



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 541 119

(51) Int. CI.:

C08F 220/58 (2006.01) C08F 291/00 (2006.01) C08F 290/00 (2006.01) C08F 265/00 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01) C08F 265/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.11.2001 E 01985828 (1) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.04.2015 EP 1339764
- (54) Título: Polímeros en forma de peine modificados con silicio, constituidos sobre la base del ácido acriloíl-dimetil-táurico
- (30) Prioridad:

01.12.2000 DE 10059831

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 16.07.2015

(73) Titular/es:

CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH BRÜNINGSTRASSE 50 65929 FRANKFURT AM MAIN, DE

(72) Inventor/es:

MORSCHHÄUSER, ROMAN: GLAUDER, JAN; LÖFFLER, MATTHIAS; **RUDLOFF, SUSAN y** KLEIN, SONJA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Polímeros en forma de peine modificados con silicio, constituidos sobre la base del ácido acriloíl-dimetil-táurico

5 El presente invento se refiere a unos copolímeros modificados con silicio, que están constituidos sobre la base del ácido acriloíl-dimetil-táurico o respectivamente de unos acriloíl-dimetil-tauratos

En los últimos años, unos polímeros solubles en agua han adquirido una importancia cada vez mayor en la industria y en la ciencia. Unos polielectrólitos ocupan en este contexto cuantitativamente una parte muy grande de la producción anual total. Ellos encuentran uso p.ej. en la elaboración de papel, en la industria de los agentes de lavado y detergentes, en la elaboración de materiales textiles, en la obtención de petróleo o como unas importantes materias primas en la cosmética. En el sector cosmético, a unos polielectrólitos les corresponde un cometido decisivo. Junto a unas sustancias tensioactivas, solubles en agua, dentro de este sector hay una gran necesidad de unos sistemas que se espesan en agua y en aceites. Tales agentes espesantes, en particular los "agentes superabsorbedores", que son producidos sobre la base de un poli(ácido acrílico), ya no se pueden abstraer desde el sector de la higiene a partir de su desarrollo en los años setenta del siglo pasado. En sus variantes reticuladas se emplean unos poli(ácidos acrílicos) parcial- o totalmente neutralizados y sus copolímeros solubles en agua se emplean en muchas formulaciones cosméticas como agentes conferidores de consistencia. La diversidad de las posibles estructuras y las múltiples y diversas posibilidades de utilización vinculadas con ellas se expresan no en último término en un gran número de patentes, que se solicitaron en todo el mundo desde la segunda mitad de los años setenta del siglo pasado.

En los años noventa del siglo pasado se introdujeron en el mercado unos nuevos agentes espesantes constituidos sobre la base del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) o respectivamente de sus sales (véanse el documento de patente europea EP 816 403, el documento de patente alemana DE 19907587 y los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 9904750 y WO 98/00094). Tanto en forma de unos homopolímeros como también en forma de unos copolímeros ([®]Aristoflex AVC, de Clariant GmbH), tales agentes espesantes son superiores a los correspondientes policarboxilatos (carbopoles) en muchos aspectos. Por ejemplo, unos sistemas espesantes constituidos sobre la base del AMPS muestran unas sobresalientes propiedades en unos intervalos de valores del pH situados por debajo de pH 6, por lo tanto en un intervalo de valores del pH, en el que ya no se puede trabajar con los habituales agentes espesantes constituidos sobre la base de policarboxilatos. Además de ello, la estructura del tipo de un microgel de tales agentes espesantes conduce a una sensación especialmente agradable sobre la piel. La fácil elaborabilidad y el favorable perfil toxicológico del monómero principal proporcionan a estos agentes espesantes un alto potencial de usos.

agentes espesantes un aito potencial de usos.

En el transcurso de los últimos años se agolparon en el mercado unos representantes de otro concepto de agentes espesantes. En este caso, en un polímero se combinaron dos propiedades diferentes y, por consiguiente, se abrió el acceso a nuevos sectores de uso. Unos agentes emulsionantes o dispersantes espesantes son sólo dos ejemplos de esta nueva clase de sustancias. Como nombres de marcas comerciales se pueden mencionar los tipos Pemulene® TR-1 y TR-2 de BF-Goodrich o los tipos Aculyn® de Rohm y Haas. Todas las variantes proporcionadas hasta ahora se basan en unas variantes modificadas para tener propiedades hidrófobas de los poliacrilatos convencionales.

El objetivo de este invento fue la síntesis de una nueva clase de polímeros, que se basa en el concepto de la combinación de propiedades moleculares, que debe de conferir al profesional formulador la posibilidad de estabilizar o respectivamente espesar a unos sistemas acuosos, que contienen aceites de silicona.

