, del 0 % al 40 % en peso variable de metacrilato de mPEG-350 así como del 40 % al 0 % en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Las polimerizaciones se realizan con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C.

30

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
24,8 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
0-16,5 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
16,5-0 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
8,3 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
4,1 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
25,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
50,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
22,5 g	agua desionizada

35

Polímero	Metacrilato de mPEG-350	HEMA	Grado de hinchamiento (peso en húmido sobre peso en seco)
P-036	0 % en peso; 0 g	40 % en peso; 1,65 g	261 %
P-037	5 % en peso; 0,21 g	35 % en peso; 1,44 g	253 %
P-038	10 % en peso; 0,41 g	30 % en peso; 1,24 g	242 %
P-039	15 % en peso; 0,62 g	25 % en peso; 1,03 g	24 %
P-040	20 % en peso; 0,83 g	0 % en peso; 0,83 g	38 %
P-041	25 % en peso; 1,03 g	5 % en peso; 0,62 g	237 %
P-042	30 % en peso; 1,24 g	10 % en peso; 0,41 g	242 %
P-043	35 % en peso; 1,44 g	5 % en peso; 0,21 g	265 %
P-044	40 % en peso; 1,65 g	0 % en peso; 0 g	278 %

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-018 bis P-026. La sustancia seca se encuentra en todos los polímeros entre el 12,2 % y el 14,3 %. Los polímeros se modifican de ligeramente marrón dorado (P-036) a marrón dorado (P-044). La fragilidad de los polímeros se modifica de ligeramente frágil (P-036) a no frágil (P-044). La pegajosidad de los polímeros no se modifica de P-036 a P-044. Todos los polímeros no son pegajosos. Con respecto a la capacidad de hinchamiento de los polímeros no puede determinarse visualmente ninguna tendencia unívoca. Cuanto más alta sea la proporción de HEMA (P-036), más se hinchan los polímeros en toda la superficie, mientras que en los polímeros con proporciones de metacrilato de mPEG-350 más altas (P-044) se inicia el hinchamiento por el lado de la superficie de polímero.

**Resumen:** las polimerizaciones por radicales discurrieron con éxito. Los grados de hinchamiento tras 24 h a temperatura ambiente de la serie de selección P-036 a P-044 con el 10 % de agente reticulador de NBMA se encuentran entre el 224 % y el 278 %.

**P-045 a P-053: selección con distintas proporciones de metacrilato de mPEG-350 y de HEMA, así como con el 15 % de agentes reticuladores**

Se sometieron a prueba distintas variantes de compuestos poliméricos de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de 2-hidroxietilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con el 15 % de agentes reticuladores.

Basándose en P-017, los polímeros tienen la siguiente composición básica: el 30 % en peso de sal de sodio de AMPS, el 15 % en peso de agente reticulador de NBMA, el 15 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, del 0 % al 40 % en peso variable de metacrilato de mPEG-350 así como del 40 % al 0 % en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Las polimerizaciones se realizan con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
24,8 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
0-16,5 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
16,5-0 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
6,2 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
6,2 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
25,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
50,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
22,5 g	agua desionizada

Polímero	Metacrilato de mPEG-350	HEMA	Grado de hinchamiento (peso en húmido sobre peso en seco)
P-045	0 % en peso; 0 g	40 % en peso; 1,65 g	219 %
P-046	5 % en peso; 0,21 g	35 % en peso; 1,44 g	216 %
P-047	10 % en peso; 0,41 g	30 % en peso; 1,24 g	205 %
P-048	15 % en peso; 0,62 g	25 % en peso; 1,03 g	201 %
P-049	20 % en peso; 0,83 g	20 % en peso; 0,83 g	206 %
P-050	25 % en peso; 1,03 g	15 % en peso; 0,62 g	224 %
P-051	30 % en peso; 1,24 g	10 % en peso; 0,41 g	226 %
P-052	35 % en peso; 1,44 g	5 % en peso; 0,21 g	239 %
P-053	40 % en peso; 1,65 g	0 % en peso; 0 g	269 %

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-018 bis P-026. La sustancia seca se encuentra en todos los polímeros entre el 12,6 % y el 17,0 %. Los polímeros se

modifican de ligeramente marrón dorado (P-045) a marrón dorado (P-053). La fragilidad de los polímeros se modifica de frágil (P-045) a ligeramente frágil (P-053). La pegajosidad de los polímeros no se modifica de P-045 a P-053. Todos los polímeros no son pegajosos. Con respecto a la capacidad de hinchamiento de los polímeros no puede determinarse visualmente ninguna tendencia unívoca. Cuanto más alta sea la proporción de HEMA (P-045), más se hinchan los polímeros en toda la superficie, mientras que en los polímeros con proporciones de metacrilato de mPEG-350 más altas (P-053) se inicia el hinchamiento por el lado de la superficie de polímero.

**Resumen:** las polimerizaciones por radicales discurrieron con éxito. Los grados de hinchamiento tras 24 h a temperatura ambiente de la serie de selección P-045-053 con el 15 % de agente reticulador de NBMA se encuentran entre el 201 % y el 269 %.

#### Compuesto polimérico P-054

La realización de los ensayos de selección P-018 a P-053 con contenidos variables de metacrilato de mPEG-350 y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y distintos contenidos en agente reticulador de NBMA dio como resultado en todos los polímeros buenas capacidades de hinchamiento. Las permanencias de lavado de los tejidos de PA impregnados con los polímeros son más bien insuficientes, sin embargo son constantes por toda la selección con aproximadamente el 80 % de pérdida de permanencia. Esto es independiente de los contenidos en agente reticulador de NBMA del 5 %, el 10 % y el 15 %, con excepción del 0 % de agente reticulador de NBMA (permanencia muy mala).

Sorprendentemente resultó sin embargo que los polímeros con el 30 % y el 35 % de metacrilato de mPEG-350 o el 10 % y el 5 % de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) hasta una concentración de agente reticulador del 10 % presentan la mejor accesibilidad de la carga aniónica. Esto se debe a que con contenidos en HEMA más altos aumenta la densidad de red, dado que las moléculas de agente reticulador pueden reticular con HEMA.

Basándose en la composición de P-042 se repitió la polimerización con sólo el 1 % de agente reticulador de NBMA. Según esto debe someterse a ensayo si en particular la permanencia tras lavado en contra de lo esperado es mejor que lo que es esto el caso con los ensayos de selección con el 5 %, el 10 % y el 15 % de agente reticulador de NBMA. Los ensayos previos mostraron que con la dilución (1:2) de la solución de productos de partida con agua se produce una separación de fases, que no puede suprimirse tampoco mediante el uso del 3,0 % de Disponil AFX 1080 y el 0,5 % de dodecilsulfato de sodio (SDS). Por tanto se realiza la polimerización de manera no diluida.

#### Solución de productos de partida:

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
2,4 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,08 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-018 a P-026. La solución de iniciadores como en P-017.

**Resumen:** la polimerización por radicales con sólo el 1 % de agente reticulador de NBMA discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 99,0 %. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo. El polímero si bien se descompone a este respecto en piezas gruesas, sin embargo la permanencia parece ser visualmente mejor.

#### Compuesto polimérico P-055

Basándose en la composición de P-042 se usó de acuerdo con el ensayo monómero reticulador de NMA (N-(metilol)-acrilamida) en lugar de N-(butoximetil)-acrilamida (NBMA) como agente reticulador, para mejorar la elasticidad de la capa donadora durante el hinchamiento, de manera que debía aumentar la permanencia de capa debido a fracturas por tensión decrecientes. La polimerización se realiza en un tubo Schlenk con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C. Para poder evaluar las permanencias reales se usa NMA de manera equimolar con respecto a NBMA (P-042). Los ensayos previos mostraron que en la dilución (1:2) de la solución de productos de partida con agua se produce una separación de fases que no puede suprimirse también mediante el uso del 3,0 % de Disponil AFX 1080 y el 0,5 % de dodecilsulfato de sodio (SDS). Por tanto se realiza la polimerización de manera no diluida.

**Solución de productos de partida:**

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de PEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,91 g, 4,33 mmol	monómero de Cylink NMA: N-(metilol)-acrilamida, 48 % en agua, Cytec Industries, M = 101,10 g/mol, d = 1,074 g/ml, p.e. = 100 °C (agua)
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 q/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,42 g	agua desionizada

5 El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017.

10 **Resumen:** la polimerización por radicales con el monómero reticulador de NMA (N-(metilol)-acrilamida) en lugar de N-(butoximetil)-acrilamida (NBMA) discurrió con éxito. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-056**

15 Basándose en la composición de P-042 se usó de acuerdo con el ensayo monómero reticulador de GMA (metacrilato de glicidilo) en lugar de N-(butoximetil)-acrilamida (NBMA) como agente reticulador, para mejorar la elasticidad de la capa donadora durante el hinchamiento, de manera que debía aumentar la permanencia de capa debido a fracturas por tensión decrecientes. Para poder evaluar las permanencias reales se usa el monómero reticulador de manera equimolar con respecto a NBMA (P-042).

**Solución de productos de partida:**

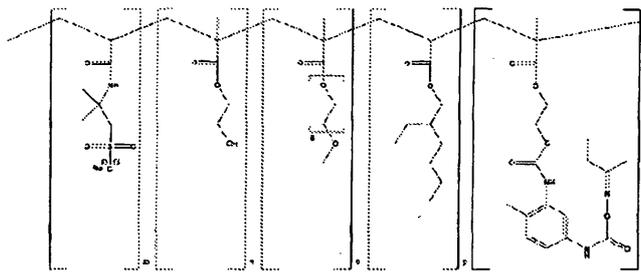
<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
0,62 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics, d = 0,880 g/ml, p.e. = 215 °C
0,91 g, 4,33 mmol	metacrilato de glicidilo (GMA), ≥ 97 %, Fluka, M = 142,15 g/mol, d = 1,075 g/ml, p.e. = 192-197 °C
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/mol, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 q/ml, p.e. = 90-95. °C/ 1 mmHg
4,71 g	agua desionizada

25 El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017.

**Resumen:** la polimerización por radicales con GMA discurrió con éxito. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-057**

35 Basándose en la composición de P-042 se usó de acuerdo con el ensayo monómero reticulador de p-EMKO-TDI-o-HEMA en lugar de N-(butoximetil)-acrilamida (NBMA). p-EMKO-TDI-o-HEMA es de cadena más larga que los agentes reticuladores NBMA, NMA y GMA. Mediante la distancia más grande que resulta de esto de las cadenas poliméricas tras la reticulación aumenta la elasticidad de la capa donadora durante el hinchamiento. Debido a ello debían reducirse las fracturas por tensión en el polímero durante el hinchamiento y aumentar por consiguiente la permanencia de capa. Para poder evaluar las permanencias reales se usa el monómero reticulador de manera equimolar con respecto a NBMA (P-042). Los ensayos previos dieron como resultado que durante la polimerización no diluida se produce la formación de gel. Para evitar esto y no obstante obtener una solución de productos de  
40 partida de una sola fase se diluye ésta no con agua sino con 2-propanol en 1:2. La solución de iniciadores se usa de manera no diluida para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.



### Solución de productos de partida:

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de PEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
1,69 g, 4,33 mmol	p-EMKO-TDI-o-HEMA, puro de acuerdo FT-IR, M = 391,42 g/mol
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
3,64 g	agua desionizada

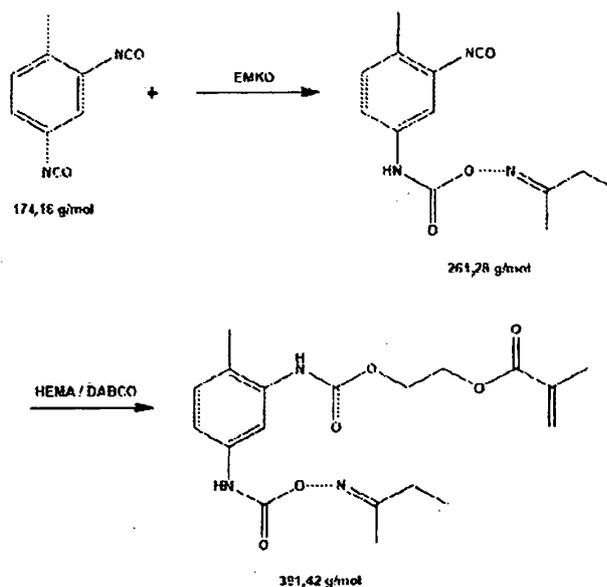
5

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017.

10

**Síntesis del monómero reticulador:** la distinta reactividad de los dos grupos isocianato de 2,4-toluidiisocianato abre una vía para obtener un monómero reticulador, bloqueándose en una primera etapa de reacción el grupo isocianato en posición p de manera selectiva con un grupo protector de EMKO y realizándose a continuación en una segunda etapa de reacción la reacción del grupo isocianato que queda con la unidad que puede polimerizarse por radicales de metacrilato de 2-hidroxietilo. Debe trabajarse necesariamente con heptano seco como disolvente para que el aducto de p-EMKO-TDI de la 1ª etapa no se disuelva, sino que precipite como agujas de cristal. Debido a ello se extrae el monoadducto de la reacción para que el segundo grupo NCO de 2,4-TDI tampoco pueda reaccionar con EMKO (selectividad de acuerdo con RMN > 93 %). El uso de DABCO como catalizador es necesario para aumentar la reactividad de los grupos OH de HEMA (los grupos OH son en comparación con las aminas aproximadamente 4000 veces menos nucleófilos). Fuente bibliográfica: Duschek, G. K., Teilfluorierte und reaktive Polymere für die ölabweisende Oberflächenmodifikation von Baumwolle und Cellulose, tesis doctoral de la Universidad de Ulm, 1997, 64-69/178.

20

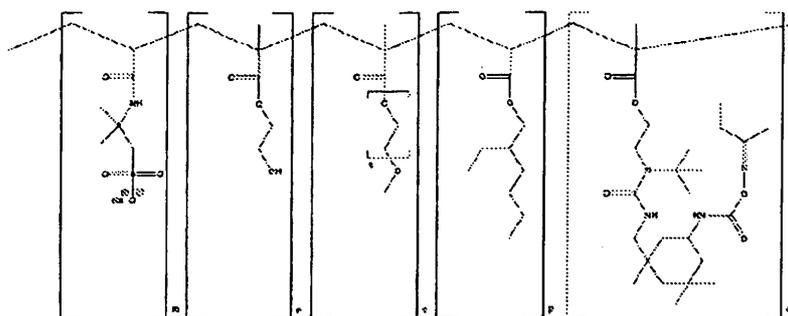


**Resumen:** la polimerización por radicales con monómero reticulador de p-EMKOTDI-o-HEMA discurrió con éxito. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

25

**Compuesto polimérico P-058**

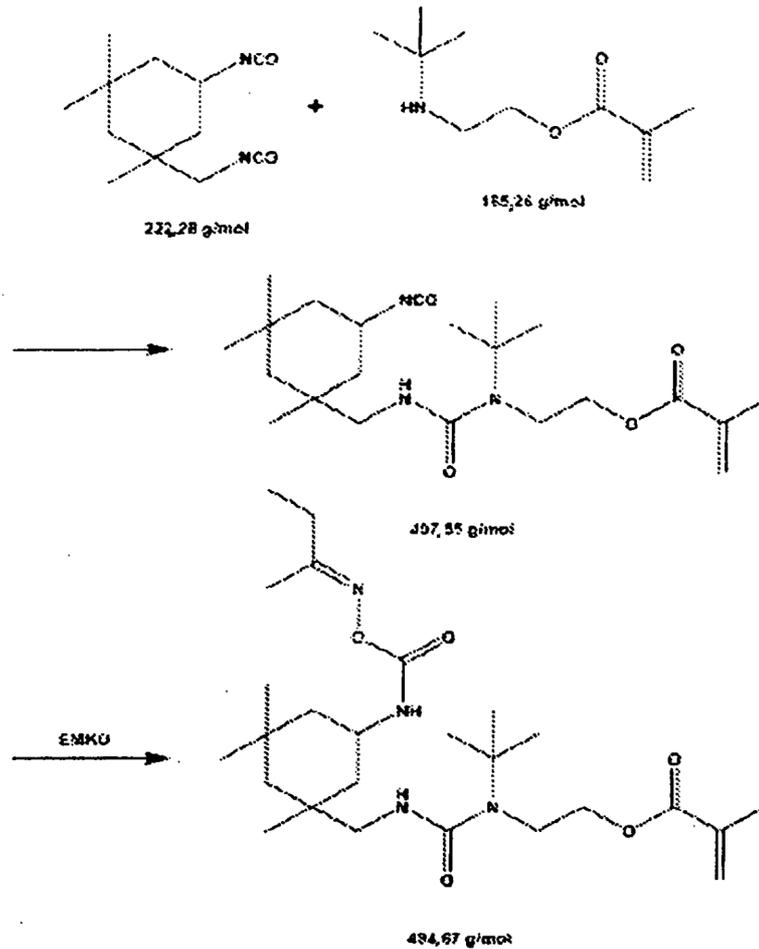
Basándose en la composición de P-042 se usó de acuerdo con el ensayo metacrilato de (EMKO-2-(N-(terc-butil){[(3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexil)metil]amino}-carbonilamino)etilo) como monómero reticulador en lugar de NBMA. El metacrilato de EMKO-2-(N-(terc-butil){[(3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexil)metil]amino}-carbonilamino)etilo es de cadena más larga que los agentes reticuladores NBMA, NMA y GMA. Mediante la distancia más grande que resulta de esto de las cadenas poliméricas tras la reticulación aumenta la elasticidad de la capa donadora durante el hinchamiento. Debido a ello debían reducirse las fracturas por tensión en el polímero durante el hinchamiento y aumentar por consiguiente la permanencia de capa. Para poder evaluar las permanencias reales se usa el monómero reticulador de manera equimolar con respecto a NBMA (P-042). Los ensayos previos dieron como resultado que durante la polimerización no diluida se produce la formación de gel. Para evitar esto y obtener no obstante una solución de productos de partida de una sola fase, se diluye ésta no con agua sino con 2-propanol en 1:2. La solución de iniciadores se usa de manera no diluida, para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de MPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de PEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
2,14 g, 4,33 mmol	EMKO-alqueniisocianato: metacrilato de EMKO-2-(N-(terc-butil){[(3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexil)-metil]amino}-carbonilamino)etilo, puro de acuerdo con FT-IR, M = 494,67 g/mol
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
3,19 g	agua desionizada

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017.

