

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 283**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/00** (2006.01)

**A61K 8/72** (2006.01)

**A61Q 5/02** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2011 E 11708015 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2542206**

54 Título: **Copolímeros de bloque y su uso**

30 Prioridad:

**02.03.2010 EP 10155218**

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

**28.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NGUYEN-KIM, SON y  
JAHNEL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 544 283 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**

Copolímeros de bloque y su uso

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de un copolímero entrelazado con grupos aniónógenos/aniónicos, mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación, los copolímeros obtenidos según este método y su uso.
- Los modificadores de reología, que son procesados frecuentemente en forma sólida, de polvo, son empleados en muchos campos industriales, por ejemplo de los agentes de pintura, la producción de papel, industria de textiles, los agentes de higiene, agentes cosméticos y farmacéuticos. Entre los modificadores de reología empleados al máximo actualmente se cuentan los ácidos poliacrílicos entrelazados.
- 10 La US 3,915,921 describe copolímeros, que contienen copolimerizados un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, un alquil(met)acrilato C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y dado el caso un monómero que entrelaza, con por lo menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados. En forma neutralizada sirven como espesantes para diversas aplicaciones.
- La US 2,798,053 describe copolímeros de ácido acrílico y poliéteres con por lo menos dos grupos alilo por molécula.
- 15 La WO 2007/010034 describe un copolímero anfófilo A), obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
- a) por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,
- b) por lo menos un compuesto que es elegido de entre compuestos de N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de ellos, y
- 20 c) por lo menos un compuesto que entrelaza, que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula.
- La WO 2007/012610 describe un copolímero A) que contiene grupos silicona obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
- 25 a) por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y al menos un grupo ionógeno y/o iónico por molécula,
- b) por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula,
- 30 en presencia de por lo menos un compuesto de silicio c) que contiene un grupo poliéter y/o un doble enlace olefínicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, donde la copolimerización puede ocurrir según el método de la polimerización por precipitación.
- La WO 2007/010035 describe el empleo de un copolímero anfófilo, que exhibe un exceso molar de grupos aniónógenos/aniónicos respecto a grupos cationógenos/catiónicos o que exhibe un exceso molar de grupos cationógenos/catiónicos respecto a grupos aniónógenos/aniónicos y que es obtenible por copolimerización por radicales libres de
- 35 a1) por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,
- a2) por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,
- 40 b) por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula,
- c) dado el caso en presencia de por lo menos un compuesto de silicio que contiene un grupo poliéter y/o un doble enlace olefínicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,
- como modificador de reología para composiciones cosméticas para el cabello, donde el copolímero anfófilo puede ser producido mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación.

La US 4,758,641 (y la EP 279892 equivalente) describe un método para la producción de polímeros de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefinicamente insaturados en un solvente que es elegido de entre acetona y alquilacetatos de bajo peso molecular y en presencia de un agente entrelazante.

5 La US 4,692,502 describe un método para la polimerización de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en un solvente orgánico y en presencia de surfactantes iónicos.

La US 4,526,937 describe un método para la polimerización por precipitación de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en presencia de copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno con grupos OH terminales y un valor HLB mayor a 10.

10 La US 4,267,103 describe la polimerización en solución de monómeros que contienen grupos carboxilo, donde estos son neutralizados por lo menos parcialmente por reacción con un hidróxido alcalino, amoníaco o una amina.

La US 4,419,502 describe un método para la polimerización por precipitación de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, en cloruro de metileno y en presencia de un polioxietilentalquiléter y/o ésteres de polioxietilensorbitol con un valor HLB mayor a 12.

15 La EP 0 584 771 A1 describe un polímero de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y un estabilizador estérico. Son estabilizadores estéricos adecuados copolímeros lineales de bloque y polímeros aleatorios de peine con unidades hidrófilas e hidrófobas.

La US 4,375,533 describe un método para la polimerización de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en un medio de polimerización, en el cual el polímero de ácido carboxílico es insoluble, en presencia de un surfactante con un valor HLB inferior a 10.

20 La US 4,420,596 describe un método para la polimerización de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en un medio de polimerización que contiene nafta ligera en presencia de 1) un éster de sorbitano, 2) un surfactante no iónico con un valor HLB inferior a 10, donde es un éster de glicerina o un alquilenglicol y 3) un alcohol de cadena larga.