Mediante una copolimerización catalizada por radicales del ácido acriloíl-dimetil-táurico (AMPS) o respectivamente de unos acriloíl-dimetil-tauratos, eventualmente en presencia de otros aditivos comonoméricos o poliméricos, y de unos adecuados derivados vinílicos de siliconas mono- o polifuncionales, se consiguió la síntesis de unas estructuras tanto reticuladas así como también sin reticular, que tienen unas interesantes propiedades técnicas de uso. En particular, con las estructuras desarrolladas de nuevas es posible la estabilización de unas emulsiones que contienen siliconas, con unas altas proporciones de un aceite de silicona (> 30 %). Ventajosamente, tales emulsiones manifiestan una sensación muy agradable sobre la piel.

55

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Son un objeto del invento unos copolímeros solubles en agua o hinchables en agua, que son obtenibles por copolimerización catalizada por radicales de

A) el ácido acriloíl-dimetil-táurico y/o de unos acriloíl-dimetil-tauratos,

60

B)

eventualmente, uno o varios otros comonómero(s) insaturado(s) olefínicamente, eventualmente reticulante(s), que contiene(n) por lo menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo y que posee(n) un peso molecular más pequeño que 500 g/mol, y que se escogen entre unos ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos y sales, así como entre sus ésteres con alcoholes alifáticos, olefínicos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 22, unas N-vinil-amidas de cadena abierta, de manera preferida la N-vinil-formamida (VIFA), la N-vinilmetil-formamida,

la N-vinilmetil-acetamida (VIMA) y la N-vinil-acetamida; unas N-vinil-amidas cíclicas (N-vinil-lactamas) con unos tamaños de los anillos de 3 a 9 miembros, de manera preferida la N-vinil-pirrolidona (NVP) y la N-vinil-caprolactama; unas amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, de manera preferida la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dietil-acrilamida y la N,N-diisopropil-acrilamida; unas acril- y metacril-amidas alcoxiladas, de manera preferida el metacrilato de hidroxietilo, la hidroximetil-metacrilamida, la hidroxietil-metacrilamida, la hidroxipropil-metacrilamida y el mono-[éster 2-(metacriloíloxi)-etílico] de ácido succínico; el metacrilato de N,N-dimetil-amino-etilo y el metacrilato de N,N-dietil-amino-metilo; los ácidos acril- y metacril-amido-glicólicos; las 2- y 4-vinil-piridinas; el acetato de vinilo; el éster glicidílico de ácido metacrílico; el estireno; el acrilonitrilo; el cloruro de vinilo; el acrilato de estearilo; el metacrilato de laurilo; el cloruro de vinilideno; y/o el tetrafluoroetileno; ciertos ácidos inorgánicos y sus sales y ésteres, de manera preferida el ácido vinil-fosfónico, el ácido vinil-sulfónico, el ácido alil-fosfónico y el ácido metalil-sulfónico.

C) uno o varios componente(s) que contiene(n) silicio, que está(n) capacitado(s) para una polimerización por radicales, por lo menos monofuncional(es), pudiendo por lo menos un componente que contiene silicio contener un compuesto que se escoge entre los de las fórmulas

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} = \text{C} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$

con f = de 2 a 500 v/o

5

10

15

20

25

30

con f = de 2 a 500, efectuándose la copolimerización

D) en presencia de por lo menos un aditivo polimérico que tiene unos pesos moleculares medios numéricos de 200 g/mol a 10⁹ g/mol, que se escoge entre unos homo- o copolímeros a base de N-vinil-formamida, N-vinil-acetamida, N-vinil-pirrolidona, ácido acriloíl-dimetil-táurico, N-vinil-caprolactama, N-vinilmetil-acetamida, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, N-vinil-morfolida, metacrilato de hidroxietilo, cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC) y/o cloruro de [2-(metacriloíloxi)etil]trimetil-amonio (MAPTAC).

Los copolímeros conformes al invento poseen de manera preferida un peso molecular de 10³ g/mol a 10⁹ g/mol, de manera especialmente preferida de 10⁴ a 10⁷ g/mol, de manera particularmente preferida de 5*10⁴ a 5*10⁶ g/mol.

En el caso de los acriloíl-dimetil-tauratos se puede tratar de las sales inorgánicas u orgánicas del ácido acriloíl-dimetil-táurico. Se prefieren las sales de Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺ y/o NH₄⁺. Se prefieren asimismo las sales de monoalquil-amonio, dialquil-amonio, trialquil-amonio y/o tetraalquil-amonio, pudiéndose tratar, en el caso de los sustituyentes alquilo de las aminas, independientemente unos de otros, de unos radicales alquilo (de C₁-C₂₂), que pueden estar sustituidos eventualmente con hasta 3 grupos hidroxialquilo (de C₂-C₁₀). Por lo demás, también se prefieren unos compuestos de amonio etoxilados de una a tres veces con un grado diverso de etoxilación. Se debería de señalar que también se encuentran dentro del sentido del invento unas mezclas de dos o más de los representantes arriba mencionados.