**Síntesis del monómero reticulador:** la distinta reactividad de los dos grupos isocianato de isoforondiisocianato se aprovecha en la primera etapa de reacción y se hace reaccionar con metacrilato de N-(terc-butilamino)-etilo. La temperatura de reacción se mantiene a este respecto a como máximo 30 °C para mantener la selectividad (a temperaturas elevadas aumenta la reactividad de los otros grupos NCO). En una segunda etapa de reacción se bloquea el grupo isocianato que queda con etilmetilcetoxima (EMKO) para evitar durante la reticulación en la rama tensora una reacción anticipada con el baño acuoso durante el secado. Por consiguiente se desbloquea el isocianato protegido sólo durante la condensación y se libera para la reacción de reticulación. Puede prescindirse del uso de un catalizador en esta síntesis, dado que las aminas (metacrilato de N-(terc-butilamino)etilo) son aproximadamente 4000 veces más nucleófilas que los grupos OH (véase la 2ª etapa en el caso de síntesis de P-EMKOTDI-o-HEMA). Esto aumenta generalmente la estabilidad en almacenamiento de la dispersión polimérica acuosa, posterior, dado que pueden evitarse trazas de catalizador. La reacción se realiza además en sustancia, es decir libre de disolventes, lo que simplifica adicionalmente toda la síntesis y el procesamiento. Fuente bibliográfica: Degussa AG - Coatings & Colorants, VESTANAT IPDI - Eigenschaften & Handling, Produktinformation 43.01.062d/02.06/500/jd/g3, 2009, 1-16; Knebel, J., Breiner, C., Schmitt, B., "Neues polymerisierbares Isocyanat und Polymere, enthaltend dieses Isocyanat", WO 2009/024493 A2.

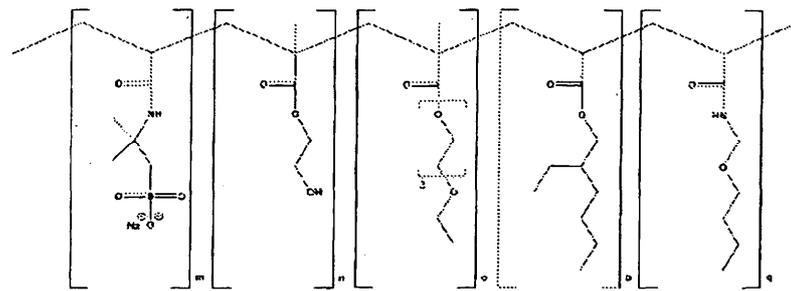


5 **Resumen:** la polimerización por radicales para la selección de agente reticulador con el monómero reticulador de EMKO-alquenilisocianato discurrió con éxito. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-059**

10 Los metacrilatos de mPEG tienen un valor óptimo entre la absorción de agua y el alargamiento de rotura a  $n = 3$  unidades de óxido de etileno. El compuesto P-059 se prepara de manera análoga a P-042, con metacrilato de etiltriglicol (ETMA) en lugar de metacrilato de mPEG-350 ( $n = 8$ ) como monómero hidrófilo.

15 El metacrilato de etiltriglicol (ETMA) tiene en comparación con metacrilato de metiltriglicol la ventaja de que puede obtenerse comercialmente en cantidades grandes. Fuente bibliográfica: Kumakura, M., Kaetsu, I., Physical characterization and molecular structure of hydrophilic polymers obtained by radiation cast-polymerization of methoxypolyethyleneglycole Methacrylate monomers for biomedical applications, Journal of Materials Science (18), 1983, 2430-2436.



**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	Visiomer ETMA: metacrilato de etilglicol (ETMA), > 97 %, Evonik Industries, M = 246,30 g/mol, d = 1,02 g/ml, p.e. = 292 °C
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,83 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida > 82 %, Cytec Industries
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

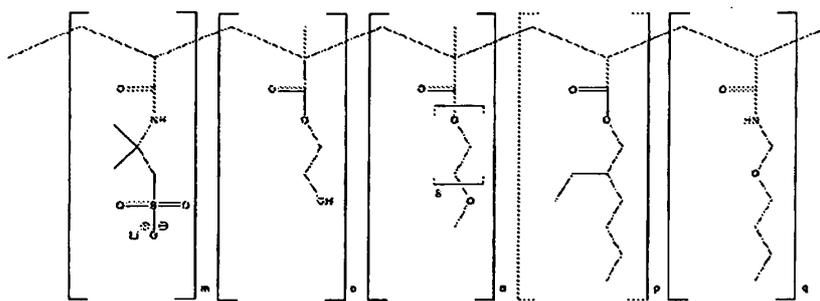
5 El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. La permanencia es mala, el polímero se desintegra en forma de grano (de manera quebradiza).

10 **Resumen:** la polimerización por radicales con metacrilato de etilglicol (ETMA) en lugar de metacrilato de mPEG-350 como monómero hidrófilo discurrió con éxito. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-060**

15 Basándose en la composición de P-042 se somete a ensayo sustituir los contraiones de sodio de AMPS por iones litio. Esto es debido a la sospecha de que los contraiones de sodio aumentan la cristalinidad y la fragilidad de los polímeros, de manera que los polímeros se vuelven menos elásticos. Para ello se sustituye la sal de sodio de AMPS por AMPS puro y éste se neutraliza con hidróxido de litio. Según esto debe someterse a ensayo si mediante los  
20 contraiones de litio más pequeños y más móviles se reduce la fragilidad de los polímeros durante el hinchamiento con agua, lo que debía influir positivamente en la permanencia tras lavado. La polimerización se realiza de manera no diluida.

25 En la realización de las neutralizaciones de AMPS ha de tenerse en cuenta generalmente que éstas deben realizarse con enfriamiento (< 10 °C), dado que AMPS con temperaturas elevadas tiende a la autopolimerización y las bases pueden desencadenar una adición de Michael en los monómeros de acrilato. Por tanto, por los mismos motivos debe mantener también un intervalo de pH entre 7,0-7,5, dado que a pH < 7,0 se favorece la autopolimerización y a pH > 7,5 la adición de Michael.



30

**Solución de AMPS-litio:**

Peso	Denominación de producto
4,52 g, 21,81 mmol	monómero de AMPS 2401: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, > 99,0 %, Lubrizol, M = 207,25 g/mol
0,92 g	hidróxido de litio monohidratado, ≥ 99 %, Fluka
4,56 g	agua desionizada

35 Se disponen 3 g de agua. Con agitación se añade ahora el AMPS y se neutraliza con el hidróxido de litio monohidratado. Para evitar la autopolimerización y adición de Michael se mantiene por medio de baño frío la reacción de neutralización fuertemente exotérmica a una temperatura de reacción de como máximo 10 °C. Finalmente se diluye la solución con el agua restante. Se obtienen 10 g de solución, pH = 7.

**Solución de productos de partida:**

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,96 g	solución de AMPS-litio: (de manera equimolar a AMPS de P-042)
2,48 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,83 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida > 82 %, Cytec Industries
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

5 El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero se descompone en trozos pequeños, la permanencia parece ser mala.

10 **Resumen:** la polimerización por radicales con AMPS-litio en lugar de AMPS-sodio discurrió con éxito. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-061**

15 Basándose en la composición de P-042 se somete a ensayo sustituir los contraiones de sodio de AMPS por iones amonio. Para ello se neutraliza AMPS puro con hidróxido de amonio para generar contraiones de amonio.

**Solución de AMPS-amonio:**

20

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,52 g, 21,81 mmol	monómero de AMPS 2401: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, > 99,0 %, Lubrizol, M = 207,25 g/mol
1,49 g	solución de hidróxido de amonio, 25 % de NH <sub>3</sub> en agua, Fluka
3,99 g	agua desionizada

25 Se disponen 3 g de agua. Con agitación se añade ahora el AMPS y se neutraliza con la solución de amonio. Para evitar la autopolimerización y adición de Michael se mantiene por medio de baño frío la reacción de neutralización fuertemente exotérmica a una temperatura de reacción de como máximo 10 °C. Finalmente se diluye la solución con el agua restante. Se obtienen 10 g de solución, pH = 7.

30 La solución de productos de partida como P-059, con 4,96 g de solución de AMPS-amonio en lugar de la solución de AMPS-litio. El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero si bien se descompone en trozos gruesos, la permanencia parece ser sin embargo mala.

35 **Resumen:** la polimerización por radicales con AMPS-amonio en lugar de AMPS-sodio discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 99,5 %. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-062**

40 Basándose en la composición de P-042 se somete a ensayo sustituir los contraiones de sodio de AMPS por iones trietilamonio. Para ello se neutraliza AMPS puro con trietilamina, para someter a estudio la influencia de los grupos etilo relativamente voluminosos de trietilamonio en comparación con los contraiones de litio, sodio y amonio.

**Solución de AMPS-trietilamonio:**

45

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,52 g, 21,81 mmol	monómero de AMPS 2401: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, > 99,0 %, Lubrizol, M = 207,25 g/mol
2,21 g	trietilamina, ≥ 98 %, Fluka
3,27 g	agua desionizada

Se disponen 3 g de agua. Con agitación se añade ahora el AMPS y se neutraliza con trietilamina. Para evitar la autopolimerización y adición de Michael se mantiene por medio de baño frío la reacción de neutralización fuertemente exotérmica a una temperatura de reacción de como máximo 70 °C. Finalmente se diluye la solución con el agua restante. Se obtienen 10 g de solución, pH = 7.

La solución de productos de partida como P-059, con 4,96 g de solución de AMPS-trietilamonio en lugar de la solución de AMPS-litio. El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero si bien se descompone en trozos gruesos, la permanencia parece ser sin embargo mala.

**Resumen:** la polimerización por radicales con AMPS-trietilamonio en lugar de AMPS-sodio discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 93,0 %. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

### Compuesto polimérico P-063

Basándose en la composición de P-042 se somete a ensayo sustituir los contraiones de sodio de AMPS por iones 1-metilimidazolio. Para ello se neutraliza AMPS puro con 1-metilimidazol para generar contraiones de 1-metilimidazolio.

#### Solución de AMPS-1-metilimidazolio:

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,52 g, 21,81 mmol	monómero de AMPS 2401: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, > 99,0 %, Lubrizol, M = 207,25 g/mol
1,79 g	1-metilimidazol, ≥ 99 %, Fluka
3,69 g	agua desionizada

Se disponen 3 g de agua. Con agitación se añade ahora el AMPS y se neutraliza con 1-metilimidazolio. Para evitar la autopolimerización y adición de Michael se mantiene por medio de baño frío la reacción de neutralización fuertemente exotérmica a una temperatura de reacción de como máximo 10 °C. Finalmente se diluye la solución con el agua restante. Se obtienen 10 g de solución, pH = 7.

La solución de productos de partida como P-059, con 4,96 g de solución de AMPS-1-metilimidazolio en lugar de la solución de AMPS-litio. El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero si bien se descompone en trozos gruesos, la permanencia parece ser sin embargo mala.

**Resumen:** la polimerización por radicales con AMPS-1-metilimidazolio en lugar de AMPS-sodio discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 93,2 %. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

### Compuesto polimérico P-064

Basándose en la composición de P-042 se somete a ensayo sustituir los contraiones de Na<sup>+</sup> de AMPS por iones 4-metilmorfolinio. Para ello se neutraliza AMPS puro con 4-metilmorfolina para generar contraiones de 1-metilimidazolio.

#### Solución de AMPS-4-metilmorfolinio:

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
4,52 g, 21,81 mmol	monómero de AMPS 2401: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, > 99,0 %, Lubrizol, M =207,25 g/mol
1,79 g	4-metilmorfolina, 99 %, Acros Organics
3,27 g	agua desionizada

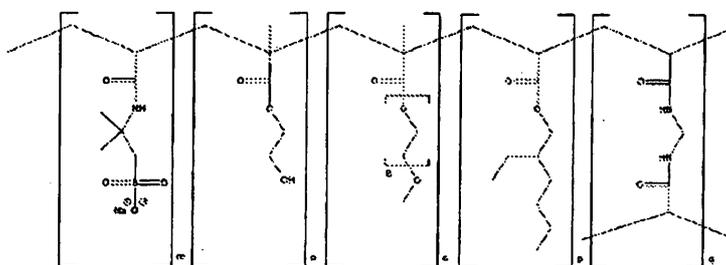
Se disponen 3 g de agua. Con agitación se añade ahora el AMPS y se neutraliza con 4-metilmorfolina. Para evitar la autopolimerización y adición de Michael se mantiene por medio de baño frío la reacción de neutralización fuertemente exotérmica a una temperatura de reacción de como máximo 10 °C. Finalmente se diluye la solución con el agua restante. Se obtienen 10 g de solución, pH = 7.

La solución de productos de partida como P-059, con 4,96 g de solución de AMPS-4-metilmorfolina en lugar de la solución de AMPS-litio. El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. La solución de iniciadores como en P-017. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero sin bien se descompone en trozos gruesos, la permanencia parece ser sin embargo mala.

**Resumen:** la polimerización por radicales con AMPS-4-metilimidazolio en lugar de AMPS-sodio discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 92,7 %. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-065**

Basándose en la composición de P-054 se repite la polimerización en lugar del agente reticulador de NBMA con el 1 % de N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm). Según esto debe someterse a ensayo si la fragilidad de los polímeros se reduce durante el hinchamiento con agua, lo que debía influir positivamente en la permanencia tras lavado. La polimerización se realiza de manera no diluida.



**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	AMPS-Na metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
2,4 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,08 g	N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm), ≥ 99 %, Fluka, M = 154,17 g/mol
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 9 0-9 5 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos a modo de película y apenas se desprende. El polímero no se descompone en trozos gruesos, parece estar reticulado visualmente bastante bien.

**Resumen:** la polimerización por radicales con el 1 % de N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm) discurrió con éxito. Sin embargo aumentó claramente la viscosidad de la solución de reacción mediante N,N'-metilen-bis-acrilamida funcionalizada dos veces debido a la formación de red durante el proceso de polimerización. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Compuesto polimérico P-066**

Basándose en la composición de P-042 se repite la polimerización con el 9 % de agente reticulador de NBMA y el 1 % de N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm). Según esto debe someterse a ensayo si la fragilidad de los polímeros se reduce durante el hinchamiento con agua, lo que debía influir positivamente en la permanencia tras lavado. La polimerización se realiza de manera no diluida.

**Solución de productos de partida:**

Peso	Denominación de producto
4,96 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
2,48 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
0,83 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
1,65 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
0,74 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida > 82 %, Cytec Industries
0,08 g	N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm), ≥ 99 %, Fluka, M = 154,17 g/mol
5,0 g	2-propanol, Schweizerhall, M = 60,10 g/mol, d = 0,785 g/ml, p.e. = 82 °C
10,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
4,5 g	agua desionizada

El dispositivo, el desarrollo de ensayo, la síntesis, los ensayos de hinchamiento etc. son de manera análoga a P-054. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero se hincha en el intervalo de minutos y se desprende. El polímero se descompone en trozos finos, la permanencia parece ser muy mala.