25 La EP 1 209 198 A1 describe una composición de polímero, que contiene A) un polímero entrelazado que tiene grupos carboxilo y B) por lo menos un compuesto que es elegido de entre ésteres de alcoholes polivalentes con ácidos grasos y los productos de adición de óxido de alqueno de ellos. La composición de polímeros sirve como espesante para diferentes soluciones acuosas.

30 La inscripción europea de patente no publicada 08163686.2 describe un método para la producción de una composición de copolímeros A) mediante copolimerización por radicales libres de una composición de monómeros, que incluye ácido acrílico y un agente entrelazante, mediante polimerización por precipitación en presencia de una composición de materiales auxiliares H), que incluye H1) monoestearato de glicerina, y H2) por lo menos un compuesto con un valor HLB en el rango de 4 a 10.

35 Se conoce además el uso de polímeros de poliisobuteno con un grupo terminal polar, en composiciones cosméticas o dermatológicas. Así, la EP 1 481 677 A1 describe una composición tópica que contiene ácido ascórbico, un polímero de poliisobuteno con un grupo polar terminal y un polímero de N-vinilimidazol.

40 Existe aún la necesidad de espesantes poliméricos, que sean bien adecuados para un ajuste de las propiedades reológicas de diversos productos, de modo que puedan ser formulados por ejemplo en forma de geles. Al respecto, se prefieren productos en polvo, que se distingan por una elevada velocidad de disolución o bien velocidad de re-dispersión. Preferiblemente, los productos deberían distinguirse por una elevada velocidad de disolución o bien velocidad de re-dispersión en medios acuosos. En el sentido de la invención son medios acuosos, agua y mezclas de agua y por lo menos un solvente miscible en agua. Las formulaciones resultantes de polímero deberían tener una elevada estabilidad y no tener tendencia a la formación de sólidos depositados.

45 De modo sorprendente se encontró ahora que este objetivo es logrado mediante un método de polimerización, en donde la producción de un copolímero entrelazado con grupos aniónógenos y/o aniónicos ocurre por copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación, en presencia de una composición de materiales auxiliares, que contiene i) por lo menos un compuesto con estructura de bloque y ii) por lo menos un compuesto diferente de i) que exhibe por lo menos un grupo que tiene un átomo de nitrógeno, que es elegido de entre grupos amina y grupos amonio.

50 De allí que un primer objetivo de la invención es un método para la producción de una composición de copolímeros CP) mediante copolimerización por radicales libres de una composición de monómeros que contiene

a) 70 a 100 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de ácido acrílico,

- b) 0 a 30 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto no iónico soluble en agua diferente de a) con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,
- 5 c) 0 a 1 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula,
- según el método de la polimerización por precipitación en presencia de una composición de materiales auxiliares H), que contiene
- 10 H1) por lo menos un compuesto con estructura de bloque, que incluye por lo menos un grupo hidrófobo y por lo menos un grupo hidrofílico, donde el compuesto con estructura de bloque H1) es elegido de entre
- poliisobutenilalcoholalcoxilatos,
  - poliisobutenilaminalcoxilatos,
  - productos de reacción de por lo menos un poliisobuteno con al menos un grupo ácido carboxílico o un derivado de él, y por lo menos un óxido de polialquileno con un grupo terminal reactivo hacia los grupos anhídrido,
- 15 -compuestos de silicio que exhiben por lo menos un grupo poliéter,
- productos de reacción de por lo menos un compuesto, que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia los grupos isocianato, por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia los grupos isocianato, y por lo menos un poliisocianato,
- y
- 20 H2) por lo menos un compuesto básico diferente de H1), donde el componente H2) es elegido de entre  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, aminoalcoholes, heterociclos que contienen nitrógeno y mezclas de ellos.
- 25 En una forma preferida de operar, el componente H2) es elegido de entre compuestos básicos diferentes de H1) que exhiben por lo menos un grupo que contiene un átomo de nitrógeno, el cual es elegido de entre grupos amina y grupos amonio.
- En otra forma preferida de operar, la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) contiene
- a) 70 a 99,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de ácido acrílico,
- 30 b) 0 a 29,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto no iónico hidrofílico diferente de a) con un doble enlace,  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,
- c) 0,01 a 1 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula.
- 35 Otro objetivo de la invención es una composición de copolímeros CP) que puede ser obtenida según el método descrito antes y a continuación.
- Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de copolímeros CP) así o de un copolímero que puede ser obtenido de ella, en una composición acuosa para la modificación de las propiedades reológicas de esta composición.
- 40 Otro objetivo de la invención es un agente cosmético que contiene
- A) por lo menos una composición de copolímeros CP), que pueden ser obtenida mediante un método definido como antes y a continuación,
- B) por lo menos un principio activo cosméticamente aceptable y
- C) dado el caso por lo menos otra sustancia auxiliar cosméticamente aceptable diferente de CP) y B).