El grado de neutralización del ácido acriloíl-dimetil-táurico puede estar situado entre 0 y 100 %, se prefiere especialmente un grado de neutralización que está situado por encima de 80 %.

Referido a la masa total de los copolímeros, el contenido de ácido acriloíl-dimetil-táurico o respectivamente de acriloíl-dimetil-tauratos es de por lo menos 0,1 % en peso, de manera preferida de 20 a 99,5 % en peso, de manera especialmente preferida de 50 a 98 % en peso.

5

10

15

20

45

50

55

60

Como comonómeros B) se pueden emplear todos los monómeros insaturados olefínicamente, cuyos parámetros de reacción permiten una copolimerización con el ácido acriloíl-dimetil-táurico y/o con unos acriloíl-dimetil-tauratos en los respectivos medios de reacción.

Como comonómeros B) se prefieren unos ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos y sales, así como sus ésteres con alcoholes alifáticos, olefínicos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos con un número de átomos carbono de 1 a 22. Como ácidos carboxílicos insaturados se prefieren especialmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido estireno-sulfónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido itacónico y el ácido senecioico. Como iones de signo contrario se prefieren los de Li[†], Na[†], K[†], Mg^{††}, Ca^{††}, Al^{†††}, NH₄[†], y los radicales de monoalquil-amonio, dialquil-amonio, trialquil-amonio y/o tetraalquil-amonio, pudiéndose tratar en el caso de los sustituyentes alquilo de las aminas, independientemente unos de otros, de unos radicales alquilo (de C₁-C₂₂) o de unos radicales hidroxialquilo (de C₂-C₁₀). Adicionalmente, pueden encontrar uso también unos compuestos de amonio etoxilados de una a tres veces con un grado diverso de etoxilación.

El grado de neutralización de los ácidos carboxílicos puede estar situado entre 0 y 100 %, se prefiere especialmente un grado de neutralización que está situado por encima de 80 %.

Como comonómeros se prefieren por lo demás unas N-vinil-amidas de cadena abierta, de manera preferida la N-vinil-formamida (VIFA), la N-vinilmetil-formamida, la N-vinilmetil-acetamida (VIMA) y la N-vinil-acetamida; unas N-vinil-amidas cíclicas (N-vinil-lactamas) con unos tamaños de los anillos de 3 a 9 miembros, de manera preferida la N-vinil-pirrolidona (NVP) y la N-vinil-caprolactama; unas amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, de manera preferida la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetil-acrilamida, la N,N-dietil-acrilamida y la N,N-diisopropil-acrilamida; unas acril- y metacril-amidas alcoxiladas, de manera preferida el metacrilato de hidroxietilo, la hidroximetil-metacrilamida, la hidroxietil-metacrilamida y el mono-[éster 2-(metacriloíloxi)-etílico] del ácido succínico; el metacrilato de N,N-dimetil-amino-etilo; el metacrilato de N,N-dietil-amino-metilo; los ácidos acril- y metacril-amido-glicólicos; las 2- y 4-vinil-piridinas; el acetato de vinilo; el éster glicidílico de ácido metacrílico; el estireno; el acrilonitrilo; el cloruro de vinilo; el acrilato de estearilo; el metacrilato de laurilo; el cloruro de vinilo; el cloruro de vinilo; el coruro de vinilo; el coruro

Como comonómeros B) son asimismo apropiados ciertos ácidos inorgánicos y sus sales y ésteres. Unos ácidos preferidos son ácido el vinil-fosfónico, el ácido vinil-sulfónico, el ácido alil-fosfónico y el ácido metalil-sulfónico.

La proporción ponderal de los comonómeros B), referida a la masa total de los copolímeros, puede ser de 0 a 99,8 % en peso y es de manera preferida de 0,5 a 80 % en peso y de manera especialmente preferida de 2 a 50 % en peso.

Como el componente C), que contiene silicona, capaz de polimerización, son apropiados todos los compuestos insaturados olefínicamente por lo menos una vez, que están capacitados para la copolimerización por radicales en las condiciones de reacción, que se escojan en cada caso, con el ácido acriloíl-dimetil-táurico o respectivamente con un acriloíl-dimetil-taurato y eventualmente con otros comonómeros. En este caso, la distribución de los monómeros individuales que contienen siliconas, a lo largo de las cadenas poliméricas resultantes, no debe de efectuarse necesariamente de una manera estadística. También se encuentra dentro del sentido del invento la formación de unas estructuras por ejemplo a modo de bloques (también de múltiples bloques) o de gradientes. Son también posibles unas combinaciones de dos o más diferentes representantes, que contienen siliconas. La utilización de unos componentes que contienen siliconas, con dos o más grupos activos en polimerización conduce a unas estructuras ramificadas o reticuladas.