**Resumen:** la polimerización por radicales con el 9 % de N-(butoximetil)acrilamida y el 1 % de N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm) como monómeros de agente reticulador discurrió con éxito. Sin embargo aumentó la viscosidad de la solución de reacción mediante N,N'-metilen-bis-acrilamida funcionalizada dos veces debido a la formación de red durante el proceso de polimerización de manera que se produjo una solución de tipo gel. Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

#### Ampliación de P-042 n.º 1

La polimerización se realiza en comparación con el ensayo P-042 no como polimerización en solución al 12 %, sino como polimerización en emulsión por radicales al 30 % en un dispositivo de vidrio de 1 l con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C. Además se añade Disponil AFX y dodecilsulfonato de sodio como emulsionante adicional. Debe someterse a estudio si puede prepararse sin problemas P-042 como ampliación de 0,5 kg por medio de polimerización en emulsión.

#### Solución de productos de partida:

Peso	Denominación de producto
90,0 g	monómero de AMPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
45,0 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
15,0 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
30,0 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
15,0 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
4,5 g	Disponil AFX 1080, 80 %, Cognis
3,0 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika, M = 288,38 g/mol
5,0 g	solución de dodecilsulfonato de sodio, 30 % en agua, M = 348,48 g/mol
25,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
222,8 g	agua desionizada

La solución de iniciadores como en P-017. Homogeneización previa: la solución de productos de partida (pH = 5,7) se transporta cinco veces a 600 bar a través del homogeneizador de alta presión, de manera que se produce una emulsión. Dispositivo: matraz redondo de cuatro cuellos de 1 l con agitador, condensador de reflujo, septo y sensor de temperatura. Una salida con llave en el condensador de reflujo sirve para la evacuación y aireación con nitrógeno.

Síntesis: se disponen 455 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y por medio de una camisa de calentamiento se calienta hasta 70 °C. Al alcanzar aproximadamente 60 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 25 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 70 °C. Tras aproximadamente 10 min se vuelve la mezcla de reacción altamente viscosa y se polimeriza entonces de manera repentina completamente, absorbiéndose todo el agua en una primera fase por el polímero formado y por consiguiente se queda en el reactor un bloque de polímero sólido, a modo de gel. La polimerización en emulsión por radicales al 30 % ha de concentrarse.

**Ampliación de P-042 n.º 2**

La síntesis de manera análoga a la ampliación de P-042 n.º 1, sin embargo como polimerización en emulsión por radicales al 15 %. La solución de iniciadores se usa el doble de concentrada (igual cantidad de solución de iniciadores con la mitad de la cantidad de monómeros), para mantener la velocidad de reacción sin grandes pérdidas.

**Solución de productos de partida:**

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
45,0 g	monómero de MPS-Na 2403: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
22,5 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
7,5 g	metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 97 %, estabilizado, Acros Organics
15,0 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
7,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida, 81 %, Cytec Industries
4,5 g	Disponil AFX 1080, 80 %, Cognis
3,0 g	dodecilsulfato de sodio (SDS), p.A., Serva Feinbiochemika, M = 288,38 g/mol
5,0 g	solución de dodecylbencenosulfonato de sodio, 30 % en agua, M = 348,48 g/mol
25,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
222,8 g	agua desionizada

La solución de iniciadores como en P-017. La homogeneización previa, el dispositivo como ampliación de P-042 n.º 1.

Síntesis: se disponen 455 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y por medio de una camisa de calentamiento se calienta hasta 70 °C. Al alcanzar aproximadamente 60 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión, se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 25 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 70 °C. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los restantes 27 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce una emulsión de brillo ligeramente rojo, sobre la que se encuentra durante toda la reacción una capa de espuma de aproximadamente 1-2 cm de espesor. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece ser mala.

Resumen: la polimerización en emulsión por radicales al 15 % como la ampliación de 0,5 kg discurrió con éxito, aunque el rendimiento tras un tiempo de reacción de 4 h ascendía sólo al 91,7 %. Dado que no se formó en el matraz de reacción ningún coágulo, éste se encuentra probablemente a veces en la pérdida de solución de productos de partida durante la homogeneización (volumen muerto). La determinación de la distribución del tamaño de partícula por medio de espectroscopía de correlación de fotones (PCS) da como resultado una distribución de gotas de emulsión multidispersa con diámetro de gota hidrodinámico de 100 nm (3,9 % en volumen), 1094 nm (92,2 % en volumen) y 4602 nm (3,9 % en volumen). Para simplificar los siguientes ensayos de acabado se diluyó la solución de reacción con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 %. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

**Ampliación de P-044 n.º 1**

Ampliación de P-044 a 0,5 kg para la preparación de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de mPEG-350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida).

Dado que el sistema de emulsión previo no es especialmente estable se buscaron alternativas. En el caso de la solución de productos de partida se trata de un sistema monomérico variado con monómeros hidrófilos e hidrófobos como también de monómeros no iónicos así como iónicos, de manera que hasta ahora en el sistema no agitado se producía tras aproximadamente 10 minutos una separación de fases. Esto puede generar problemas durante una polimerización en el reactor a gran escala, dado que la fase monomérica superior, que flota podría pasar por polimerización en masa. Por tanto se realizaron ensayos previos adicionalmente con los siguientes emulsionantes no iónicos: Marlupal 013/30, Marlupal 013/50, Mulsifan RT110, Hostapur OS Liquid, Marlosol OL7 y Marlowet R 40. Con el 3-5 % de Marlowet R 40 se produjo la emulsión más estable. Se mostró que la adición de dodecilsulfato de sodio (SDS) y dodecylbencenosulfonato de sodio conduce a una nueva separación de fases. Por tanto se usa ahora Marlowet R40 como emulsionante único. Sin embargo, éste forma sólo una emulsión estable cuando se disponen en primer lugar los monómeros en el dispositivo, se añade Marlowet R 40 y sólo al final se añade agua. Si por el contrario se añade en primer lugar el agua y entonces el emulsionante, se produce una emulsión inestable.

La polimerización se basa en ampliación de P-042 n.º 2, se realiza sin embargo con sólo el 1 % de V-50 como

iniciador (en lugar del 2 % como en la ampliación de P-042 n.º 2) a una temperatura de reacción de 70 °C. El monómero AMPS-Na 2405 se usa en lugar de AMPS-Na 2403 para la producción. El AMPS-Na 2405 está autorizado tanto para alimentos como en aplicación doméstica, dado que el contenido en acrilamida y acrilonitrilo se encuentra por debajo del 0,05 %. Además se realiza la polimerización sin homogeneización previa y como base se recurre a la formulación de P-044 (sin HEMA), dado que ésta mostro los mejores resultados en los ensayos de acabado. Debe someterse a estudio si puede prepararse sin problemas P-044 como ampliación de 0,5 kg por medio de polimerización en emulsión.

#### Solución de productos de partida:

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
45,0 g	monómero de AMPS-Na 2405: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio (contiene aproximadamente el 50 % de agua), Lubrizol, M = 229,23 g/mol, d = 1,21 g/ml
30,0 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
15,0 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
7,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida 81 %, Cytec Industries
2,3 g	Marlowet R 40: aceite de ricino de PEG-40, 83 %, Sasol, M = 2695 g/mol, d = 1,06 g/ml, p.f. = 17 °C
15,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
375,2 g	agua desionizada

La solución de iniciadores como en P-017. La homogeneización previa, el dispositivo como ampliación de P-042 n.º 1.

Síntesis: en el dispositivo se disponen 97,5 g de monómero así como 2,3 g de Marlowet R 40 y 15,0 g de dipropilenglicol. Después se añadieron con agitación intensa lentamente 375,2 g de agua, de manera que el sistema emulsiona (emulsión blanca). Con agitación se calienta la emulsión monomérica por medio de camisa de calentamiento hasta 70 °C. Al alcanzar aproximadamente 60 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio de una jeringa 5 g de solución de iniciadores a través del septo. Puede detectarse únicamente una ligera exotermia. La temperatura de reacción se mantiene constante a 70 °C. Tras 30 min se añaden de nuevo por medio de una jeringa los restantes 5 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce una emulsión blanca, viscosa. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece ser mala.

Resumen: la polimerización en emulsión por radicales al 15 % de P-044 como ampliación de 0,5 kg discurrió con éxito. El rendimiento con el 1 % de V-50 como iniciador se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 98,0 %. A pesar del nuevo sistema de emulsionante y sin homogeneización previa no se formó de nuevo ningún coágulo en el matraz de reacción. La determinación de la distribución del tamaño de partícula por medio de espectroscopía de correlación de fotones (PCS) da como resultado un tamaño de gota de emulsión monodispersa con un diámetro hidrodinámico de 1265 nm. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

#### Ampliación de P-067

Basándose en la ampliación de P-044, el 40 % de metacrilato de mPEG-350 y el 20 % de acrilato de 2-etilhexilo se usaron a la inversa las proporciones de monómero. El polímero P-067 tiene por consiguiente la siguiente composición básica: el 30 % en peso de sal de sodio de AMPS, el 20 % en peso de metacrilato de mPEG-350, el 40 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, el 10 % en peso de agente reticulador de NBMA.

En los ensayos de desorción puede someterse a estudio con ello la velocidad de desorción de los principios activos dependiendo del carácter anfífilo de la capa donadora polimérica. Si se liberan los principios activos demasiado rápido en la piel, la capa donadora debe configurarse de manera lipófila y a la inversa de manera hidrófila en caso de desorción de los principios activos demasiado baja.

#### Solución de productos de partida:

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
45,0 g	monómero de AMPS-Na 2405: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
15,0 g	metacrilato de mPEG-350, > 95 %, Evonik Industries
30,0 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
7,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida 81 %, Cytec Industries

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
2,3 g	Marlowet R 40: aceite de ricino de PEG-40, 83 %, Sasol
15,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
375,2 g	agua desionizada

La solución de iniciadores, la homogeneización previa, el dispositivo, la síntesis como ampliación de P-044 n.º 1. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado de vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende sólo ligeramente. La permanencia parece ser buena.

5

#### **Ampliación de P-044 n.º 2**

Ampliación de P-044 a 4,5 kg para la preparación de poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-metacrilato de mPEG350-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida).

10

La polimerización se realiza en un matraz redondo de cuatro cuellos de 6 l con V-50 como iniciador a una temperatura de reacción de 70 °C. Dado que durante la polimerización en emulsión de ampliación de P-067 sin homogeneización previa pudieron detectarse partículas gruesas visualmente en la muestra diluida, se homogeneiza previamente esta polimerización. Para ahorrar tiempo se transporta la solución de productos de partida sin embargo únicamente tres veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Debe someterse a estudio si puede prepararse sin problemas P-044 como ampliación de 4,5 kg por medio de polimerización en emulsión.

15

#### **Solución de productos de partida:**

<i>Peso</i>	<i>Denominación de producto</i>
405,0 g	monómero de AMPS-Na 2405: 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio
270,0 g	metacrilato de PEG-350, > 95 %, Evonik Industries
135,0 g	acrilato de 2-etilhexilo, 99 %, estabilizado, Acros Organics
67,5 g	monómero de Cylink NBMA: N-(butoximetil)-acrilamida 81 %, Cytec Industries
20,5 g	Marlowet R 40: aceite de ricino de PEG40, 83 %, Sasol
135,0 g	dipropilenglicol, d = 1,023 g/ml, p.e. = 90-95 °C/1 mmHg
3367,0 g	agua desionizada

20

La solución de iniciadores como en P-017. Dispositivo: matraz redondo de cuatro cuellos de 6 l con agitador, condensador de reflujo, embudo de alimentación de 250 ml con compensación de la presión y sensor de temperatura. Una salida con llave en el condensador de reflujo sirve para la evacuación y aireación con nitrógeno. Homogeneización previa: la solución de productos de partida (pH = 6,1) se transporta tres veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión, de manera que se produce una emulsión. 1 g de solución de productos de partida homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 0,98 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 1224 nm - 77,0 % en volumen; pico 2: d(H) = 95 nm - 23,0 % en volumen; pico 3: d(H) = no existe ninguna señal.

25

Síntesis: se disponen 4400 g de solución de productos de partida homogeneizada en el dispositivo y por medio de una camisa de calentamiento se calientan hasta 70 °C. A continuación se introducen 100 g de solución de iniciadores en el embudo de alimentación en el dispositivo. Al alcanzar aproximadamente 60 °C se evacúa respectivamente tres veces y se airea con nitrógeno para separar el oxígeno del aire (inhibidor). Para que se garantice durante toda la polimerización una compensación de presión se conduce nitrógeno por detrás del dispositivo. Ahora se dosifican con buena agitación por medio del embudo de alimentación 50 g de solución de iniciadores. Puede detectarse una exotermia, de manera que se calienta la solución de reacción hasta 80 °C. Por tanto se baja la camisa de calentamiento temporalmente para garantizar un enfriamiento mejor. La temperatura de reacción se mantiene constante a 70 °C. Tras 30 min se añaden los restantes 50 g de solución de iniciadores (no puede detectarse ninguna exotermia posterior). Se produce una emulsión blanca, viscosa, sobre la que se encuentra una capa de espuma. No se ha formado ningún coágulo. Comportamiento de hinchamiento: el polímero un tanto secado se vierte en agua, de manera que el polímero en el intervalo de minutos se hincha mucho más y se desprende. La permanencia parece ser mala.

40

Resumen: la polimerización en emulsión por radicales al 15 % de P-044 como ampliación de 4,5 kg discurrió con éxito. El rendimiento se encuentra tras un tiempo de reacción de 4 h al 97,6 %. En el matraz de reacción no se formó de nuevo ningún coágulo. La determinación de la distribución del tamaño de partícula por medio de espectroscopía de correlación de fotones (PCS) da como resultado una distribución de gotas de emulsión multidispersa con diámetro de gota hidrodinámico de 1126 nm (92,3 % en volumen), 202 nm (4,9 % en volumen) y 5472 nm (2,8 % en volumen), también cuando este resultado de medición es poco preciso. Esto podría deberse a que la solución de productos de partida se transportó sólo tres veces en lugar de hasta ahora de cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Pudo sintetizarse un polímero que podía hincharse muy bien en el intervalo de menor tiempo.

50

Los ejemplos expuestos en esta sección de compuestos poliméricos de acuerdo con la invención forman en unión

con un aglutinante adecuado acabados permanentes de lavado sobre materiales textiles. Los procedimientos correspondientes se muestran en la siguiente sección. Se encontró que P-044 y P-067 pueden formar acabados textiles que soportan 100 lavados a 60 °C durante 50-55 min sin alteración esencial de la capa donadora.

## 5 B. Acabado de superficies textiles

Se sometieron a estudio la permanencia del acabado de tejidos con los polímeros de acuerdo con la invención y la carga de superficie que está a disposición de manera eficaz de las capas de acabado.

### 10 Serie de ensayo 1

**Acabado de los tejidos:** para el ensayo de acabado se usó respectivamente un tejido compuesto del 100 % de poliamida (PA) (charmeuse fijado previamente, peso por unidad de superficie 135 g/m<sup>2</sup>; Fussenegger Textilveredelung GmbH, AT-6850 Dornbirn; fabricante de géneros de punto: Huber Tricot GmbH, AT6841 Mäder; n.º de producto 11065). Las mezclas básicas de baño estaban compuestas de 200 g de polímero/kg de baño acuoso. A esto se proporcionaron opcionalmente 100 g de solución madre de catalizador de reticulación/kg de baño. La denominada solución madre de catalizador estaba compuesta de 50 g de MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O/kg de solución madre y 20 g de ácido L-(+)-tartárico/kg de solución madre. El acabado se realizó mediante foulardado del tejido de PA con el baño de dispersión de polímero (presión de rodillo 15 bar, velocidad de producto 2 m/min), secado posterior (temperatura de aire circulante 100 °C, 3 min), y condensación/fijación del acabado (temperatura de aire circulante 150 °C, 5 min).

**Permanencia del acabado:** la permanencia del acabado se determinó mediante extracción Soxhlet. Para ello se extrajeron respectivamente dos muestras de tejido textil acabado de 12,5 g durante 3 h con metanol. Los resultados para las distintas variantes de acabado sometidas a estudio dieron:

**Tabla: permanencia del acabado**

Acabado	Polímero	pH de la dispersión de polímero	catalizador de reticulación usado	cantidad de aplicación del acabado (% en peso de muestra de tejido)	cantidad de aplicación del acabado que queda tras la extracción
A-001	P-002	3,3	ninguno	3,35 %	89 %
A-002	P-002	3,3	sí	3,46 %	90 %
A-003	P-004	8,5	ninguno	3,73 %	68 %
A-004	P-004	8,5	sí	3,76 %	77 %
A-007	P-005	aprox. 7	sí	4,44 %	7 %
A-008	P-008	aprox. 7	sí	1,00 %	0 %
A-009	P-009	Aprox. 7	Sí	1,76 %	24 %

### 30 Carga de superficie de la capa de acabado

La carga de superficie de la muestra de tejido acabada se determina por medio de titulación de carga con un sistema de análisis de carga, *charge analysing system* (CAS) (AFG Analytic GmbH, Leipzig, DE; n.º de modelo B390/B422/B490). Preparación de muestras: se muelen 0,5 g de muestra de material textil con una bola de molienda de 20 mm de carburo de wolframio en un recipiente de molienda de 25 ml atornillable de acero especial endurecido a -196 °C (nitrógeno líquido) durante 2x2 min a 30 Hz (molino de bolas Retsch MM400).