Otro objetivo de la invención es un agente farmacéutico que contiene

A) por lo menos una composición de copolímeros CP), que puede ser obtenida mediante un método definido como antes y a continuación,

B) por lo menos un principio activo farmacéuticamente aceptable y

5 C) dado el caso por lo menos otra sustancia auxiliar farmacéuticamente aceptable diferente de A) y B).

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de copolímeros CP), que puede ser obtenida mediante un método, definido como antes y a continuación, en el campo de los alimentos para la modificación de las propiedades reológicas.

10 Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de copolímeros CP), que puede ser obtenida mediante un método definido como antes y a continuación, como agente auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de recubrimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuestos superficialmente activos, como o en adhesivo(s) y como o en agente(s) de recubrimiento para la industria textil, de papel, de impresión y de cuero.

15 Se prefiere el uso de un copolímero de bloque, definido como antes y a continuación, como material auxiliar para la producción de una composición de copolímeros CP) mediante copolimerización por radicales libres de una composición de monómero que contiene

a) 70 a 99,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de ácido acrílico,

20 b) 0 a 29,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto no iónico hidrofílico diferente de a) con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,

c) 0,01 a 1 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula.

25 El uso del sistema de material auxiliar de acuerdo con la invención, para la producción de CP) mediante polimerización por precipitación trae consigo por lo menos una de las siguientes ventajas:

-la composición de copolímeros a base de este sistema de material auxiliar se deja secar bien; las composiciones secas obtenidas pueden dispersarse nuevamente muy bien y se distinguen por una elevada velocidad de disolución;

30 -la composición de copolímeros a base de este sistema de material auxiliar se deja formular muy bien como composición líquida estable de elevada concentración (por ejemplo como la denominada solución madre) y procesar nuevamente hasta dar productos;

- también se alcanzan muy buenas propiedades de espesamiento en un rango de pH compatible fisiológicamente de aproximadamente 5 a 9;

- la mezcla de reacción en la producción de la composición de copolímeros CP) exhibe una baja viscosidad, de modo que puede conducirse mejor el calor de reacción;

35 -en la reacción y/o las formulaciones se hacen posibles mayores contenidos de sólidos;

-por regla general puede evitarse de manera exitosa una formación de incrustaciones en un reactor de polimerización;

- mediante la viscosidad más baja y/o el elevado contenido de sólidos se tiene un método más económico;

40 - los geles obtenidos se distinguen por al menos una de las siguientes propiedades técnicas de aplicación: una muy buena claridad, buena estructura, buena capacidad para ser enjuagado.

En el marco de la presente invención, la expresión alquilo incluye grupos alquilo de cadena recta y ramificados.

45 Por ejemplo, son grupos alquilo adecuados de cadena corta grupos alquilo  $C_1-C_7$  de cadena recta o ramificada, preferiblemente alquilo  $C_1-C_6$  y de modo particular preferiblemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ . Entre ellos se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-

dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, etc.

5 Los grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> o bien alqueno C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> adecuados de cadena larga son grupos alquilo o bien alqueno de cadena recta y ramificados. Al respecto, preferiblemente son predominantemente radicales alquilo lineales, como ocurren también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos así como oxoalcoholes, o bien predominantemente radicales alqueno lineales, como ocurren también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos así como oxoalcoholes, los cuales pueden tener una, dos o varias insaturaciones. Son por ejemplo grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> de cadena larga adecuados n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-decadenilo, n-undecadenilo, n-dodecadenilo, n-tridecadenilo, n-tetradecadenilo, n-pentadecadenilo, n-hexadecadenilo, n-heptadecadenilo, n-octadecadenilo, n-nonadecadenilo, n-eicosenilo, n-docosenilo, n-tetracosenilo, hexacosenilo, triacontenilo, etc.

Cicloalquilo representa preferiblemente cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

15 Arilo incluye grupos arilo sustituido y no sustituido y representa preferiblemente fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno y en particular fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.