Unos preferidos componentes que contienen silicio son los que están de acuerdo con la fórmula (I)

$$R^{1} - Z - [(Si(R^{3}R^{4})-O-)_{w}-(Si(R^{5}R^{6})-O)_{x}-]-R^{2}] - R^{2}$$

En este caso R¹ representa una función capaz de polimerización, tomada del conjunto formado por los compuestos insaturados vinílicamente, que es apropiada para la formación de estructuras poliméricas por una vía de radicales. De manera preferida, R¹ representa un radical vinilo, alilo, metalilo, metilvinilo, acrilo (CH₂=CH-CO-), metacrilo (CH₂=C[CH₃]-CO-), crotonilo, senecionilo, itaconilo, maleinilo, fumarilo o estirilo.

Para la sujeción de la cadena polimérica que contiene silicona al grupo extremo reactivo R^1 se necesita en parte un apropiado puente químico Z. Unos preferidos puentes Z son -O-, -(alquileno de (C_1-C_{50}))-, -(arileno de (C_6-C_{30}))-,

-(cicloalquileno de (C_5-C_8))-, -(alquenileno de (C_1-C_{50}))-, -(poli(óxido de propileno)) $_0$ -, -(poli(óxido de etileno)) $_0$ -, -(poli(óxido de propileno))_n(poli(óxido de etileno))_o-, significando n y o, independientemente unos de otros, unos números de 0 a 200, y pudiendo la distribución de las unidades OE y OP ser estadística o a modo de bloques. Además como unas agrupaciones de puente Z son adecuadas las -(alquilo (de C₁-C₁₀)-(Si(OCH₃)₂)- y -(Si(OCH₃)₂)-.

5

La parte central polimérica se representa mediante unas unidades de repetición que contienen siliconas.

Los radicales R³, R⁴, R⁵ y R⁶ significan independientemente uno de otro -CH₃, -O-CH₃, -C₆H₅ o -O-C₆H₅.

Los índices w y x representan unos coeficientes estequiométricos, que son, independientemente unos de otros, de 0 a 500, de manera preferida de 10 a 250.

La distribución de las unidades de repetición a lo largo de la cadena puede ser no sólo puramente estadística, sino 10 también a modo de bloques, alternante o a modo de gradiente.

R² puede simbolizar por una parte un radical hidrocarbilo de (C₁-C₅₀) alifático, olefínico, cicloalifático, arilalifático o aromático (lineal o ramificado) o puede representar -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, -R⁷ o la unidad estructural [-Z-R¹]. El significado de las dos variables Z y R¹ ya se había explicado. R⁷ representa otras agrupaciones que contienen Si. Unos preferidos radicales R⁷ son -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(Ph)₃, -O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃) y -O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Ph).

Cuando R² representa un elemento del grupo [-Z-R¹], entonces se trata de unos monómeros difuncionales, que pueden ser utilizados para la reticulación de las estructuras poliméricas resultantes.

La fórmula (I) describe no sólo unas especies poliméricas funcionalizadas que contienen siliconas, con una distribución típica de polímeros, sino también unos compuestos definidos con unos pesos moleculares discretos.

20

25

15

Como componentes (C), que contienen silicio, en por lo menos un componente que contiene silicio, un compuesto que se escoge entre las fórmulas:

unos poli(dimetil-siloxanos) que están bloqueados en los extremos con metacriloxi-propil-dimetoxi-sililo (f = de 2 a 500)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} = \text{C} \\ \text{O} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \\ \end{array}$$

unos poli(dimetil-siloxanos) que están bloqueados en los extremos con metacriloxi-propilo (f = de 2 a 500)

30

y unos poli(dimetil-siloxanos) que están bloqueados en los extremos con vinil-dimetoxi-sililo (f = de 2 a 500).

La proporción ponderal de los comonómeros D), referida a la masa total de los polímeros, puede ser de 0,1 a 99,9 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 a 40 % en peso y de manera particularmente preferida de 0,5 a 30 % en peso.

35

40

La copolimerización se lleva a cabo en presencia de por lo menos un aditivo polimérico D), siendo añadido el aditivo D) en forma parcial o totalmente disuelta al medio de polimerización antes de la copolimerización propiamente dicha. La utilización de varios aditivos D) es asimismo conforme al invento. Se pueden utilizar asimismo unos aditivos reticulados D).

Los aditivos D) o respectivamente sus mezclas deben solamente ser total o parcialmente solubles en el medio de

polimerización que se escoja.

5

10

20

25

35

40

50

55

60

Durante la etapa de polimerización propiamente dicha, el aditivo D) tiene varias funciones. Por una parte, él impide en la etapa de polimerización propiamente dicha la formación de porciones poliméricas excesivamente reticuladas en el copolímero que se está formando y, por otra parte, el aditivo D) es atacado por unos radicales activos de una manera estadística, de acuerdo con el mecanismo generalmente conocido de la copolimerización por injerto. Esto conduce a que, según sea el aditivo D), se incorporen en los copolímeros unas proporciones más o menos grandes del mismo. Además de ello, unos apropiados aditivos D) poseen la propiedad de modificar a los parámetros de disolución de los copolímeros que se forman durante la reacción de polimerización catalizada por radicales, de tal manera que los pesos moleculares medios son desplazados hacia unos valores más altos. Comparados con unos copolímeros análogos, que se habían preparado sin la adición de los aditivos D), los copolímeros que se habían preparado mediando una adición de aditivos D) muestran ventajosamente una viscosidad significativamente más alta en una solución acuosa.