Para la determinación de la carga de superficie se dispusieron en la célula de medición de PTFE del CAS 4,8 g de agua y se añadieron y se mezclaron con agitación 0,2 g de muestra de la muestra de material textil triturada. Durante 2 min se suspende la célula de medición de PTFE en el baño de ultrasonidos. A continuación se introduce el matraz de medición en la célula de medición y después se realiza la titulación de carga con solución de polielectrolitos catiónicos, poliDADMAC (poli(cloruro de dialildimetil-amonio)) 0,001 N.

**Tabla: resultados de la titulación de carga**

N.º de acabado	Polímero, catalizador, almacenamiento	Consumo de solución de titulación [ml]	Carga de superficie [ $\mu$ mol de carga neg./g de producto]**)		
			total	debida a la capa de acabado*)	teórica
A-001	P-002 sin cat.	0,30	1,50	0,87	86,02
A-001	P-002 sin cat., almacenado 4 semanas	0,59	2,95	2,32	86,02
A-002	P-002 con cat.	0,71	3,55	2,92	88,93
A-002	P-002 con cat., almacenado 4 semanas	0,65	3,25	2,62	88,93

A-003	P-004 sin cat., almacenado 4 semanas	6,95	34,75	34,12	31,03
A-004	P-004 con cat.	0,87	4,35	3,72	33,06
A-004	P-004 con cat., almacenado 1 semana	5,13	25,65	25,02	33,06
A-004	P-004 con cat., almacenado 4 semanas	6,97	34,85	34,22	33,06
A-007	P-005 con cat.	14,81	74,05	73,42	75,43
A-008	P-008 con cat.	1,36	6,80	6,17	13,06
A-009	P-009 con cat.	2,8	14,00	13,37	23,54
*) para el tejido no tratado se determinó una carga de superficie de 0,63 $\mu\text{mol/g}$ de producto. **) la carga de superficie en mol puede transformarse mediante multiplicación con la constante de Faraday $C = 96485,309 \text{ C/mol}$ en culombios					

**A-001, A-002:** la permanencia de las capas de acabado con P-002 es buena. Sin embargo es insuficiente la carga de superficie negativa que está a disposición. La capa de acabado no absorbe humedad, de modo que no se mejora la carga de superficie que está a disposición de manera eficaz.

5 **A-003, A-004:** inmediatamente tras el acabado de la muestra de material textil se encuentra la carga de superficie detectable analíticamente únicamente a 3,7  $\mu\text{mol/g}$  de producto, de teóricamente posibles 33  $\mu\text{mol/g}$  de producto. Sin embargo aumenta ésta ya tras un tiempo de almacenamiento de una semana hasta 25  $\mu\text{mol/g}$  de producto y es completamente accesible esencialmente tras cuatro semanas con 34  $\mu\text{mol/g}$  de producto. En comparación con A-001, A-002, los grupos sulfonato negativos del polímero P-004 fomentan la capacidad de hinchamiento de la capa de acabado. Ésta debería sin embargo poder hincharse más rápidamente. La permanencia de la capa de acabado es suficiente, mejorando la permanencia tal como se espera el uso del catalizador para la fijación catalizada con ácido.

10 **A-007:** el polímero garantiza debido a su capacidad de hinchamiento rápida una accesibilidad inmediata del portador de carga tras el acabado. Por el contrario, la permanencia del acabado es insuficiente, lo que puede estar relacionado eventualmente con los monómeros de metacrilato de mPEG-1000 voluminosos. En este caso puede mejorarse la permanencia mediante una optimización adecuada con respecto al agente reticulador y los parámetros de fijación.

15 **A-008, A-009:** las cargas de superficie no son accesibles aún completamente tras el acabado del producto textil, sin embargo se ha mejorado en caso de A-009 la permanencia en comparación con A-007.

20 Mediante la optimización de las proporciones de monómeros hidrófilos puede encontrarse un compromiso entre la permanencia de una capa de acabado de acuerdo con la invención y la velocidad con la que la capa de acabado puede absorber agua tras el acabado, de modo que las cargas de superficie se vuelvan accesibles.

## Serie de ensayo 2

25 Se sometieron a ensayo las disoluciones de acabado con distintos compuestos poliméricos de la serie de selección P-018 a P-053 para el acabado de tejido. Los tejidos de PA se sumergen para ello en la mezcla básica de impregnación, se sacan presionando en el foulard y se secan y condensan en la secadora de laboratorio. Para la reticulación se usa ácido p-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se somete a estudio la permanencia tras lavado de los polímeros por medio de titulación de carga (CAS).

30 **Tejido:** para el ensayo de acabado se usó respectivamente un tejido compuesto del 100 % de poliamida (PA) (charmeuse fijado previamente, peso por unidad de superficie 135  $\text{g/m}^2$ ; Fussenegger Textilveredelung GmbH, AT-6850 Dornbirn; fabricante de géneros de punto: Huber Tricot GmbH, AT-6841 Mäder; n.º de producto 11065).

35 **Baño de acabado:** el baño acuoso estaba compuesto respectivamente de 13,2 g de solución de polímero y 10,8 g de solución de catalizador. La solución de polímero corresponde a las disoluciones de reacción de los ensayos de polimerización, diluidas con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 % (véase la sección A). La solución de catalizador está compuesta de 2,44 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado (98,5 %, Fluka, M = 190,22  $\text{g/mol}$ , p.f. = 103-105 °C) en 997,56 g de agua.

40 **Acabado:** la solución de reacción (diluida hasta obtener el 12,0 % de proporción de polímero) se diluye en una bandeja de vidrio con agitación con solución de catalizador. En el baño resultante se sumergen a mano por mezcla básica de impregnación respectivamente seis muestras de material textil (cortadas en 11x11 cm) en la respectiva solución de impregnación durante algunos minutos y se separan presionando en el foulard una vez (presión de rodillo 15 bar, velocidad de producto 2 m/min). La absorción del baño con respecto al peso seco se encontraba entre

el 57 % y el 64 % en peso, los que corresponde a una cantidad de aplicación de en promedio el 4 % en peso de polímero. A continuación sigue el secado (temperatura de aire circulante de 100 °C, 3 min), y condensación/fijación del acabado (temperatura de aire circulante de 150 °C, 5 min).

5 **Permanencia del acabado:** para la comprobación de la permanencia en lavadora del acabado se dividió por la mitad respectivamente una muestra de material textil de PA acabada y ésta se sometió a un lavado a máquina (MW). Una lavadora doméstica europea habitualmente en el comercio se llena con un saco de lavado que contiene la muestra de material textil acabada y una carga adicional de poliéster y poliamida (cantidad total de 2 kg). Para el ciclo de lavado principal se usaron aproximadamente 15 g de detergente en polvo (Perwoll Wolle & Feines). Tras 10 lavado a máquina a 60 °C (para ropa interior) durante 50-55 min se secan las muestras de material textil lavadas a temperatura ambiente en el aire y se almacenan durante al menos 24 h en ambiente estándar (20 ± 2 °C, 65 ± 5 % de humedad del aire relativa).

15 **Carga de superficie de la capa de acabado:** la preparación de muestras y la titulación de carga con *charge analysing system* (CAS) como en serie de ensayo 1. Debido al consumo de solución de titulación y tras extraer el valor en blanco para tejido no tratado se obtiene como resultado la cantidad de aplicación que queda.

**Tabla: permanencia de carga relativa tras 1 lavado a máquina**

Acabado	Polímero	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa tras 1 MW, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW
<i>serie de selección 2.1 - polímero con el 0 % de agentes reticuladores</i>			
A-018	P-018	4,19	2
A-019	P-019	4,25	3
A-020	P-020	4,19	2
A-021	P-021	4,09	2
A-022	P-022	4,05	1
A-023	P-023	4,18	1
A-024	P-024	3,78	1
A-025	P-025	4,07	2
A-026	P-026	3,85	1
<i>serie de selección 2.2 - polímero con el 5 % de agentes reticuladores</i>			
A-027	P-027	3,95	35
A-028	P-028	3,92	35
A-029	P-029	4,07	29
A-030	P-030	4,09	32
A-031	P-031	3,94	16
A-032	P-032	3,91	19
A-033	P-033	3,89	23
A-034	P-034	3,73	14
A-035	P-035	3,79	15
<i>serie de selección 2.3 - polímero con el 10 % de agentes reticuladores</i>			
A-036	P-036	4,18	21
A-037	P-037	4,10	38
A-038	P-038	4,02	37
A-039	P-039	3,94	36
A-040	P-040	3,91	36
A-041	P-041	3,85	35
A-042	P-042	3,84	27
A-043	P-043	3,85	27
A-044	P-044	3,85	29
<i>serie de selección 2.4 - polímero con el 15 % de agentes reticuladores</i>			
A-045	P-045	4,09	41
A-046	P-046	4,13	42
A-047	P-047	4,12	32
A-048	P-048	3,87	36
<i>serie de selección 2.4 - polímero con el 15 % de agentes reticuladores</i>			
A-049	P-049	3,82	39
A-050	P-050	3,83	28
A-051	P-051	3,85	35
A-052	P-052	3,85	35
A-053	P-053	3,94	14

Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 2 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado, usando las disoluciones de polímero de las selecciones de agente reticulador P-054 a P-059.

5

**Tabla: permanencia de carga relativa tras 1 lavado a máquina**

Acabado	Polímero	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa tras 1 MW, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW
A-054	P-054 (1 % de NMBA)	3,84	7
A-05	P-055 (eq. de NMA)	4,18	13
A-056	P-056 (eq. de GMA)	4,05	8
A-057	P-057 (eq. de p-EMKO-...)	3,96	18
A-058*	P-058 (eq. de EMKOalquenil...)	3,98, 4,07	7,9
A-059	P-059 (NBMA, ETMA)	3,62	19
* varios resultados de ensayo			

**Resumen:** los consumos de polielectrolitos de la serie de selección A-054 a A-059 con distintos agentes reticuladores (contenidos en agente reticulador respectivamente con respecto a una cantidad de uso equimolar del 1 % de NBMA) presentan en el estado no lavado distintas accesibilidades de carga. Los consumos de poliDADMAC de las muestras de material textil lavadas (1 MW a 60 °C durante 50-55 min) se encuentran sin embargo en todas las capas en el intervalo de 1 ml de poliDADMAC 0,001 N. Mediante el uso de los distintos agentes reticuladores, como también mediante la sustitución de metacrilato de mPEG-350 por metacrilato de etilglicol (A-059), no puede conseguirse ninguna mejora de la permanencia en lavadora.

10

15

**Serie de ensayo 4**

Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 2 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado, usando las disoluciones de polímero de las selecciones de contraiones P-060 a P-064. Se somete a ensayo la permanencia tras 1 y 5 lavados a máquina.

20

**Tabla: permanencia de carga relativa tras 1 o 5 lavados a máquina**

Acabado	Polímero	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW	
			1 MW	5 MW
A-060	P-060 (litio)	4,22, 4,13	21	14
A-061	P-061 (amonio)	4,15, 3,97	99	91
A-062	P-062 (trietilamonio)	3,97, 4,11	56	86
A-063	P-063 (1-metilimidazolio)	4,00, 4,04	51	60
A-064	P-064 (4-metilmorfolinio)	3,91, 4,07	73	136

**Resumen:** los consumos de polielectrolitos de la serie de selección A-060 a A-064 con distintos contraiones de AMPS presentan con excepción de A-060 con AMPS-litio, que tiene en el estado no lavado un consumo de aproximadamente 8,5 ml de poliDADMAC 0,001 N, consumos entre 2 ml y 4 ml de poliDADMAC 0,001 N. Debido a la capacidad de hinchamiento más baja de las capas donadoras aumentan los valores de la permanencia de carga relativa. Los consumos de poliDADMAC de las muestras de material textil lavadas (1 y 5 MW a 60 °C durante 50-55 min) se encuentra en el mismo intervalo que las series de selección A-027 a A-053, con lo que tampoco puede determinarse ninguna mejora esencial con respecto a las accesibilidades de carga.

25

30

**Serie de ensayo 5**

Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 2 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado, tras 1 y 5 lavados a máquina.

35

De acuerdo con el ensayo se sometieron a ensayo las formulaciones de acabado de acuerdo con la invención junto con una dispersión de poliuretano (Lamethan NKS-AF) en combinación con un derivado de melamina/formaldehído modificado con alquilo (Knittex CHN) como sistema de aglutinante. Por un lado esto puede aumentar más la

permanencia de capa de la capa donadora, y por otro lado puede demostrarse así que los compuestos poliméricos de acuerdo con la invención son miscibles con y pueden reticularse con otros polímeros.

- 5 Baño de acabado A-065, A-066: como en serie de ensayo 2. Baño de acabado A-067: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 2,6 g de Dicrylan PGS (7753) (60 %, Erba AG, d = 1,10 g/ml), 0,2 g de Knittex CHN (Erba AG, d = 1,18 g/ml) y 8,0 g de solución de catalizador. Baño de acabado A-068: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 3,3 g de Lamethan NKS-AF (48 %, CHT R. Beitlich GmbH, d = 1,0 g/ml), 0,2 g de Knittex CHN, 7,2 g de solución de catalizador y adicionalmente 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado. La solución de polímero corresponde a las disoluciones de reacción de los ensayos de  
10 polimerización, diluidas con agua hasta obtener una concentración de polímero del 12,0 % (véase la sección A). La solución de catalizador como en serie de ensayo 2.

**Tabla: permanencia de carga relativa tras 1 o 5 lavados a máquina**

Acabado	Polímero	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa tras 1 MW, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW	
			1 MW	5 MW
A-065	P-065	3,91	3	
A-066	P-066	3,93, 3,93	69	27
A-067	P-042, Dicrylan PGS, Knittex CHN	4,24, 4,09	51	66
A-068	P-042, Lamethan NKS-AF, Knittex CHN	3,97, 3,84	68	77

- 15 **Resumen:** los consumos de polielectrolitos de los ensayos A-065 a A-068 se encuentran en el estado no lavado en aproximadamente 5 ml de poliDADMAC 0,001 N. El consumo de poliDADMAC de la muestra de material textil lavada A-065 (1 MW a 60 °C durante 50-55 min) con N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBAm) como agente reticulador se encuentra con aproximadamente 0,4 ml de poliDADMAC 0,001 N en el intervalo de la serie de selección A-018 a A-026. Sin embargo, si se combina el agente reticulador de NBMA anterior con MBAm (A-066) aumenta el consumo de poliDADMAC del material textil lavado por primera vez hasta apenas 3,5 ml de poliDADMAC 0,001 N. La  
20 permanencia de carga relativa es buena igualmente con el 69 %. Sin embargo, ésta se reduce tras 5 MW hasta el 27 %. Mediante la combinación del polímero con los sistemas de aglutinante Dicrylan PGS/Knittex CHN (A-067) y Lamethan NKS-AF/Knittex CHN (A-068) puede obtener la permanencia de carga relativa también tras cinco lavados.

### 25 Serie de ensayo 6

- Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 5 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado, tras 1 y 5 lavados a máquina. En lugar del agente reticulador Knittex CHN que contiene formaldehído se usa un agente reticulador de poliisocianato bloqueado con oxima (Phobol XAN) para evitar formaldehído en la capa donadora.  
30

- Baño de acabado A-069: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 2,6 g de Dicrylan PGS (7753) (60 %, Erba AG, d = 1,10 g/ml), 0,2 g de Phobol XAN (Erba AG, d = 1,03-1,08 g/ml) y 8,0 g de solución de catalizador. Baño de acabado A-070: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 3,3 g de Lamethan NKS-AF (48 %, CHT R. Beitlich GmbH, d = 1,0 g/ml), 0,2 g de Phobol XAN, 7,2 g de solución de catalizador y adicionalmente 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado.  
35

**Tabla: permanencia de carga relativa tras 1 o 5 lavados a máquina**

Acabado	Polímero	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa tras 1 MW, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW	
			1 MW	5 MW
A-069	P-042, Dicrylan PGS, Phobol XAN	4,05, 3,93	37	43
A-070	P-042, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN	4,10, 4,09	83	96

- 40 **Resumen:** los ensayos A-069 y A-070 muestran que el agente reticulador Knittex CHN puede sustituirse sin problemas por el agente reticulador de poliisocianato libre de formaldehído Phobol XAN.

### Serie de ensayo 7

- 45 Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 5 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de

acabado para determinar su permanencia tras lavado. Para aumentar la capacidad de hinchamiento y con ello la accesibilidad de carga de la capa, se reducen las proporciones de polímero adicional.