A continuación los compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico, se denominan de manera parcialmente abreviada por inserción de la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.

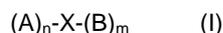
20 Las composiciones de copolímeros de acuerdo con la invención CP) se formulan de manera ventajosa como geles bajo condiciones normales (20 °C). Muestran "consistencia gelatinosa" las formulaciones que exhiben una viscosidad más alta que la de un líquido y que se soportan a sí mismas, es decir que mantienen una forma conferida a ellas sin envoltura que la estabilice. Sin embargo, al contrario de las formulaciones sólidas, las formulaciones gelatinosas se deforman fácilmente por aplicación de fuerzas de corte. La viscosidad del agente gelatinoso esta preferiblemente en un rango de más de 600 a aproximadamente 60000 mPas, de modo particular preferiblemente de 6000 a 30000 mPas. Preferiblemente los geles son geles para el cabello.

30 En el marco de la presente invención, se entiende por monómeros y polímeros solubles en agua, monómeros y polímeros que se disuelven en agua en al menos 1 g/l a 20 °C. Se entiende por monómeros y polímeros que se pueden dispersar en agua los monómeros y polímeros que por aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo por agitación, se desintegran en partículas que pueden dispersarse. Los monómeros hidrofílicos son preferiblemente solubles en agua o por lo menos pueden dispersarse en agua. Los copolímeros presentes en las composiciones de copolímeros de acuerdo con la invención CP) son en general solubles en agua.

En el marco de la presente invención, se entiende por un grupo reactivo hacia los grupos isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o un grupo amino secundario.

H1) Compuestos con estructura de bloque

35 Preferiblemente el compuesto H1 es elegido de entre compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III)



donde

40 n representa un número entero de por lo menos 1,

m representa un número entero de por lo menos 1,

p representa un número entero de por lo menos 2,

q representa un número entero de por lo menos 2,

A representa un grupo hidrófobo, donde

45 en los compuestos de las fórmulas (I) y (II) los grupos A pueden tener en cada caso iguales o diferentes significados y exhiben en cada caso una posición de unión al grupo X,

en los compuestos de la fórmula (III) los grupos A exhiben q posiciones de unión a cada uno de los grupos X,

X en los compuestos de la fórmula (I) representa un enlace químico o un radical orgánico con (n + m) valencias y en los compuestos de las fórmulas (II) y (III) representa un enlace químico o un radical orgánico divalente,

B representa un grupo hidrofílico.

5 Grupos hidrófobos de H1)

Preferiblemente en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III) por lo menos uno de los grupos A o B representa un grupo polimérico con un peso molecular promedio aritmético en un rango de 150 a 1 000 000, de modo particular preferiblemente 250 a 500 000.

Preferiblemente en los compuestos H1) el grupo hidrófobo es elegido de entre

10 - grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>

- grupos poliisobutenilo

- grupos politetrahidrofurano

- grupos poliéster

- grupos polisilicona

15 y combinaciones de ellos.

En especial, el grupo hidrófobo A en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III) es elegido de entre

- grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>

- grupos poliisobutenilo

- grupos politetrahidrofurano

20 - grupos poliéster

- grupos polisilicona

y combinaciones de ellos.

25 Son grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> adecuados grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> de cadena recta y ramificados. Al respecto, preferiblemente son radicales alquilo predominantemente lineales, como ocurren también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes naturales o sintéticos o bien son radicales alqueno predominantemente lineales, como ocurren también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes naturales o sintéticos, que pueden tener una, dos o varias insaturaciones. Son por ejemplo grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> adecuados de cadena larga n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, araquinilo, behenilo, lignocerinilo, melisinilo, etc.

30 Como grupos hidrófobos, los grupos poliisobutenilo adecuados puede ser lineales o ramificados. Al respecto, los grupos poliisobutenilo pueden estar constituidos sólo de unidades isobuteno o también contener comonómeros copolimerizados. En esencia, se prefieren grupos poliisobutenilo homopoliméricos. En el marco de la presente invención se entiende por ellos, aquellos grupos poliisobutenilo, que están constituidos en por lo menos 85 % en peso, preferiblemente en por lo menos 90 % en peso y de modo particular preferiblemente en por lo menos 95 % en peso por unidades isobuteno [-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]. Preferiblemente, la fracción de los comonómeros es inferior a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 10 % en peso, en particular inferior a 5 % en peso, referida al peso total de los grupos poliisobutenilo. Son comonómeros preferidos los compuestos vinilaromáticos, olefinas diferentes de isobuteno con 4 a 10 átomos de C y mezclas de ellos. Los comonómeros son elegidos preferiblemente de entre estireno, alquilestirenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como 2-, 3-, 4-metilestireno y 4-tert.-butilestireno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-1-hexeno, 2-etil-1-penteno, 2-etil-1-hexeno, 2-propil-1-hepteno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y mezclas de ellos.