Son preferidos como aditivos D) unos homo- y copolímeros que son solubles en agua y/o en alcoholes. Como copolímeros se han de entender en este contexto también los que tienen más de dos diferentes tipos de monómeros.

Son especialmente preferidos como aditivos D) unos homo- y copolímeros a base de N-vinil-formamida, N-vinil-acetamida, N-vinil-pirrolidona, ácido acriloíl-dimetil-táurico, N-vinil-caprolactama, N-vinilmetil-acetamida, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, N-vinil-morfolida, metacrilato de hidroxietilo, cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC) y/o cloruro de [2-(metacriloíloxi)etil]-trimetil-amonio (MAPTAC).

Se prefieren particularmente como aditivos D) ciertas poli(vinil-pirrolidonas) (p.ej. las K15[®], K20[®] y K30[®] de BASF), ciertas poli(N-vinil-formamidas), ciertas poli(N-vinil-caprolactamas) y ciertos copolímeros de N-vinil-pirrolidona, de N-vinil-formamida y/o de ácido acrílico, que también pueden estar saponificados parcial o totalmente.

El peso molecular de los aditivos D) es de manera preferida de 10³ a 10⁷ g/mol, de manera especialmente preferida de 0,5*10⁴ a 10⁶ g/mol.

La proporción empleada del aditivo polimérico D) es, referida a la masa total de los monómeros que se han de polimerizar al realizar la copolimerización, de manera preferida de 0,1 a 90 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 20 % en peso y de manera particularmente preferida de 1,5 a 10 % en peso.

En otra forma de realización preferida, los copolímeros conformes al invento están reticulados, es decir que ellos contienen unos comonómeros con por lo menos dos grupos vinilo capaces de polimerización.

Unos agentes reticulantes preferidos son la metilen-bis-acrilamida; la metilen-bis-metacrilamida; unos ésteres de ácidos mono- y policarboxílicos insaturados con polioles, de manera preferida unos di-acrilatos y tri-acrilatos o respectivamente -metacrilatos, de manera especialmente preferida el diacrilato o respectivamente el dimetacrilato de butanodiol y de etilenglicol, el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y el trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA); unos compuestos alílicos, de manera preferida un (met)acrilato de alilo, el cianurato de trialilo, el éster dialílico de ácido maleico, unos poli(ésteres alílicos), el tetraalil-oxietano, la trialil-amina, la tetraalil-etilendiamina; unos ésteres alílicos de ácido fosfórico; y/o unos derivados de ácidos vinil-fosfónicos.

45 Se prefiere especialmente como agente reticulante el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

La proporción ponderal de los comonómeros reticulantes, referida a la masa total de los polímeros, es de manera preferida de hasta 20 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 10 % en peso, y de manera particularmente preferida de 0,1 a 7 % en peso.

Como medio de polimerización pueden servir todos los disolventes orgánicos o inorgánicos, que se comportan de una manera amplísimamente inerte en lo que se refiere a las reacciones de polimerización catalizadas por radicales, y admiten ventajosamente la formación de unos pesos moleculares medianos o altos. De manera preferida encuentran utilización agua; unos alcoholes inferiores; de manera más preferida el metanol, el etanol, los propanoles, los iso-, sec- y t-butanoles, de manera particularmente preferida el t-butanol; unos hidrocarburos con 1 a 30 átomos de carbono, y unas mezclas y emulsiones de los compuestos antes mencionados.

La reacción de polimerización se efectúa de manera preferida en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C, de manera especialmente preferida entre 10 y 100°C, tanto a una presión normal como también a una presión elevada o reducida. Eventualmente, la polimerización se puede realizar también bajo una atmósfera de un gas protector, de manera preferida bajo nitrógeno.

Para el desencadenamiento de la polimerización se pueden utilizar rayos electromagnéticos ricos en energía, energía mecánica, o los usuales agentes iniciadores químicos de la polimerización, tales como unos peróxidos

orgánicos, p.ej. el peróxido de benzoílo, el hidroperóxido de terc.-butilo, el peróxido de metil-etil-cetona, el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de dilauroílo (DLP) o unos agentes iniciadores azoicos, tales como p.ej. el azodiisobutironitrilo (AIBN). Son asimismo apropiados unos compuestos peroxídicos inorgánicos, tales como p.ej. el $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ o H_2O_2 , eventualmente en combinación con unos agentes reductores (p.ej. el hidrógeno-sulfito de sodio, el ácido ascórbico, el sulfato de hierro(II), etc.), o unos sistemas redox, que como componentes reductores contienen un ácido sulfónico alifático o aromático (p.ej. el ácido benceno-sulfónico, el ácido tolueno-sulfónico, etc.). La reacción de polimerización se puede realizar p.ej. como una polimerización por precipitación, una polimerización en sultancia o una polimerización en gel. Para el perfil de propiedades de los copolímeros conformes al invento es especialmente ventajosa la polimerización por precipitación, de manera preferida en el seno de terc.-butanol.