- 5 Baño de acabado A-071: el baño acuoso estaba compuesto de 79,2 g de solución de polímero, 7,8 g de Dicrylan PGS (7753), 1,2 g de Phobol XAN y 55,8 g de solución de catalizador. A-072: el baño acuoso estaba compuesto de 79,2 g de solución de polímero, 9,9 g de Lamethan NKS-AF, 1,2 g de Phobol XAN, 53,3 g de solución de catalizador, 0,4 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado. A-071: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 0,7 g de Dicrylan PGS (7753), 0,2 g de Phobol XAN y 9,9 g de solución de catalizador. A-074: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 0,8 g de Lamethan NKS-AF, 0,2 g de Phobol XAN, 9,7 g de solución de catalizador, 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado. A-075: el baño acuoso estaba compuesto de 13,2 g de solución de polímero, 0,2 g de Phobol XAN, 10,6 g de solución de catalizador.

**Tabla: permanencia de carga relativa**

Acabado	Número de MW	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa in %, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW	
<i>Polímero: ampliación de P-042 n.º 2, Dicrylan PGS (la mitad de la cantidad que en A-069), Phobol XAN</i>				
A-071	1	4,14	3,93	55, 53
	5		4,09	51
	25		4,06	26
	50		3,85	18
<i>Polímero: ampliación de P-042 n.º 2, Lamethan NKS-AF (la mitad de la cantidad que en A-070), Phobol XAN</i>				
A-072	1		4,07	71
	5		4,05	78
	25		3,97	64
	50		3,64	30
<i>Polímero: ampliación de P-042 n.º 2, Dicrylan PGS (un cuarto de A-069), Phobol XAN</i>				
A-073	1		4,05	60
	5		4,05	61
	25		4,05	45
	50		4,13	11
<i>Polímero: ampliación de P041 n.º 2, Lamethan NKS-AF (un cuarto de A-070), Phobol XAN</i>				
A-074	1		4,32	70
	5		4,11	62
	25		4,12	58
	50		3,80	22
<i>Polímero: ampliación de P-042 n.º 2, Phobol XAN</i>				
A-075	1		4,16	64
	5		4,20	63
	25		4,00	29
	50		4,17	15

- 15 **Resumen:** para aumentar la capacidad de hinchamiento y con ello la accesibilidad de carga de la capa se dividió en A-071 el contenido de Dicrylan PGS en comparación con A-069. Los consumos de polielectrolitos aumentan debido a ello en las muestras de material textil no lavadas hasta 9 ml de poliDADMAC 0,001 N. Los consumos de poliDADMAC de las muestras de material textil lavadas (1 y 5 MW a 60 °C durante 50-55 min) pueden aumentar igualmente hasta casi 5 ml de poli-DADMAC 0,001 N, de lo que resulta una permanencia de carga relativa del 53 %.
- 20 No hasta 25 y 50 MW tiene lugar una caída de la permanencia de carga relativa hasta el 26 % o el 18 %. En A-072 se obtuvo el contenido de Lamethan NKS-AF del mismo modo y como resultado una permanencia comparable con A-071. La reducción de Dicrylan PGS a A-073 hasta un cuarto de la cantidad usada originariamente no aporta ninguna mejora significativa de los parámetros de capa determinados. En A-074 se redujo el contenido de Lamethan NKS-AF igualmente hasta un cuarto de la cantidad usada originariamente y se obtuvo como resultado una permanencia comparable con A-072. De manera interesante se determinó en A-075 que sin ningún tipo de uso de Dicrylan PGS o Lamethan NKS-AF, sin embargo junto con el agente reticulador de NBMA incorporado en el polímero de acuerdo con la invención y el 1 % de Phobol XAN puede conseguirse una permanencia igualmente comparable como en los ensayos A-071 a A-074.

#### Serie de ensayo 8

- 30 Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 5 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado.

Para optimizar adicionalmente la composición de la formulación de acabado de acuerdo con la invención, se realizan basándose en A-072 los otros ensayos con Lamethan NKS-AF en lugar de Dicrylan PGS. Aunque en los ensayos anteriores Lamethan NKS-AF y Dicrylan PGS presentan permanencias tras lavado comparables, es Lamethan NKS-AF más favorable en precio de compra, es más elástico y muestra un mejor tacto, es decir más agradable (háptica). Dicrylan PGS por el contrario se conoce por su alta estabilidad frente a la hidrólisis.

Baño de acabado: el baño acuoso estaba compuesto de respectivamente 13,2 g de solución de polímero, 1,7 g de Lamethan NKS-AF, 0,2 g de Phobol XAN, 8,8 g de solución de catalizador, 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado.

**Tabla: permanencia de carga relativa**

Acabado	Número de MW	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso.	Permanencia de carga relativa en %, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW
<i>P-036, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN</i>			
A-076	1	4,23	113
	5	4,44	125
<i>P-044, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN</i>			
A-077	1	4,07	75
	5	4,10	71
	25	4,01	86
	50	3,95	55
<i>P-033, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN</i>			
A-078	1	3,94	55
	5	3,89	61
	25	4,51	35
	50	3,93	13
<i>P-024, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN</i>			
A-079	1	4,03	27
	5	4,02	24

Basándose en el ensayo A-072 se prescindió en A-076 de metacrilato de mPEG-350, sin embargo para ello se usó el 40 % de HEMA. En A-077 por el contrario se usaron el 40 % de metacrilato de mPEG-350 y el 0 % de HEMA. En los dos acabados se consiguieron buenas permanencias de carga relativas, sin embargo se reduce fuertemente la capacidad de hinchamiento de la capa en A-076 con un consumo de polielectrolito en el intervalo de 2,5 ml de poliDADMAC 0,001 N. En A-077 por el contrario puede aumentar el consumo de poliDADMAC de la muestra de material textil lavada (1,5 y 25 MW a 60 °C durante 50-55 min) hasta por encima de 6 ml de poliDADMAC 0,001 N. Y también tras 50 MW se encuentra el consumo todavía a 5 ml de poliDADMAC 0,001 N. A-077 es con ello la mejor formulación de acabado hasta ahora, pues ésta presenta una alta capacidad de hinchamiento como también una alta permanencia de carga relativa. Para aumentar la capacidad de hinchamiento y con ello la accesibilidad de carga de la capa se redujo en A-078, basándose igualmente en A-072, el contenido del agente reticulador de NBMA incorporado en el polímero hasta el 5 %, de manera que se redujo sin embargo la permanencia en comparación con A-072 especialmente tras 25 y 50 MW. En A-079, el polímero P-024 no contenía NBMA, pero como P-042 el 10 % de HEMA, con el que el poliisocianato bloqueado con oxima Phobol XAN puede reticularse igualmente y por consiguiente la permanencia debía quedar garantizada.

### Serie de ensayo 9

Con el mismo desarrollo de ensayo que en serie de ensayo 5 se sometieron a ensayo distintas disoluciones de acabado para determinar su permanencia tras lavado. Las formulaciones corresponden a A-072 con distintas proporciones de Phobol XAN.

Baño de acabado: el baño acuoso estaba compuesto de respectivamente 13,2 g de solución de polímero, 1,7 g de Lamethan NKS-AF, así como 0,2 g (A-080), 0,1 g (A-081), 0,0 g (A-082), 0,7 g (A-083) de Phobol XAN, 8,7 g (A-080), 8,9 g (A-081), 9,0 g (A-082), 8,3 g (A-083) de solución de catalizador, 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado.

**Tabla: permanencia de carga relativa**

Acabado	Número de MW	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/% en peso,	Permanencia de carga relativa en %, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW
<i>Ampliación de P-042 n.º 2, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN al 1,5 %</i>			
A-080	1	4,05	71
	5	4,08	72
	25	3,89	81
	50	4,02	39
<i>Ampliación de P-042 n.º 2, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN al 0,5 %</i>			
A-081	1	4,21	99
	5	4,05	95
	25	4,09	93
	50	4,01	34
<i>Ampliación de P-042 n.º 2, Lamethan NKS-AF, nada de Phobol XAN</i>			
A-082	1	4,13	72
	5	4,06	69
	25	4,02	45
	50	3,83	21
<i>P-026, Lamethan NKS-AF, Phobol XAN al 3 %</i>			
A-083	1	4,1	21
	5	4,20	16

Basándose en el ensayo A-072 se redujo en A-079 el contenido del agente reticulador de NBMA incorporado en el polímero hasta el 0 %. Tal como se esperaba se empeoró debido a ello la permanencia. En A-080 y A-081, basándose igualmente en A-072, se modificó el contenido en agente reticulador de Phobol XAN hasta el 1,5 o el 0,5 % de Phobol XAN. Como resultado no puede detectarse con respecto a A-072 apenas una diferencia. Basándose en el ensayo A-072 se redujo en A-082 el contenido en agente reticulador hasta el 0 % de Phobol XAN, comprobándose de manera interesante (ensayo comparativo A-075) que puede prescindirse o bien de Phobol XAN o del aglutinante Dicyrlan PGS o Lamethan NKS-AF. En A-083 se usó P-026 sin HEMA y sin agente reticulador de NBMA con el 3 % de Phobol XAN. El ensayo no muestra ninguna mejora de los resultados anteriores.

### Serie de ensayo 10

Ensayo de producción basándose en A-077 y A-080 a A-082 para la impregnación de tejido aniónica con una dispersión polimérica al 15 % de P-044 (ampliación n.º 2). De acuerdo con los estudios de permanencia de A-080 a A-082 se prescinde del uso de Phobol XAN como agente reticulador de poliisocianato bloqueado con oxima, dado que éste no mostró ninguna influencia decisiva sobre la permanencia. Los tejidos se someten a foulardado y a continuación se secan y se condensan en la rama tensora de laboratorio. Para el fomento de la reticulación se usan cloruro de magnesio y ácido tartárico como catalizadores. A continuación se somete a estudio la permanencia tras lavado de los polímeros por medio de titulación de carga (CAS).

**Tejido:** PA: 100 % de PA como en serie de ensayo 1 y 2. PES: 100 % de PES, Christian Eschler AG, CH-9055 Bühler, Eyelet (géneros de punto de máquina circular), 130-145 g/m<sup>2</sup>, color 100020 lavado. PES/PUE: 83 % de PES/17 % de PUE (elastano), Christian Eschler AG, CH-9055 Bühler, charmeuse (géneros de punto de urdimbre), 130-140 g/m<sup>2</sup>, color 100202 lavado continuo. CO: 100 % de CO, género de punto, Greuter-Jersey AG, CH-8583 Sulgen, 167 g/m<sup>2</sup>.

Solución madre de catalizador: 125 g de cloruro de magnesio x 6 H<sub>2</sub>O, ≥ 98,0 %, Fluka; 50 g de ácido L-(+)-tartárico ≥ 99,5 %, Fluka; 2325 g de agua (desionizada).

**Mezcla básica de impregnación de tejido:** 1320 g de ampliación de P-044 n.º 2 de solución de reacción; 210 g de Lamethan NKS-AF, CHTR. Beitlich GmbH, 1170 g de agua (no desionizada); 300 g de solución madre de catalizador. El catalizador se añadió sólo inmediatamente antes del foulardado.

**Acabado:** tras el comienzo se realiza bien el baño de acabado y se echa en la tina de inmersión en el foulard. A continuación se someten a foulardado respectivamente 6 metros lineales en condiciones de producción (4,5 bar de presión de rodillo, 4 m/min) y después se secan/condensan directamente en la rama tensora de laboratorio (170 °C, 2 min). Para mejorar el tacto de los artículos tras el acabado se tratan los tejidos acabados durante 60 min en la secadora (*tumbler*). Finalmente se someten a foulardado respectivamente las tres muestras de material textil (cortadas en 37x50 cm) y se determinan las absorciones de baño promedio con respecto al peso en seco. Permanencia en lavadora: como en la serie de ensayo 2. Titulación de carga: preparación de muestras y titulación de carga con *charge analysing system* (CAS) como en serie de ensayo 1 y 2.

Tabla: permanencia de carga relativa

Acabado	Tejido	Número de MW	Capa de acabado, calculada a partir del contenido en baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa en %, normalizada con respecto al 4 % en peso de capa antes del MW
A-084-I	100 % de PA	1	3,69	80
A-084-I		5	3,69	106
A-084-I		25	3,69	106
A-084-IV		50	3,69	104
A-084-V		100	3,69	106
A-085-I	100 % de PES	1	4,82	48
A-085-II		5	4,82	55
A-085-III		25	4,82	45
A-085-IV		50	4,82	40
A-085-V		100	4,82	21
A-086-I	83 % de PES/17 % de PUE	1	3,48	61
A-086-I		5	3,48	56
A-086-III		25	3,48	63
A-086-IV		50	3,48	73
A-086-V		100	3,48	106
A-087-I	100 % de CO	1	5,56	103
A-087-I		5	5,56	109
A-087-III		25	5,56	139
A-087-IV		50	5,56	164
A-087-V		100	5,56	174

- Resumen:** las absorciones de baño promedio de las muestras de material textil se encuentran para PA en el 55 % (A-084), para PES en el 72 % (A-085), para PES/PUE en el 52 % (A-086) y para CO en el 83 % (A-087). Debido a ello se consiguen distintas capas, y concretamente de manera aproximada el 3,7 % de polímero en los tejidos de PA, aproximadamente el 4,8% de capa de polímero en los tejidos de PES, aproximadamente el 3,5 % de capa de polímero en los tejidos de PES/PUE y aproximadamente el 5,6 % de capa de polímero en los tejidos de CO.
- 5 Comparación de los ensayos de producción A-084 a A-087: el ensayo de producción A-084 presenta tanto una excelente accesibilidad de carga como permanencia de carga relativa, lo que permite una alta capacidad de carga de principios activos. Los consumos de polielectrolitos se encuentran en las muestras de material textil no lavadas en 7 ml de poliDADMAC 0,001 N. El consumo de poliDADMAC de la muestra de material textil lavada (1 MW a 60 °C durante 50-55 min) se encuentra en 5,5 ml de poliDADMAC 0,001 N. Los consumos tras 5, 25, 50 y 100 MW aumentan hasta casi 8 ml de poliDADMAC 0,001 N, lo que se origina ocasionalmente mediante el lavado de proporciones de polímero no reticuladas. Debido a ello aumenta la permanencia de carga relativa hasta por encima del 100 %. El ensayo de producción A-085 es igualmente estable al lavado por encima de 100 veces. Sin embargo, debido a la falta de grupos de anclaje del poliéster puede aplicarse claramente menos capa donadora, lo que se manifiesta mediante consumos de polielectrolitos de las muestras de material textil lavadas en el intervalo de 2 ml de poliDADMAC 0,001 N. La permanencia de carga relativa se encuentra en aproximadamente el 45 %. El ensayo de producción A-086 es igualmente estable al lavado por encima de 100 veces. Los consumos de polielectrolitos se encuentran en las muestras de material textil no lavadas (1,5 y 25 MW a 60 °C durante 50-55 min) en 4 ml de poliDADMAC 0,001 N. Después aumentan tras 50 y 100 MW los consumos de poliDADMAC hasta 5 ml o 7 ml. Evidentemente aumenta la elasticidad de la capa donadora con el tiempo, de manera que aumenta también la carga de superficie que puede detectarse analíticamente. También el ensayo de producción A-087 es estable al lavado por encima de 100 veces. Como en A-086 aumenta también en este caso la accesibilidad de carga con número de ciclos de hinchamiento creciente. Tras 100 MW, el consumo de poli-DADMAC alcanza con 11,4 ml el consumo máximo, teóricamente posible de 11,6 ml de poliDADMAC 0,001 N. Por lo tanto, la permanencia de carga relativa del 174 % tras 100 MW para CO corresponde a la permanencia de carga absoluta, dado que durante el lavado no se pierde de la capa donadora.

Serie de ensayo 11

- 5 El ensayo de producción basándose en A-084 a A-087. Impregnación con una dispersión de polímero al 15 % de P-067 (ampliación). En comparación con P-044 con el 40 % de metacrilato de mPEG-350 y el 20 % de acrilato de 2-etilhexilo, P-067 contiene únicamente el 20 % de metacrilato de mPEG-350, para ello sin embargo el 40 % de

acrilato de 2-etilhexilo y es con ello claramente más lipófilo.

El desarrollo de ensayo de manera análoga a la serie de ensayo 3. El tejido de manera análoga a la serie de ensayo 1 y 2. La solución madre de catalizador de manera análoga a la serie de ensayo 3.

5 **Mezcla básica de impregnación de tejido:** 330 g de ampliación de P-067 de solución de reacción; 53 g de Lamethan NKS-AF, CHT R. Beitlich GmbH, 292 g de agua (no desionizada); 75 g de solución madre de catalizador. El catalizador se añadió sólo inmediatamente antes del foulardado.

10 **Permanencia en lavadora:** como en la serie de ensayo 2. **Titulación de carga:** la preparación de muestras y la titulación de carga con *charge analysing system* (CAS) como en la serie de ensayo 1 y 2.