40 Los grupos poliisobutenilo exhiben preferiblemente un peso molecular promedio aritmético M<sub>n</sub> de 150 a 10 000, de modo particular preferiblemente de 200 a 6 000, en particular de 300 a 4 000.

Los grupos poliisobutenilo exhiben preferiblemente una distribución estrecha de peso molecular. La polidispersidad es preferiblemente de máximo 1,4, de modo particular preferiblemente máximo 1,3, en particular máximo 1,2. Se entiende por polidispersidad el cociente de peso molecular promedio ponderado  $M_w$  y peso molecular promedio aritmético  $M_n$  ( $PDI = M_w/M_n$ ).

- 5 La producción de compuestos H1) con grupos poliisobutenilo parte preferiblemente de poliisobutenos "de alta reactividad". Los poliisobutenos "de alta reactividad" se diferencian de los poliisobutenos "de baja reactividad" por el contenido de dobles enlaces dispuestos de modo terminal. De este modo los poliisobutenos de alta reactividad contienen por lo menos 50 % molar, referido al número total de macromoléculas de poliisobuteno, de dobles enlaces dispuestos de modo terminal. De modo particular se prefieren poliisobutenos con por lo menos 60 % molar y en particular con por lo menos 80 % molar, referido número total de macromoléculas de poliisobuteno, de dobles enlaces dispuestos de modo terminal. Los dobles enlaces dispuestos de modo terminal pueden ser tanto dobles enlaces de vinilo  $[-CH=C(CH_3)_2]$  ( $\beta$ -olefina) como también dobles enlaces de vinilideno  $[-CH-C(=CH_2)-CH_3]$  ( $\alpha$ -olefina). Además, como se mencionó, para la producción de compuestos H1), se emplean esencialmente poliisobutenos homopoliméricos. En el marco de la presente invención, se entiende por ello aquellos poliisobutenos que son construidos en hasta por lo menos 85 % en peso, preferiblemente hasta por lo menos 90 % en peso y de modo particular preferiblemente hasta por lo menos 95 % en peso de unidades isobuteno  $[-CH_2C(CH_3)_2-]$ .

Son poliisobutenos adecuados para la producción de compuestos H1) todos los poliisobutenos que pueden ser obtenidos por polimerización corriente catiónica o catiónica viva. Sin embargo, se prefieren los denominados preferiblemente poliisobutenos "de alta reactividad", que fueron descritos ya previamente.

- 20 Son poliisobutenos adecuados para la producción de compuestos H1), por ejemplo las marcas Glissopal de la compañía BASF SE, así por ejemplo Glissopal® 1000, Glissopal® 1300, Glissopal® 2300, Glissopal® SA, Glissopal® V 190, Glissopal® V 230, Glissopal® V 500, Glissopal® V 640, Glissopal® V 700 y Glissopal® V 1500.

- 25 Los métodos para la producción de poliisobutenos adecuados para la producción de compuestos H1) son conocidos, por ejemplo a partir de las DE-A 27 02 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP-A 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 y WO 99/31151. Los poliisobutenos, que son producidos mediante polimerización catiónica viva de isobuteno o bien mezclas de monómeros que contienen isobuteno, son descritos por ejemplo en US 4,946,899, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A 206 756, EP-A 265 053, WO 02/48216 y en J. P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, Nueva York 1991. Sobre ésta y otras publicaciones que describen poliisobutenos, se hace aquí referencia en toda la extensión.

- 30 La producción de compuestos H1) con grupos poliisobutenilo parte preferiblemente de poliisobutenos, que son elegidos de entre:

- poliisobutenos altamente reactivos,
- poliisobutenos con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno,
- poliisobutenilalcoholes,
- 35 - poliisobutenilaldehídos,
- poliisobutenos con al menos un grupo terminal ácido carboxílico o un derivado de él,
- mezclas de dos o más de los compuestos previamente mencionados.