Los copolímeros conformes al invento ponen al usuario por primera en la situación de espesar en agua a unos aceites de siliconas, eventualmente en una alta concentración, o sino, en el caso de unas variantes altamente modificadas, de espesar por sí mismos a unos aceites de silicona. De esta manera son posibles unas formulaciones con un fuerte carácter de aceite de silicona p.ej. en forma de una barra o de un gel, que no tienen la desventajosa consistencia líquida de los aceites.

Adicionalmente, con los polímeros conformes al invento se pueden producir unas emulsiones con unos aceites habituales, que contienen unos agentes emulsionantes que contienen Si (eventualmente también unos aceites de siliconas), puesto que esto reúne las propiedades de los aceites de silicona y de los aceites habituales, y además hace posible la estabilidad de la emulsión mediante un espesamiento de las fases. Todas estas emulsiones muestran un brillo manifiestamente bueno, lo que es de gran importancia ponderada para una emulsión cosmética. En este contexto se ha de resaltar la sobresaliente sensación en la piel de estas formulaciones en comparación con unas formulaciones habituales. En el caso de unos usos en el sector de la cosmética de los cabellos llaman la atención el agradable efecto acondicionador de los polímeros, así como la buena aptitud para el peinado y el brillo.

Los copolímeros conformes al invento se pueden emplear, entre otras cosas, en unas emulsiones del tipo W/O (de agua en aceite), en unas emulsiones del tipo O/W (de aceite en agua), en unas formulaciones para la protección de la piel, en unos champús, en unas lociones de enjuague, en unas lociones de cura, en unos productos cosméticos decorativos, tales como unos lápices de labios, unos lápices para el cuidado de los labios o unas lociones, etc., en unos productos de maquillaje tales como un producto de maquillaje líquido, un producto de maquillaje del tipo "cover and resist" (de "cubrir y resistir", en unos polvos de maquillaje para espolvorear, etc., en unas barras desodorantes, en unos productos antitranspirantes, unas lociones para ducha, unos jabones líquidos, unos jabones en trozos, una leche de limpieza, unas formulaciones protectoras contra el sol, unos productos de ondulación permanente, agentes de tinción de los cabellos, unos geles para los cabellos, unos aerosoles para los cabellos, por citar solamente a algunos. En el caso de p.ej. un producto de maquillaje para la cara se ha de resaltar el hecho de que mediante el empleo de los polímeros conformes al invento se puede absorber una grasa cutánea en exceso.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento más detalladamente, pero sin limitarlo a ellos.

40 Ejemplo 1

10

15

20

25

30

35

45

50

Reaccionantes	Cantidad (g)
Acriloíl-dimetil-taurato de NH ₄	80
Dimeticona bloqueada con vinil-dimetoxietileno (®GP-501, Genesee Pol. Corp.)	20
t-Butanol	400
Peróxido de dilauroílo (agente iniciador)	1
Una poli-(N-vinil-pirrolidona) (®K-15 de BASF)	5

El polímero se preparó según el procedimiento de precipitación en terc.-butanol. En tal caso, los monómeros se dispusieron previamente en terc.-butanol, la mezcla de reacción se inertizó, y a continuación, se inició la reacción después de haber calentado inicialmente mediante la adición de DLP. El polímero se aisló mediante una filtración con succión del disolvente, y mediante una subsiguiente desecación en vacío. El polímero muestra en una solución acuosa al 1 % una viscosidad de 45.000 mPas con un aspecto óptico ligeramente opalescente. La sensación del gel en la piel es manifiestamente superior a la de las variantes exentas de silicona.

Ejemplo 2

Reaccionantes	Cantidad (g)
Acriloíl-dimetil-taurato de NH ₄	70
N-vinil-pirrolidona	5
Metacriloxipil dimeticona (®GP-446, Genesee Pol. Corp.)	15
Isopropanol	500
Azobisisobutironitrilo (agente iniciador)	1

El polímero se preparó según el procedimiento de polimerización en solución en isopropanol. En tal caso, los monómeros se disolvieron en el correspondiente alcohol, la mezcla de reacción se inertizó, y a continuación, se inició la reacción después de haber calentado inicialmente mediante la adición del diazoisobutironitrilo. A continuación, la solución del polímero se concentró por evaporación y el polímero se aisló mediante una desecación en vacío.