**Tabla: permanencia de carga**

Acabado	Tejido	Número de MW	Capa de acabado, calculada a partir del contenido de baño antes del secado/ % en peso	Permanencia de carga relativa en %, normalizada con respecto a 4 % en peso de capa antes del MW
A-088-I	100 % de PA	1	3,36	54
A-088-II		5	3,36	71
A-088-III		25	3,36	73
A-088-IV		50	3,36	74
A-088-V		100	3,36	59

15 **Resumen:** la absorción de baño promedio de las muestras de material textil se encuentra en el intervalo del 49 %, de manera que se consigue una capa de aproximadamente el 3,4 % de polímero en los tejidos de PA. El ensayo de producción A-088 presenta al igual que A-084 una excelente accesibilidad de carga. Debido al carácter más lipófilo de la capa donadora anfifílica se encuentran los consumos de polielectrolitos de las muestras de material textil lavadas (1,5, 25, 50 y 100 MW a 60 °C durante 50-55 min) en comparación con A-084 con aproximadamente 6 ml de poliDADMAC 0,001 N algo más bajos. La permanencia de carga relativa se encuentra en el intervalo del 70 %.

### C. Prueba de citotoxicidad

25 Para someter a prueba la compatibilidad de materiales textiles acabados de acuerdo con la invención se sometió una muestra de tejido a una prueba de citotoxicidad según la norma DIN EN ISO 10993-5 ("Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität"). En el caso de la muestra de tejido se trata de tejido del 100 % de PA, que se había acabado con formulación de acabado n.º A-084. La muestra de tejido se lavó previamente una vez (60 °C durante 50-55 min). El tejido no estaba cargado con una emulsión o principios activos.

30 La prueba de la citotoxicidad según la norma DIN EN ISO 10993-5 está reconocida como base para todas las especialidades médicas y es necesaria. Mediante el uso de cultivos celulares es posible que detectar sustancias tóxicas que pueden extraerse de los productos sometidos a prueba. La liberación de sustancias tóxicas de un producto textil con contacto con la piel es condición previa para la producción de una irritación de la piel. La prueba para determinar la citotoxicidad permite la valoración de un potencial de riesgo con respecto a la irritación de la piel. Este se registra como parámetro total.

35 **Procedimiento:** línea celular: células L 929 (n.º de ATCC CCL1, clon de NCTC 929 L (DSMZ)), número de pasajes: 31. Medio de cultivo: DMEM con FCS al 10 %. Procedimiento de extracción: incubación del material de estudio con solución de sudor ácida según la norma DIN EN ISO 105-E04 durante 24 h con agitación ligera a 37 °C; la solución de sudor se ajusta a pH 7,3-7,4 y se esteriliza por filtración. Incubación del cultivo celular: durante 68-72 h con solución de sudor en etapas de dilución del 33,3 % al 9,9 %. Estudio de la citotoxicidad: tras la incubación de las células se compara el contenido en proteínas como medida del crecimiento celular con el de los controles (Biol. Toxicol. 1984, 1(1), 55-65). Un control positivo y un control negativo se conduce conjuntamente en el experimento para comprobar la validez del sistema de prueba. En presencia de sustancias tóxicas para células se muestran velocidades de proliferación y división modificadas de las células (prueba de la inhibición del crecimiento). Material de prueba: concentraciones del material de prueba en medio de cultivo: 9,9 %, 14,8 %, 22,2 % y 33,3 %.

50 **Resultado:** en el extracto de sudor no se observó a simple vista ninguna decoloración. Se detectó en el material de muestra o extracto de sudor un olor débil dulzón. En el extracto de sudor se observó un aumento del valor de pH de 5,5 a 6,0. Se obtuvieron como resultado los siguientes valores:

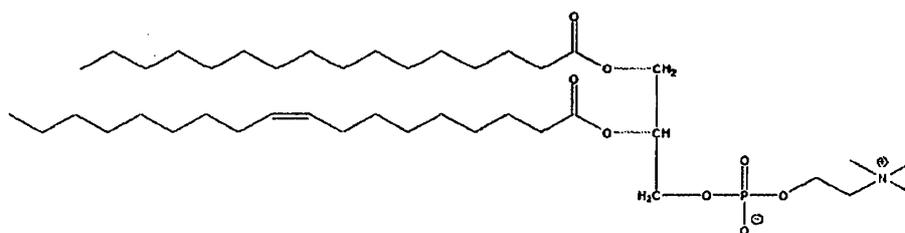
Material de prueba conc./% en volumen	Inhibición del crecimiento/%
33,3	18
22,2	13
14,8	10
9,0	9

Según la norma DIN EN ISO 10993-5 se considera una acción citotóxica una inhibición del crecimiento de más del 30 % en comparación con el control de disolvente. Con el procedimiento de prueba descrito, el extracto de sudor de la muestra mostró una inhibición del crecimiento del 18 % en la prueba de citotoxicidad. Partiendo del material de prueba pudo observarse una inhibición del crecimiento dependiente de la dosis de las células L929, sin embargo no se sobrepasó el límite de significancia del 30 %. Considerando los criterios de valoración, la muestra no muestra ninguna actividad biológica. De esto puede deducirse que en las condiciones indicadas no se liberan sustancias tóxicas para las células del material de estudio, que pueden conducir a irritaciones en contacto con la piel.

#### D. Emulsiones

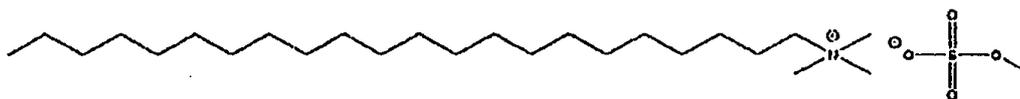
Para permitir una aplicación eficaz de la mayoría de los principios activos lipófilos de una emulsión diluida sobre la capa de acabado de acuerdo con la invención cargada negativamente se usa un emulsionante que dispone de cargas positivas correspondientes. Se obtienen como resultado emulsiones de principios activos con gotas de fase aceitosa que contienen principio activo, que se incorporan bien debido a la carga de superficie positiva presente en la matriz dotada de sitios de cargas negativas de la capa de acabado de acuerdo con la invención. El principio activo puede difundir tras la carga de la capa de acabado con la emulsión desde las gotas de aceite emulsionadas hacia las zonas lipófilas de la matriz polimérica. Desde la fase aceitosa de las partículas de emulsión adsorbidas y/o desde las fases lipófilas de la matriz polimérica puede liberarse a continuación el principio activo.

Para el uso de acuerdo con la revelación son adecuadas las fosfatidilcolina-lectinas, tales como por ejemplo 1-palmitil-2-oleil-sn-glicero-3-fosfatidilcolina (POPC, palmitiloleilfosfatidilcolina). La carga positiva en la superficie de las gotas de aceite emulsionadas interacciona debido al grupo amino con los sitios de carga negativos de los acabados poliméricos de acuerdo con la invención.

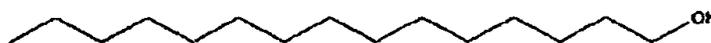


Se conocen microemulsiones de aceite/agua que contienen lecitina. A modo de ejemplo se remite a este respecto al documento DE 198 59 427 A1. Por regla general se transforma a este respecto una macroemulsión mediante homogeneización de alta presión en una microemulsión o miniemulsión.

Igualmente es adecuado para microemulsiones por ejemplo metosulfato de beheniltrimetilamonio:

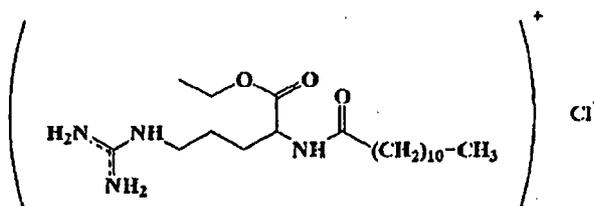


El metosulfato de beheniltrimetilamonio en combinación con alcohol cetílico



como coemulsionante puede obtenerse como Varisoft BTMS Flake (Evonik Goldschmidt GmbH), con el 25 % en peso de BTMS y el 75 % en peso de alcohol cetílico. El alcohol cetílico presenta en este caso sin embargo la tendencia a depositarse durante la carga de la capa de acabado de acuerdo con la invención.

Como emulsionante especialmente adecuado para una emulsión de acuerdo con la revelación ha resultado etil-N<sup>alfa</sup>-lauroil-L-arginato/HCl (a continuación lauroil-arginato).



La síntesis de lauroil-arginato (n.º CAS 60372-77-2) se describe en el documento WO 01/94292 A1, y puede obtenerse de Laboratorios Miret SA, Barcelona, España. El lauroil-arginato es un sólido blanco, higroscópico que

puede dispersarse en agua hasta 247 g/kg. El punto de fusión se encuentra a de 50 °C a 58 °C.

El lauroil-arginato se usa como conservante antimicrobiano, basándose sus propiedades antimicrobianas en sus propiedades como tensioactivo catiónico. El lauroil-arginato es eficaz contra un amplio espectro de bacterias Gram-negativas y Gram-positivas así como levaduras y mohos. Éste suprime el crecimiento de colonias de bacterias, sin embargo no conduce a la lisis de células. Se recomienda para el uso en productos cosméticos (Scientific Committee on Consumer Products SCCP, Opinion on Ethyl lauroyl arginate HCl, SSCP/1106/07, 15 de abril de 2008) y en alimentos (Food Standards Australia New Zealand, Application A1015, Ethyl Lauroyl Arginate as a food additive - assessment report, 6 de mayo de 2009) como para la homologación.

Por el documento WO 02/087328 A2 se conoce el uso de lauroil-arginato en combinación con ácido sórbico, sorbato de potasio o sorbato de sodio. En el documento WO 2008/014824 A1 se postula la actividad antiviral de lauroil-arginato. Por el documento WO 2007/014580 A1 de nuevo se conocen otros tensioactivos similares de acción antimicrobiana. La revelación de los documentos mencionados anteriormente debe aplicarse con ello como parte constituyente de esta descripción.

No se conoce por el estado de la técnica usar lauroil-arginato como emulsionante. El uso de lauroil-arginato para este fin tiene por un lado la ventaja de que para una correspondiente emulsión ya no son necesarios otros conservantes. Por otro lado se proporciona simultáneamente la inocuidad para la salud de una emulsión de este tipo.

Además tiene lugar una transferencia de las propiedades antimicrobianas de la emulsión al material textil, de manera que éste adopta incluso las propiedades bacterioestáticas. Esto se debe a las bajas concentraciones activas en el intervalo de µg/ml de lauroil-arginato frente a los más distintos microorganismos y a la concentración de uso relativamente alta de hasta el 0,8 % de este emulsionante catiónico en la emulsión. Una actividad especialmente alta de los tejidos cargados con la emulsión se obtiene mediante el uso descrito anteriormente de lauroil-arginato en combinación con por ejemplo sorbatos o benzoatos, de manera que se hace efectivo un efecto sinérgico de estas sustancias activas.

Como ejemplo de un vehículo o principio activo, con el que puede cargarse una capa de acabado de acuerdo con la invención, se usa aceite de onagra. Las semillas de la onagra común (*Oenothera biennis*) contienen aproximadamente el 7-10 % en peso de ácido linolénico. El correspondiente aceite de la onagra actúa por ejemplo de manera analgésica en el síndrome premenstrual y tiene un efecto curativo en enfermedades de la piel como la psoriasis y neurodermitis. El aceite de onagra está compuesto del 71 % en peso de ácido linoleico, el 10 % en peso de ácido gamma-linolénico, el 7 % en peso de ácido oleico, el 2 % en peso de ácido esteárico, el 7 % en peso de ácido palmítico y el 3 % en peso de otras sustancias. El principio activo es ácido gamma-linolénico.

Como alternativa pueden usarse como vehículo para sustancias activas lipófilas también otros medios lipófilos, por ejemplo a base de parafina o aceite de parafina. Éstas deben ser naturalmente compatibles con la piel de manera preferente. Las sustancias activas hidrófilas a su vez pueden cargarse en el interior de emulsiones agua en aceite en agua o liposomas sobre capas de acabado de acuerdo con la invención.

Los documentos WO 2007/050580 A2 y US 5474783 dan a conocer una serie de principios activos que son adecuados para una absorción transdérmica. El contenido de la revelación de estos documentos forma una parte constituyente integral de esta descripción.

Adicionalmente a las propias sustancias activas pueden proporcionarse también otros coadyuvantes que mejoran por ejemplo la absorción de la sustancia activa en la piel (los denominados "potenciadores de la penetración") o contienen por ejemplo grupos osmóforos o cromóforos que consideran como sustancias aromáticas o colorantes las necesidades sensoriales del consumidor.

Como otros coadyuvantes o aditivos son adecuados además todas las sustancias que impiden por ejemplo la congelación de la emulsión o generalmente garantizan la estabilidad de la emulsión a lo largo de un intervalo de temperatura amplio y se agitan posteriormente durante un amplio espacio de tiempo, aumentando éstas tanto la estabilidad química, como la estabilidad física y biológica de la misma. Además puede contener la emulsión sustancias amargas para impedir la ingesta no controlada de la misma por niños.

**Tabla: ejemplos de realización de emulsiones**

N.º de emulsión	E-018	E-019	E-020	E-021	E-022
Aceite de onagra refinado (principio activo), Carl Roth GmbH + Co. KG, n.º de producto 3691,2 [% en peso]	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
Lecitina al 97 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, n.º de producto 9812,1 [% en peso]	2,0	-	-	-	1,5

Lipoid S40 (emulsión de lecitina), Lipoid GmbH, n.º de producto 740046 [% en peso]	-	2,0	-	-	-
Phosal 50 PG (contiene el 40 % de PG), Phospholipid GmbH, n.º de producto 368214 [% en peso]	-	-	2,0	-	-
Varisoft BTMS Flake (25 % de BTMS, 75 % de alcohol cetílico), Evonik Goldschmidt GmbH, n.º de producto 204109 [% en peso]	-	-	-	2,0 *)	2,0 *)
Propilenglicol > = 99,5 % (CG), Fluka [% en peso]	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Agua desionizada [% en peso]	65,5	65,5	65,5	65,5	65,5
*) corresponde al 0,5 % en peso de emulsionante catiónico					

### Emulsión E-018

5 Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 4,0 g de lecitina. La mezcla se agita en el agitador magnético, y después de que la lecitina se haya hinchado uniformemente, se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 13,0 g de propilenglicol y 133,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 3 h (difícilmente miscibles). Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 1,04 mPa · s (en todas las mediciones de viscosidad: viscosímetro de CBC Materials Co., Ltd., Tokio, Japón. Modelo: Viscomate VM-10A-L, detector: PR-10-L). Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 1350 nm - 70,2 % en volumen; pico 2: d(H) = 5510 nm - 27,0 % en volumen; pico 3: d(H) = 141 nm - 2,8 % en volumen.

15 Homogeneización: la solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión (APV Products, DK-2620 Alberstlund, n.º de modelo APV-2000). Se obtienen como resultado 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 0,99 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 568 nm - 92,0 % en volumen; pico 2: d(H) = 4870 nm - 8,0 % en volumen; pico 3: no existe ninguna señal.

### 20 Emulsión E-019

25 Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 4,0 g de Lipoid S 40 (Lipoid GmbH). La mezcla se agita en el agitador magnético y después de que se haya hinchado la lecitina uniformemente, se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 13,0 g de propilenglicol y 133,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (muy miscibles). Se obtienen como resultado 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 1,03 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 110 nm - 13,3 % en volumen; pico 2: d(H) = 207 nm - 15,1 % en volumen; pico 3: d(H) = 875 nm - 71,6 % en volumen.

30 **Homogeneización:** esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen como resultado 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 de agua (1:20). Viscosidad: 0,99 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 335 nm - 100 % en volumen; pico 2: d(H) = no existe ninguna señal.

35 **Carga de superficie:** por medio de CAS se determinó una carga de superficie de 6,65 µmol de carga neg./g de emulsión. Sería necesaria sin embargo una carga de superficie positiva. Esto se debe a que durante la preparación de la lecitina (aislamiento de soja o huevo) se separa parcialmente el grupo colina, con lo que queda el grupo fosfato cargado negativamente. Esto conduce a una reducción de la carga de superficie de las partículas de la emulsión y con ello eventualmente a una carga de superficie neutra o incluso débilmente negativa de las partículas emulsionadas.

### Emulsión E-020

45 **Preparación:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 6,7 g de Phosal 50 PG (Phospholipid GmbH). A la mezcla se añaden gota a gota con agitación intensa en el agitador magnético lentamente 10,3 g de propilenglicol y 133,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (contiene gotas de aceite). Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 0,98 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 1150 nm - 82,6 % en volumen; pico 2: d(H) = 215 nm - 12,8 % en volumen; pico 3: d(H) = 5500 nm - 4,6 % en volumen.