- 40 La producción de compuestos H1) con grupos poliisobutenilo parte preferiblemente de poliisobutenos de alta reactividad o de otro modo poliisobutenos con grupos funcionales, que son adecuados para la unión a por lo menos un grupo hidrofílico. Los poliisobutenos que de otro modo tienen grupos funcionales pueden ser obtenidos por ejemplo de poliisobutenos altamente reactivos, por adición en una o más etapas de grupos funcionales a los dobles enlaces terminales.

En una primera forma de operar, para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo se emplea un poliisobuteno altamente reactivo.

- 45 En una segunda forma de operar, para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo se emplea un poliisobuteno con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno.

- 50 Los grupos terminales que contienen nitrógeno pueden incluir un átomo de nitrógeno o varios átomos de nitrógeno. Preferiblemente, el grupo terminal que tiene nitrógeno exhibe 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de nitrógeno. Los átomos de nitrógeno pueden estar incorporados en los grupos terminales que contienen nitrógeno, por ejemplo en forma de grupos amino, grupos imino o grupos amido. Los grupos amino adecuados son grupos amino primarios, secundarios o terciarios.

5 En una forma especial de operar, para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo se emplea un poliisobuteno con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno, el cual exhibe por lo menos un grupo amino primario o secundario. Estos son adecuados de manera ventajosa para la reacción posterior a la producción de compuestos H1) con por lo menos un compuesto con al menos un grupo hidrofílico. Al respecto, la unión puede ocurrir también por reacción de por lo menos un poliisobuteno con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno, con por lo menos un compuesto con al menos un grupo hidrofílico y con otro compuesto, que tiene la capacidad para reaccionar con ambos. Entre ellos se cuenta por ejemplo la unión por medio de poliisocianatos, como se describe de manera detallada a continuación.

10 Se prefieren 1 a 10 grupos amino por grupo terminal. Además se prefieren los grupos amino elegidos de entre grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios. Pueden ser por ejemplo grupos derivados de alquilenpoliaminas de cadena recta o ramificada. Los grupos terminales que contienen nitrógeno pueden incluir, aparte de grupos funcionales de nitrógeno, aún otros grupos funcionales. Entre ellos se cuentan en particular grupos funcionales que contienen oxígeno como grupos OH o grupos éter.

15 Se conocen poliisobutenos con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno (también denominados poliisobutenaminas o PIBA) y métodos para su producción. Se encuentran vistazos sobre métodos adecuados para la introducción de grupos funcionales amino en la WO 03/085011 así como la literatura allí citada, en especial EP-A 382 405, WO 98/20053 y los escritos citados a continuación. Además, en la literatura se describen numerosos métodos para la producción de poliisobutenos que tienen grupos funcionales OH o aldehído (ver por ejemplo EP-A 468 966). Pueden introducirse grupos funcionales amino en los derivados de poliisobuteno así producidos, de manera de por sí conocida mediante introducción reductora de aminas. A continuación se enumeran ejemplos de métodos adecuados de introducción de grupos funcionales, de la literatura conocida de métodos para introducción de grupos funcionales (1) a (8):

(1) reacción del poliisobuteno hasta dar anhídridos poliisobutenilsuccínicos (PIBSA) y reacción posterior con amoníaco o aminas;

25 (2) introducción del grupo hidroformilo en el poliisobuteno con subsiguiente introducción reductora de amina en el producto de introducción del grupo hidroformilo, en presencia de amoníaco, aminas o aminoalcoholes o introducción del grupo hidroformilo en el poliisobuteno en presencia de amoníaco o aminas bajo condiciones reductoras como se describe en EP-A 244 616 o WO 94/24231;

30 (3) reacción del poliisobuteno con borohidruros con subsiguiente escisión oxidativa del producto de adición de borano (ver J.P. Kennedy y B. Ivan "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", p. 178 siguientes) y subsiguiente introducción reductora de amina en presencia de amoníaco o aminas de manera de por sí conocida;

(4) reacción con borohidruros o introducción del grupo hidroformilo bajo condiciones reductoras hasta dar un poliisobutenil-alcohol, seguido de una introducción de grupo alcoxi e introducción reductora de amina en presencia de amoníaco o aminas (ver EP-A 277 345, WO 98/20053 y WO 00/50543);