Ejemplo 3

5

Reaccionantes	Cantidad (g)
Ácido acriloíl-dimetil-táurico (AMPS)	80
Metacriloxipil dimeticona (®GP-478, Genesee Pol. Corp.)	20
Ciclohexano	200
Agua	300
[®] Span 80 (éster de sorbitano)	1
Na ₂ S ₂ O ₈ (agente iniciador)	1

El polímero se preparó según el procedimiento de emulsión en agua. En tal caso, los monómeros se disolvieron en una mezcla de agua y ciclohexano mediando utilización de Span®80, la mezcla de reacción se inertizó mediante N₂ y, a continuación, se inició la reacción después de haber calentado inicialmente mediante la adición del peroxodisulfato de sodio. A continuación, la emulsión polimérica se concentró por evaporación (el ciclohexano funciona como un agente de arrastre para el agua) y el polímero se aisló de esta manera.

15 Ejemplo 4

20

25

Reaccionantes	Cantidad (g)
Acriloíl-dimetil-taurato de NH ₄	80
Un siloxano etoxilado monofuncionalizado	15
(metacrílicamente, [®] Silvet Y-12867, Witco)	
tercButanol	300
Peróxido de dilauroílo	1

El polímero se preparó según el procedimiento de precipitación en terc.-butanol. En tal caso, los monómeros se dispusieron previamente en terc.-butanol, la mezcla de reacción se inertizó, y a continuación, se inició la reacción, después de haber calentado inicialmente, mediante la adición de DLP. El polímero se aisló mediante filtración con succión del disolvente y mediante una subsiguiente desecación en vacío. El polímero mostró en una solución al 1 % en agua destilada una viscosidad de 35.000 mPas. En comparación con esto, la variante exenta de silicona, con una composición igual, mostró un aspecto óptico similar y una viscosidad de 12.000 mPas en las mismas condiciones de medición. La sensación en la piel del polímero que contiene una silicona, es manifiestamente mejor que la de los patrones de comparación.

Ejemplo 5

_,-,-,-,	
Reaccionantes	Cantidad (g)
Acriloíl-dimetil-taurato de Na	50
Un siloxano etoxilado monofuncionalizado	45
(metacrílicamente, [®] Silvet 7608, Witco)	
tercButanol	300
Triacrilato de trimetilolpropano	1,8
Hidrocloruro de aza-bis-amidopropilo	8

El polímero se preparó según el procedimiento de precipitación en terc.-butanol. En tal caso, los monómeros se dispusieron previamente en terc.-butanol, la mezcla de reacción se inertizó, y a continuación, se inició la reacción después de haber calentado inicialmente mediante la adición de ABAH. El polímero se aisló mediante filtración con succión del disolvente y mediante una subsiguiente desecación en vacío.

REIVINDICACIONES

- Copolímeros solubles en agua o hinchables en agua, obtenibles por copolimerización catalizada por radicales de
 el ácido acriloíl-dimetil-táurico y/o unos acriloíl-dimetil-tauratos,
- 5 B) eventualmente, uno o varios otros comonómero(s) insaturado(s) olefínicamente, eventualmente reticulante(s), que contiene(n) por lo menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo y que posee(n) un peso molecular más pequeño que 500 g/mol, y que se escogen entre unos ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos y sales, así como entre sus ésteres con alcoholes alifáticos, olefínicos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 22, unas Nvinil-amidas de cadena abierta, de manera preferida la N-vinil-formamida (VIFA), la N-vinilmetil-formamida, 10 la N-vinilmetil-acetamida (VIMA) y la N-vinil-acetamida; unas N-vinil-amidas cíclicas (N-vinil-lactamas) con unos tamaños de los anillos de 3 a 9 miembros, de manera preferida la N-vinil-pirrolidona (NVP) y la N-vinilcaprolactama; unas amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, de manera preferida la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetil-acrilamida, la N,N-dietil-acrilamida y la N,N-diisopropil-acrilamida; unas acril- y 15 metacril-amidas alcoxiladas, de manera preferida el metacrilato de hidroxietilo, la hidroximetilmetacrilamida, la hidroxietil-metacrilamida, la hidroxipropil-metacrilamida y el mono-[éster 2-(metacriloíloxi)etílico] del ácido succínico; el metacrilato de N,N-dimetil-amino-etilo y el metacrilato de N,N-dietil-aminometilo; los ácidos acril- y metacril-amido-glicólicos; las 2- y 4-vinil-piridinas; el acetato de vinilo; el éster glicidílico de ácido metacrílico; el estireno; el acrilonitrilo; el cloruro de vinilo; el acrilato de estearilo; el metacrilato de laurilo; el cloruro de vinilideno; y/o el tetrafluoroetileno; ciertos ácidos inorgánicos y sus sales 20 y ésteres, de manera preferida el ácido vinil-fosfónico, el ácido vinil-sulfónico, el ácido alil-fosfónico y el ácido metalil-sulfónico,
 - C) uno o varios componente(s) que contiene(n) silicio, capacitado(s) para una polimerización por radicales, por lo menos monofuncional(es), pudiendo contener por lo menos un componente que contiene, silicio, un compuesto que se escoge entre los de las fórmulas