55 Homogeneización: la solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen como resultado 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta con gotas de aceite. Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20). Viscosidad: 0,99 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1: d(H) = 679 nm - 100 % en

volumen; pico 2:  $d(H)$  = no existe ninguna señal.

**Carga de superficie:** durante CAS (titulación con HCl 0,01 N) pudo conseguirse un potencial eléctrico positivo. Con ello se muestra principalmente que las gotas emulsionadas presentan una carga de superficie positiva. La estabilidad a largo plazo de la emulsión es sin embargo insuficiente.

#### Emulsión E-021

**Preparación:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 25,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 2,0 g de Varisoft BTMS Flake. La mezcla se calienta en el baño de aceite hasta 75 °C y se agita posteriormente durante 2 h. Se produce una mezcla viscosa, blanca. En un segundo matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 66,5 g de agua y se añaden 6,5 g de propilenglicol. La mezcla se calienta hasta 60 °C y a continuación con agitación intensa se añade gota a gota en la fase de aceite caliente (27 g). Con agitación se deja enfriar la solución de emulsión hasta temperatura ambiente. Se obtienen como resultado 100 g de emulsión altamente viscosa, blanca amarillenta.  $pH = 4,2$ . Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión se diluye con 99 g de agua (1:100). Viscosidad: 1,14 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1:  $d(H) = 618 \text{ nm}$  - 100 % en volumen; pico 2:  $d(H)$  = no existe ninguna señal.

**Carga de superficie:** las mediciones CAS (titulación con poli(sal de sodio de ácido vinilsulfónico) 0,001 N) dieron como resultado una carga de superficie de las gotas emulsionadas de 1,03  $\mu\text{mol}$  de carga pos./g de emulsión.

El uso de metosulfato de beheniltrimetilamonio como emulsionante catiónico en lugar de lecitina muestra que si bien puede generarse una emulsión altamente viscosa, sin embargo es estable. La distribución de tamaño de partícula da como resultado un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 618 nm.

#### Emulsión E-022

**Preparación:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 25,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 2,0 g de Varisoft BTMS Flake. La mezcla se calienta en el baño de aceite hasta 75 °C y se agita posteriormente durante 2 h. Ahora se añaden 1,5 g de lecitina y se agitan posteriormente durante 10 min. Se produce una mezcla viscosa, blanca amarillenta. En un segundo matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 65,0 g de agua y se añaden 6,5 g de propilenglicol. La mezcla se calienta hasta 60 °C y a continuación con agitación intensa se añade gota a gota en la fase de aceite caliente (28,5 g). Con agitación se deja enfriar la solución de emulsión hasta temperatura ambiente. Se obtienen como resultado 100 g de emulsión altamente viscosa, blanca amarillenta.  $pH = 5,2$ . Determinación de la homogeneidad: 1 g de solución de emulsión se diluye con 99 g de agua (1:100). Viscosidad: 1,18 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula (medición de PCS): pico 1:  $d(H) = 755 \text{ nm}$  - 100 % en volumen; pico 2:  $d(H)$  = no existe ninguna señal.

**Carga de superficie:** las mediciones CAS (titulación con poli(sal de sodio de ácido vinilsulfónico) 0,001 N) dieron como resultado una carga de superficie de las gotas emulsionadas de 0,29  $\mu\text{mol}$  de carga pos./g de emulsión.

La adición de lecitina reduce tal como se espera la carga de superficie de las gotas de emulsión en comparación con E-021. La distribución de tamaño de partícula da como resultado como en E-021 un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 755 nm. Esto significa que tanto la lecitina como el metosulfato de beheniltrimetilamonio están incorporados en las mismas gotas de emulsión.

#### Emulsión E-023

La emulsión de lecitina se mezcla con una solución de cloruro de calcio para comprobar si los grupos fosfato de dos moléculas de lecitina forman con  $\text{CaCl}_2$  el fosfato de calcio poco soluble. Los iones cloruro liberados a este respecto están a disposición según esto de los grupos trialkilamonio de la lecitina como contraiones. Mediante la protección unida a ello de los grupos fosfato fuertemente aniónicos debe obtener la emulsión de lecitina una carga de superficie catiónica. Con una masa molar de lecitina de  $M =$  aproximadamente 760 g/mol corresponden 4,0 g de lecitina a 5,3 mmol. Es decir debe usarse la mitad de la cantidad de cloruro de calcio para proteger todos los grupos fosfato de la lecitina usada. Debido a ello se evita igualmente un exceso de sal, que desestabilizaría la emulsión.

**Preparación:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 4,0 g de lecitina. La mezcla se agita en el agitador magnético, y después de que la lecitina se haya hinchado uniformemente, se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 13,0 g de propilenglicol y 133,0 g de solución de cloruro de calcio (0,3 g  $\text{CaCl}_2$  en 132,7 g de agua) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se forma una mezcla de baja viscosidad, blanca amarillenta, de dos fases. Durante el reposo se forma inmediatamente una fase de suspensión superior, blanca amarillenta y una fase acuosa inferior, transparente. Homogeneización: la solución de emulsión se transporta 15 veces a 600 bar a través del homogeneizador de alta presión (APV Products, DK-2620 Alberstlund, n.º de modelo APV-2000). Se obtiene como resultado una emulsión muy fluida, blanca amarillenta no estable. Conclusión: la adición de electrolitos en E-018 y E-023 origina en el intervalo del punto cero de carga una emulsión inestable, de manera que ésta se rompe.

**Emulsión E-026**

La adición de electrolitos en E-018 y E-023 origina en el intervalo del punto cero de carga una emulsión inestable, de manera que ésta se rompe. Para evitar esto se recarga la lecitina en el sistema no acuoso para preparar a continuación la emulsión con el emulsionante entonces catiónico. Debido a ello no debe atravesarse el punto cero de carga de la solución de emulsión, dado que la emulsión sólo se genera posteriormente con la lecitina ya catiónica. Para ello se recarga la lecitina en el sistema no acuoso por medio de una solución de codisolvente de cloruro de aluminio y un coemulsionante adecuado para la estabilización de la emulsión, para preparar con la lecitina catiónica la emulsión.

Con una masa molar de lecitina de  $M =$  aproximadamente 760 g/mol corresponden 4,0 g de lecitina a 5,3 mmol. Es decir debe usarse un tercio de la cantidad de cloruro de aluminio para proteger todos los grupos fosfato de la lecitina usada. Debido a ello se evita un exceso de sal que desestabilizaría la emulsión.

**Preparación de la fase de aceite de lecitina:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 400 g de aceite de onagra. Entonces se añaden con agitación 32 g de lecitina. La mezcla se agita en el agitador magnético hasta que la lecitina se haya hinchado uniformemente. Se obtienen 432 g de fase de aceite de lecitina amarilla.

**Preparación de E-026-A con 0 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol (valor en blanco):** en un matraz de Erlenmeyer de 1 l se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 16,7 g de solución de codisolvente-coemulsionante (12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). En el caso de Marlipal® 013/30 se trata de un etoxilato de alcohol con una cadena  $C_{13}$  y 3 grupos de óxido de etileno que puede obtenerse por la empresa Sasol.

A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu$ l de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante la noche. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen como resultado 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 6,3; conductividad = 455  $\mu$ S/cm. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40). Se obtiene como resultado una viscosidad de 1,06 mPa · s. Distribución de tamaño de partícula: pico 1:  $d(H) = 153$  nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2:  $d(H) =$  no existe ninguna señal.

**Preparación de E-026-8 con 0,5 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 16,8 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,12 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu$ l de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 3,0 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad = 1234  $\mu$ S/cm. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40); viscosidad: 0,98 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1:  $d(H) = 527$  nm - 100 % en volumen; (medición de PCS); pico 2:  $d(H) =$  no existe ninguna señal.

**Preparación de E-026-C con 0,75 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 16,9 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,18 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu$ l de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (separación de fases durante la noche). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 2,6 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad = 1807  $\mu$ S/cm. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40). viscosidad: 0,98 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1:  $d(H) = 792$  nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2:  $d(H) =$  no existe ninguna señal.

**Preparación de E-026-D con 1,0 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 16,9 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,23 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu$ l de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 2,6 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad =

2160  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40); viscosidad: 0,99 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 899 nm - 93,8 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = 5126 nm - 6,2 % en volumen; pico 3: d(H) = no existe ninguna señal.

5 **Preparación de E-026-E con 1,25 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 17,0 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,29 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu\text{l}$  de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 2,6 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad = 2420  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40); viscosidad: 0,99 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 1055 nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = no existe ninguna señal.

15  
20 **Preparación de E-026-F con 1,5 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 17,1 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,35 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu\text{l}$  de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante la noche. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen como resultado 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 2,7 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad = 2860  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40); viscosidad 0,97 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 835 nm - 97,0 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = 5351 nm - 3,0 % en volumen; pico 3: d(H) = no existe ninguna señal.

25  
30 **Preparación de E-026-G con 2,0 eq. de cloruro de aluminio en etilenglicol:** en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 54 g de fase de aceite de lecitina y a continuación se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 17,2 g de solución de cloruro de aluminio-codisolvente-coemulsionante (0,47 g de cloruro de aluminio en 12,7 g de etilenglicol y 4 g de Marlipal 013/30). A su vez se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 129 g de agua (incluyendo 400  $\mu\text{l}$  de solución de formaldehído al 37 % para la conservación) y se agitan posteriormente durante 4 h. Se obtienen 200 g de mezcla blanca amarillenta (ninguna separación de fases). Esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen como resultado 150 g de emulsión muy fluida, blanca; pH = 2,8 (el cloruro de aluminio reacciona de manera ácida en fase acuosa); conductividad = 3330  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 39 g de agua (1:40); viscosidad 0,97 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 854 nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = no existe ninguna señal.

35  
40 Titulación de pH con *charge analysing system* (CAS): Para la titulación de pH con CAS se usó solución de titulación de HCl 0,1 N. Para la preparación, es decir la limpieza de la célula de medición de PTFE del CAS se lava ésta antes de cada medición por su orden con agua desionizada, 2-propanol, agua desionizada y acetona (frasco lavador) y a continuación se sopla con aire comprimido. De vez en cuando se lava la célula de medición de PTFE adicionalmente con ácido nítrico al 65 %. Se pesa 1,0 g de solución de emulsión en la célula de medición de PTFE del CAS y se rellena con 9,0 g de agua (dilución 1:10). Entonces se introduce el matraz de medición en la célula de medición y se inicia la titulación de pH con CAS en el CAS.

**Tabla: carga de superficie**

Titulación de carga	Potencial inicial*)	Punto isoeléctrico (pH con CAS)	Valor de pH diluido 1:10	Conductividad diluida 1:10
E-02.6-A (0 eq.)	-321 mV	-	5,5	76 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-B (0,5 eq.)	-122 mV	4,0	3,8	227 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-C (0,75 eq.)	-29 mV	4,8	3,6	345 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-D (1,0 eq.)	+38 mV	5,0	3,5	412 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-E (1,25 eq.)	+55 mV	6,8	3,5	462 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-F (1,5 eq.)	+70 mV	6,4	3,6	545 $\mu\text{S}/\text{cm}$
E-026-G (2,0 eq.)	+99 mV	6,5	3,5	590 $\mu\text{S}/\text{cm}$

\*) los potenciales iniciales medidos oscilan más o menos dependiendo de la medición.

**Resumen de emulsiones E-026:** pudieron prepararse emulsiones muy buenas, es decir estables gracias al coemulsionante Marlupal 013/30 con distintos equivalentes de cloruro de aluminio. Los resultados de medición muestran muy bien que las emulsiones con menos de 1,0 eq. de  $\text{AlCl}_3$ , tal como se esperaba, presentan una carga de superficie negativa. Las emulsiones de lecitina con 1,0 eq. y más equivalentes de  $\text{AlCl}_3$  tienen un potencial de superficie catiónico. Con ello pudo generarse con éxito una serie de emulsiones de lecitina recargadas. Adicionalmente se realizaron titulaciones de pH con CAS de todas estas emulsiones. Los potenciales iniciales medidos según esto confirman los potenciales iniciales medidos ya anteriormente. Además, estas mediciones muestran muy bien cómo los valores de pH de los puntos isoeléctricos de las emulsiones con contenido en cloruro de aluminio creciente se desplazan hacia la neutralidad. Éste encuentra con 1,25 eq. de  $\text{AlCl}_3$  (E-026-E) un valor máximo a pH = 6,8 y disminuye con equivalentes de  $\text{AlCl}_3$  más altos de nuevo ligeramente hasta pH = 6,5 (E-026-F y E-026-G). El punto isoeléctrico no puede desplazarse, por consiguiente, evidentemente más en el intervalo de pH básico. Además se midieron los valores de pH y las conductividades de todas las emulsiones. Esto se aplica no sólo para las emulsiones no diluidas, sino igualmente para las emulsiones diluidas 1:10 con agua desionizada. Según esto, la conductividad máxima de las muestras diluidas 1:10 se encuentra con 590  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en E-026-G (2,0 eq. de  $\text{AlCl}_3$ ). Además se realizaron también aún titulaciones de pH con CAS con muestras diluidas de manera distinta. Así permanece E-026-G con 2,0 eq. de  $\text{AlCl}_3$  sin diluir, diluida 1:10 y 1:50 siempre catiónica.

#### Emulsión E-027 - emulsión catiónica con LAE/maltodextrina

Basándose en la formulación de E-021, sin embargo con el 66 % de monoclóhidrato de éster etílico de  $\text{N}^{\text{alfa}}$ -lauroil-L-arginina (LAE) con el 34 % de maltodextrina como emulsionante catiónico. La correspondiente solución puede obtenerse con el nombre Mirenat-D de Vedeq SA. LAE estabiliza la emulsión al mismo tiempo contra la degradación microbiana.

Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 6,0 g de Mirenat-D (corresponde al 2,0 % en peso de emulsionante catiónico), que sin embargo no se disuelve en aceite. La mezcla se agita en el agitador magnético y se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 144,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (muy miscibles). Se obtienen 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta; pH = 3,4. Homogeneización: esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 0,98 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1:  $d(H) = 228 \text{ nm}$  - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2:  $d(H) =$  no existe ninguna señal.

Resumen: el uso de monoclóhidrato de éste etílico de  $\text{N}^{\text{alfa}}$ -lauroil-L-arginina (LAE) en maltodextrina como emulsionante catiónico en lugar de metosulfato de beheniltrimetilamonio muestra que puede generarse una emulsión muy fluida, blanca amarillenta, estable. La distribución de tamaño de partícula da como resultado un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 228 nm. Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +343 mV.

#### Emulsión E-028 - emulsión catiónica con LAE/maltodextrina y lecitina

Basándose en la formulación de E-022/E-027, sin embargo con lecitina como emulsionante adicional.

Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 4,0 g de lecitina (Carl Roth GmbH + Co. KG). La mezcla se agita en el agitador magnético hasta que la lecitina se haya hinchado uniformemente. Ahora se añaden 6,0 g de Mirenat-D que sin embargo no se disuelve en el aceite. Con agitación intensa se añaden gota a gota lentamente 140,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (muy miscibles). Se obtienen 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta; pH = 3,9. Homogeneización: esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 1,00 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1:  $d(H) = 95 \text{ nm}$  - 19,0 % en volumen (medición de PCS); pico 2:  $d(H) = 346 \text{ nm}$  - 81,0 % en volumen; pico 3:  $d(H) =$  no existe ninguna señal.

Resumen: la adición de lecitina como emulsionante adicional actúa sin problemas. Se produce una emulsión muy fluida, blanca amarillenta, estable. La distribución de tamaño de partícula da como resultado gotas de emulsión con diámetros hidrodinámicos de 95 nm (19,0 % en volumen) y 346 nm (81,0 % en volumen). Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +229 mV.

**Emulsión E-029 - emulsión catiónica con LAE/glicerina**

Basándose en la formulación de E-027, sin embargo con monoclóhidrato de éster etílico de N<sup>o</sup>-lauroil-L-arginina (LAE) en glicerina como emulsionante catiónico. Esta solución puede obtenerse como Aminat-G de Vedeq SA, y contiene el 20 % de monoclóhidrato de éster etílico de N<sup>o</sup>-lauroil-L-arginina (LAE) en el 80 % de glicerina.

Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 20,0 g de Aminat-G (corresponde al 2,0 % en peso de emulsionante catiónico), que sin embargo no se mezcla de manera correcta con el aceite. La mezcla se agita en el agitador magnético y se añaden gota a gota con agitación intensa lentamente 130,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (muy miscibles). Se obtienen 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta; pH = 4,0. Homogeneización: esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 0,99 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 248 nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = no existe ninguna señal. La emulsión se espesa tras algunos días y forma grumos. Sin embargo mediante agitación puede fluidificarse la emulsión de nuevo.

Resumen: el uso de LAE en glicerina como emulsionante catiónico en lugar de LAE en maltodextrina muestra que puede generarse igualmente una emulsión muy fluida, blanca amarillenta. Sin embargo se espesa la emulsión tras algunos días y forma grumos. Sin embargo mediante agitación puede fluidificarse la emulsión de nuevo. La distribución de tamaño de partícula da como resultado un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 248 nm. Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +386 mV.

**Emulsión E-030 - emulsión catiónica con LAE/glicerina y lecitina**

Basándose en la formulación de E-028/029, sin embargo con lecitina como emulsionante adicional.

Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml se disponen 50,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 4,0 g de lecitina (Carl Roth GmbH + Co. KG). La mezcla se agita en el agitador magnético hasta que la lecitina se haya hinchado uniformemente. Ahora se añaden 20,0 g de Aminat-G, que sin embargo no se mezcla de manera correcta con el aceite. Con agitación intensa se añaden gota a gota lentamente 140,0 g de agua y se agitan posteriormente durante 2 h (muy miscibles). Se obtienen 200 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta; pH = 4,3. Homogeneización: esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 150 g de emulsión muy fluida, blanca amarillenta. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 0,95 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 233 nm - 100 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = no existe ninguna señal.

Resumen: la adición de lecitina como emulsionante adicional actúa sin problemas. Se produce una emulsión muy fluida, blanca amarillenta, estable. La distribución de tamaño de partícula da como resultado un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 233 nm. Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +306 mV.

**Emulsión E-031 - kilo-lote de emulsión catiónica con LAE/glicerina, lecitina y β-caroteno como pseudoprincipio activo**

Basándose en la formulación de E-030, sin embargo con β-caroteno como pseudoprincipio activo y acetato de DL-alfa-tocoferol (antioxidante) para la estabilización oxidativa del aceite de onagra. La concentración de LAE como emulsionante catiónico se reduce hasta el 0,4 %, dado que ésta es la concentración máxima permitida de LAE en productos cosméticos (no es válida para productos que se usan como pulverización). Igualmente se reduce el contenido en lecitina hasta el 1,6 %.

Preparación: en un matraz de Erlenmeyer de 1 l se disponen 150,0 g de aceite de onagra. Después se añaden con agitación 9,6 g de lecitina (Carl Roth GmbH + Co. KG), 3 mg de acetato de DL-alfa-tocoferol (97,0 %, HPLC, Fluka) y 322 mg de β-caroteno (97,0 %, UV, Fluka). La mezcla se agita en el matraz de Erlenmeyer cerrado, aireado con nitrógeno en el agitador magnético durante la noche hasta que se haya disuelto todo completamente. En un segundo matraz de Erlenmeyer de 1 l se disponen 428,1 g de agua y se añaden 12,0 g de Aminat-G (corresponden al 0,4 % de emulsionante catiónico y al 1,6 % de glicerina). La mezcla se añade gota a gota a continuación con agitación intensa en los 160 g de fase de aceite y se agita posteriormente durante 2 h. Se obtienen 600 g de emulsión muy fluida, roja caroteno; pH = 5,2. Homogeneización: esta solución de emulsión se transporta cinco veces a 600 bar por el homogeneizador de alta presión. Se obtienen 500 g de emulsión muy fluida, naranja blancuzca. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 0,98 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 82 nm - 4,9 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = 631 nm - 95,1 % en volumen; pico 3: d(H) = no existe ninguna señal. En la titulación de pH con CAS con hidróxido de sodio 0,01 N se halló un punto isoeléctrico de pH = 6,6.

Resumen: la producción de la emulsión discurrió con éxito, pudo prepararse una emulsión muy fluida, naranja blancuzca con  $\beta$ -caroteno como pseudoprincipio activo. La distribución de tamaño de partícula da como resultado gotas de emulsión con diámetros hidrodinámicos de 82 nm (4,9 % en volumen) y 631 nm (95,1 % en volumen). Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión en el intervalo de pH ácido, es decir por debajo de pH = 6,0 es mayor de +200 mV. La emulsión tiene sin embargo a pH = 6,6 un punto isoeléctrico, lo que indica que el 0,4 % de monoclóhidrato de éster etílico de N<sup>o</sup>-lauroil-L-arginina (LAE) como emulsionante catiónico no es suficiente, cuando la emulsión de lecitina debe ser catiónica por todo el intervalo de pH.

### **Emulsión E-032 - kilo-lote de emulsión catiónica con LAE/glicerina, lecitina y $\beta$ -caroteno como pseudoprincipio activo**

Basándose en la formulación de E-031, sin embargo con el 0,8 % de LAE como emulsionante catiónico en lugar de únicamente el 0,4 %. El 0,8 % es la concentración máxima permitida de LAE en jabones y champús anticaspa (no es válida para productos que se usan como pulverización).

Preparación: se dispone como E-031, con 416,1 g de agua y 24,0 g de Aminat-G. Se obtienen 600 g de emulsión muy diluida, roja caroteno; pH = 4,6. Homogeneización: como E-031. Se obtienen 500 g de emulsión muy diluida, naranja blancuzca. 1 g de solución de emulsión homogeneizada se diluye con 19 g de agua (1:20); viscosidad: 0,96 mPa · s; distribución de tamaño de partícula: pico 1: d(H) = 126 nm - 8,3 % en volumen (medición de PCS); pico 2: d(H) = 827 nm - 80,6 % en volumen; pico 3: d(H) = 5208 nm - 11,0 % en volumen.

Una titulación de carga en dilución 1:10 con *charge analysing system* (CAS) con solución de polielectrolitos aniónica (poli(sal de sodio de ácido vinilsulfónico) 0,001 N) dio como resultado una carga de superficie medida de 12,05  $\mu$ mol de carga pos./g de emulsión (+96,5 mC/g de emulsión).

Resumen: la producción de la emulsión con el 0,8 % de LAE discurrió con éxito. Pudo prepararse una emulsión muy fluida, naranja blancuzca con  $\beta$ -caroteno como pseudoprincipio activo. La distribución de tamaño de partícula da como resultado gotas de emulsión con diámetros hidrodinámicos de 126 nm (8,3 % en volumen), 827 nm (80,6 % en volumen) y 5208 nm (11,0 % en volumen). De acuerdo con la titulación de carga, la carga de superficie de la emulsión catiónica asciende a 12,05  $\mu$ mol de carga pos./g de emulsión. Las titulaciones de pH con CAS muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +238 mV. La emulsión no presenta por lo tanto en este intervalo de pH ningún punto isoeléctrico. El 0,8 % de monoclóhidrato de éster etílico de N<sup>o</sup>-lauroil-L-arginina (LAE) como emulsionante catiónico es suficiente, por consiguiente, para ajustar de manera catiónica la emulsión de lecitina por el intervalo de pH mencionado. Debido a ello puede realizarse la carga de los materiales textiles también en agua del grifo calcárea, ligeramente alcalina, sin que ésta deba acidificarse ligeramente respectivamente por ejemplo con ácido cítrico.

### **Emulsión E-033 - 1,2 kg lote de emulsión catiónica, libre de principios activos con LAE/glicerina y lecitina**

La preparación de manera análoga a E-032, sin embargo sin el  $\beta$ -caroteno como pseudoprincipio activo. Con esta emulsión catiónica se cargan los materiales textiles acabados para los estudios de adsorción y desorción. Con esta emulsión catiónica se cargan los materiales textiles acabados para los estudios de adsorción y desorción.

La producción de la emulsión libre de principios activos discurrió con éxito, pudo prepararse una emulsión muy diluida, blanca amarillenta. La distribución de tamaño de partícula da como resultado un tamaño de gotas de emulsión monodispersas con un diámetro hidrodinámico de 303 nm. De acuerdo con la titulación de carga, la carga de superficie de la emulsión catiónica asciende a 12,12  $\mu$ mol de carga pos./g de emulsión. Las titulaciones de pH muestran que el potencial de corriente de la emulsión es por todo el intervalo de pH de 3,0 a 10,0 siempre mayor de +198 mV.

## **E. Aplicación de la emulsión de principios activos sobre la capa de acabado; sorción**

### **Ensayo 1**

Se diluyen 0,2 g de emulsión E-021 en 6 ml de agua y se aplican por pulverización completamente sobre 4,4 g de muestra de material textil acabada A-007 (con metacrilato de mPEG-1000). La muestra se extrae tras el secado completo y se metila. El análisis de CG da como resultado 423,6  $\mu$ g de éster metílico de ácido palmítico/g de producto, lo que corresponde a 6 mg de aceite de onagra/g de producto.

### **Ensayo 2 (S-004)**

Ensayo de sorción: en un frasco Schott de 100 ml se disponen 39,2 g de agua y se añaden 0,8 g de emulsión catiónica de BTMSE E-021. A continuación se coloca una muestra de material textil de 4,0 g A-009 en el frasco, se agita y se deja reposar durante 16 h a TA. Después se seca la muestra de material textil durante 1 h a 50 °C en la estufa. Ópticamente puede detectarse.

Quantificación: en viales de muestra de 2 ml se pesan con una pinza respectivamente tres veces 50 mg de muestra de material textil S-004. Entonces se pipetea con la micropipeta respectivamente 1000 µl de INT-STD-01 (solución patrón de tolueno con 1 mg/ml de nonadecanoato de metilo) para la extracción y respectivamente 100 µl de solución de meta-catalizador metanólica al 5 % para ello. Los viales de muestra de 2 ml se cierran, se extraen durante 5 min en la máquina agitadora y se dejan reposar durante al menos 30 min a TA. Para la separación del catalizador (protección de la columna de CG) se añaden a las mezclas respectivamente  $50 \pm 5$  mg de Amberlyst 15 y se agitan brevemente. Entonces se centrifuga, se transfieren los sobrenadantes a viales de CG y se realizan las determinación de contenido en la CG/EM. El análisis de CG da como resultado aceite de onagra  $267 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , lo que corresponde a 35 mg de aceite de onagra/g de producto.

### Ensayo 3

Se diluyen 0,4 g de emulsión E-021 en 40 ml de agua. Se sumergen 4,0 g de muestra de material textil acabada A-009 (con HEMA) y se agitan. La emulsión de principios activos se extiende inmediatamente en el tejido.

### Ensayo 4 (S-005, S-006)

Los ensayos de sorción de E-033 (emulsión de LAE) en A-084 (acabado con P-044, con el 40 % de metacrilato de mPEG-350 y el 20 % de acrilato de 2-etilhexilo) y en A-088 (acabado con P-067, con el 20 % de metacrilato de mPEG-350 y el 40 % de acrilato de 2-etilhexilo) durante 30 min para la determinación de la capacidad de carga (capacidad de sorción). Las cantidades aplicadas sobre la piel de productos para el cuidado de la piel se encuentran en dermatología normalmente en  $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$  con un contenido en principio activo entre el 1-3 % y un tiempo de contacto de normalmente 16 horas. Esto se tiene en cuenta en los siguientes ensayos de sorción. Muestra de material textil: A-084: tejido de PA aniónico con poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con P-044 tras un lavado a máquina a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 50-55 min. A-088: tejido de PA aniónico con poli(2-acrilamido-2-metilpropano-sulfonato de sodio-estadístico-acrilato de 2-etilhexilo-estadístico-N-(butoximetil)-acrilamida) con P-067 tras un lavado a máquina a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 50-55 min. Tejido de PA: tejido de 100 % PA (material textil de punto) Fussenegger Textilveredelung GmbH, charmeuse fijado previamente, peso =  $135 \text{ g}/\text{m}^2$ , anchura = 140 cm, color = 0109. Para la preparación de muestras se cortan las muestras de material textil de PA acabadas, después de que se hayan sometido éstas a un lavado a máquina a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 50-55 min, hasta obtener un peso de respectivamente 5,0 g (aproximadamente  $20 \times 20$  cm). En bombas de metal de 150 ml se disponen respectivamente 71,0 g de agua y se añaden respectivamente 4,0 g de emulsión de LAE catiónica E-033. A continuación se colocan en las bombas respectivamente 5,0 g de muestra de material textil A-084 ( => S-005), o 5,0 g de muestra de material textil A-088 ( = > S-006), éstas se colocan de inmediato en un dispositivo Polymat y el mismo se activa a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  con 50 r/min (ciclo: 12 s de rotación, 3 s pausa, 12 s de rotación en sentido contrario, etc.). Tras 30 min se centrifugan las muestras de material textil junto con el baño respectivamente separados en la secadora centrífuga, limpiada previamente con aparato limpiador por pulverización, esponja, paño y agua, a TA con 2800 r/min durante exactamente 1 min y finalmente se secan a TA al aire. El valor en blanco se elabora de la misma manera.

Se obtienen graviméricamente los siguientes valores de carga con aceite de onagra (% del valor máximo teórico de 1 g): S-005-30 min: 90 %; S-006-30 min: 91 %; valor en blanco: 8 %.

Las formas de realización específicas dadas a conocer no son adecuadas para limitar la presente invención en su alcance. A partir de la descripción anterior y los dibujos el experto obtiene como resultado distintas variaciones y modificaciones posibles, adicionalmente a los ejemplos dados a conocer que entrarán igualmente en el área de protección de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto polimérico que comprende un copolímero de ácido acrílico de derivados de ácido acrílico y/o derivados de ácido metacrílico, que contiene: a) al menos un derivado de ácido acrílico y/o un derivado de ácido metacrílico, sustituido con un grupo ácido sulfónico; b) al menos un derivado de ácido acrílico y/o un derivado de ácido metacrílico sustituido de manera hidrófila; c) al menos un derivado de ácido acrílico y/o un derivado de ácido metacrílico sustituido de manera lipófila; y d) al menos un derivado de ácido acrílico y/o un derivado de ácido metacrílico que actúa como agente reticulador.
2. Compuesto polimérico según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero de ácido acrílico contiene ácido 2-acrilóil-2-metil-propanosulfónico.
3. Compuesto polimérico según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el copolímero de ácido acrílico contiene metacrilato de etiltriglicol, metacrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de mPEG, en particular metacrilato de mPEG-1000 y/o metacrilato de mPEG-350, como monómero hidrófilo.
4. Compuesto polimérico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero de ácido acrílico contiene acrilato de 2-etilhexilo como monómero lipófilo.
5. Compuesto polimérico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un monómero reticulador del copolímero de ácido acrílico se selecciona de un grupo que está constituido por N-(butoximetil)-acrilamida, N-(metilol)-acrilamida, metacrilato de glicidilo, p-EMKO-TDI-o-HEMA, metacrilato de EMKO-2-(N-(terc-butyl){[(3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexil)-metil]amino}-carbonilamino)etilo.
6. Compuesto polimérico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto polimérico contiene poliétersulfonas, poliuretanos, poliésteruretanos, poliéteruretanos, poliamidas o mezclas de los mismos.
7. Formulación de acabado para el acabado de un producto textil o para el revestimiento de un apósito, **caracterizada por** un compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Capa de acabado sobre un producto textil o un apósito, **caracterizada por** un compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Producto textil, **caracterizado por** un acabado con un compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Producto textil según la reivindicación 9, cargado con una emulsión con al menos un compuesto de bajo peso molecular, en el que el al menos un compuesto de bajo peso molecular está contenido en la fase dispersada de la emulsión, y en el que la superficie de las partículas de la fase dispersada presenta una carga positiva.
11. Producto textil según la reivindicación 10, en el que la emulsión contiene lecitina, en particular fosfatidilcolina-lecitas, y/o compuestos de amonio cuaternario con uno o dos restos lipófilos de cadena larga, en particular beheniltrimetilamonio, y/o Nalfa-lauroil-L-arginato de etilo/HCl como compuesto tensioactivo.
12. Apósito, en particular apósito de una tira adhesiva sanitaria, **caracterizado por** un acabado con un compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 6.
13. Apósito según la reivindicación 12, cargado con una emulsión con al menos un compuesto de bajo peso molecular, en el que el al menos un compuesto de bajo peso molecular está contenido en la fase dispersada de la emulsión, y en el que la superficie de las partículas de la fase dispersada presenta una carga positiva.
14. Apósito según la reivindicación 13, en el que la emulsión contiene lecitina, en particular fosfatidilcolina-lecitas, y/o compuestos de amonio cuaternario con uno o dos restos lipófilos de cadena larga, en particular beheniltrimetilamonio, y/o Nalfa-lauroil-L-arginato de etilo/HCl como compuesto tensioactivo.
15. Kit que comprende un producto textil según la reivindicación 9 y una emulsión con al menos un compuesto de bajo peso molecular, en el que el al menos un compuesto de bajo peso molecular está contenido en la fase dispersada de la emulsión, y en el que la superficie de las partículas de la fase dispersada presenta una carga positiva.
16. Kit según la reivindicación 15, en el que la emulsión contiene lecitina, en particular fosfatidilcolina-lecitas, y/o compuestos de amonio cuaternario con uno o dos restos lipófilos de cadena larga, en particular beheniltrimetilamonio, y/o Nalfa-lauroil-L-arginato de etilo/HCl como compuesto tensioactivo.

**Fig. 1**