con f = de 2 a 500

$$CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3}$$

$$CH_{2} = C \qquad O - C_{3}H_{6} \qquad S_{i} \qquad C_{3}H_{6} - O \qquad C = CH_{2}$$

$$CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad O$$

con f = de 2 a 500 y/o

con f = de 2 a 500, efectuándose la copolimerización

D) en presencia de por lo menos un aditivo polimérico que tiene unos pesos moleculares medios numéricos de 200 g/mol a 10⁹ g/mol, que se escoge entre unos homo- o copolímeros a base de N-vinil-formamida, N-vinil-acetamida, N-vinil-pirrolidona, ácido acriloíl-dimetil-táurico, N-vinil-caprolactama, N-vinil-metil-acetamida, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, N-vinil-morfolida, metacrilato de hidroxietilo, cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC) y/o cloruro de [2-(metacriloíloxi)etil]trimetil-amonio (MAPTAC).

40

30

25

ES 2 541 119 T3

2. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que en el caso del componente C) se trata de otros compuestos de la fórmula (I)

$$R^1 - Z - [(Si(R^3R^4)-O-)_{w^-}(Si(R^5R^6)-O)_{x^-}] - R^2$$
 (1)

realizándose que

5

10

15

20

25

30

35

- R¹ representa un radical vinilo, alilo, metalilo, metilvinilo, acrilo, metacrilo, crotonilo, senecionilo, itaconilo, maleinilo, fumarilo o estirilo;
 - Z representa un puente químico, de manera preferida escogido entre -O-, -(alquileno (de C_1 - C_{50}))-, -(arileno (de C_6 - C_{30}))-, -(cicloalquileno (de C_5 - C_8))-, -(alquenileno (de C_1 - C_{50}))-, -(poli(óxido de propileno))_n-, -(poli(óxido de etileno))_o-, -(poli(óxido de propileno))_n(poli(óxido de etileno))_o-, significando n y o, independientemente unos de otros, unos números de 0 a 200, y pudiendo la distribución de las unidades QE y OP ser estadística o a modo de bloques, -(alquilo (de C_1 - C_{10})-(Si(OCH₃)₂)- y -(Si(OCH₃)₂)-.
 - $R^3,\,R^4,\,R^5\,y\,\,R^6\,\,\text{significan, independientemente unos de otros, -CH}_3,\,-\text{O-CH}_3,\,-\text{C}_6\text{H}_5\,u\,-\text{O-C}_6\text{H}_5;}$
- w y x significan unos números de 0 a 500, teniendo que ser o bien w o x mayor que cero, y
- significa un radical saturado o insaturado, alifático, cicloalifático, arilalifático o aromático con en cada caso de 1 a 50 átomos de C, o un grupo de las fórmulas -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, -R⁷, o significa un grupo -Z-R¹, teniendo Z y R¹ los significados más arriba indicados y
- R⁷ representa un grupo de la fórmula -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(Ph)₃, -O-Si-(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃ y -O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Ph.
- 3. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que ellos contienen adicionalmente uno o varios comonómeros B).
 - 4. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizados por que en el caso de los comonómeros B) se trata de unos ácidos carboxílicos insaturados, de unas sales de ácidos carboxílicos insaturados, de unos esteres de ácidos carboxílicos insaturados con alcoholes alifáticos, olefínicos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos, con un número de átomos de carbono de 1 a 22, unas N-vinilamidas de cadena abierta, unas N-vinilamidas cíclicas con unos tamaños de los anillos de 3 a 9 miembros, unas amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, unas amidas de ácidos acrílicos sustituidos, unas amidas de ácidos metacrílicos sustituidos, la 2-vinil-piridina, la 4-vinil-piridina; el acetato de vinilo; el estireno; el acrilonitrilo; el cloruro de vinilo; el cloruro de vinilo; el tetrafluoroetileno, el ácido vinil-fosfónico o sus ésteres o sales, el ácido alilfosfónico o sus ésteres o sales y/o el ácido metalil-sulfónico o sus ésteres o sales.
 - 5. Copolímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizados por que la copolimerización se efectúa en presencia de por lo menos un aditivo polimérico D), y caracterizado por que en el caso de los aditivos poliméricos D) se trata de unas poli(N-vinil-formamidas), unas poli(N-vinil-caprolactamas) y unos copolímeros de N-vinil-pirrolidona, N-vinil-formamida y/o ácido acrílico.
 - 6. Copolímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizados por que ellos están reticulados.
- 40 7. Copolímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizados por que ellos se preparan mediante una polimerización por precipitación en terc.-butanol.