35 (5) reacción del poliisobuteno con un oxidante que tiene óxido de nitrógeno y subsiguiente reducción de los grupos NO<sub>x</sub> introducidos hasta grupos NH<sub>2</sub>, ver por ejemplo DE-A 4425834, WO 96/03367, WO 96/03479, WO 97/03946;

(6) reacción del poliisobuteno con epóxido y subsiguiente reacción del producto de reacción con epóxido, con amoníaco, una amina o un aminoalcohol, dado el caso con subsiguiente o simultánea eliminación de agua y reducción catalítica, ver por ejemplo WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485, EP 539 821, EP-A 696572 y DE-A 19620262;

(7) introducción del grupo hidrociano en el poliisobuteno bajo catálisis ácida y subsiguiente hidrólisis en el sentido de una reacción Ritter como se describe en DE-OS 2061057 o EP-A 567 810 (para la reacción de Ritter ver también Houben-Weil, E5, pp. 1032-1041 (1985) o bien Houben-Weil, XI/1, p. 994 f. (1957); o

45 (8) reacción del poliisobuteno con fenol bajo condiciones de Friedel-Crafts y subsiguiente reacción del poliisobutenilfenol con formaldehído y amina en el sentido de una reacción de Mannich (ver por ejemplo WO 01/25293 y WO 01/25294).

Preferiblemente, las aminas para la producción de poliisobutenos con al menos un grupo terminal que contienen nitrógeno, son elegidas de entre amoníaco y aminas derivadas de él, de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, donde los radicales R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> son elegidos de entre hidrógeno, y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> y radicales alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. Al respecto, los grupos alquilo y alcoxi, dependiendo de su longitud de cadena, pueden estar interrumpidos por 1 a 10 heteroátomos no vecinos elegidos preferiblemente entre N y O, donde los heteroátomos de N pueden portar nuevamente en cada caso un sustituyente que es elegido preferiblemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> y heteroarilo. Además, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> pueden formar junto con el átomo de N al cual están unidos, un ciclo de 5, 6 o 7 miembros, el cual puede exhibir uno o dos heteroátomos adicionales elegidos de entre N y O y/o estar

sustituido con uno, dos o tres radicales alquilo C<sub>1</sub>- a C<sub>6</sub>. Además, R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> pueden representar también radicales arilo y heteroarilo. Los radicales arilo y heteroarilo exhiben dado el caso uno a tres sustituyentes, elegidos por ejemplo de entre hidroxilo y los previamente mencionados radicales alquilo, cicloalquilo o alcoxi y radicales poliisobuteno.

Por ejemplo, son radicales R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> adecuados hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo,

- 5 sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo y n-hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toluilo, xililo, naftilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirranilo, dioxanilo, pirrolidilo, piperidilo, piridilo y pirimidilo.

Por ejemplo, son compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, que exhiben exclusivamente una función amino primaria, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec.-butilamina, tert.-butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina.

- 10 Son por ejemplo compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, que exhiben exclusivamente una función amino primaria y en los cuales el radical R<sup>c</sup> o R<sup>d</sup> representa radicales alquilo interrumpidos y/o sustituidos por el heteroátomo O, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-NH<sub>2</sub>, -HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, HO-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub> y HO-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-NH<sub>2</sub>.

- 15 Por ejemplo, son compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, que exhiben exclusivamente una función amino secundaria, dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, diisobutilamina, disec.-butilamina, di-tert.-butilamina, dipentilamina, dihexilamina, diciticlopentilamina, diciticlohexilamina y difenilamina.

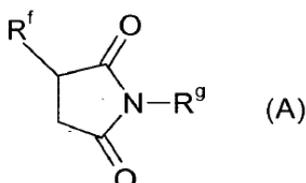
- 20 Son por ejemplo compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, que exhiben exclusivamente una función amino secundaria y en los cuales el radical R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> representa radicales alquilo interrumpidos y/o sustituidos por el heteroátomo O (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NH, (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>NH, (HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH, (HO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NH y (HO-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>NH.

Son por ejemplo compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, en la cual R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> junto con el átomo N al cual están unidos forman un ciclo de 5, 6 o 7 miembros, el cual exhibe uno o dos heteroátomos elegidos de entre N y O, y pueden estar sustituidos con uno, dos o tres radicales alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>: pirrolidina, piperidina, morfolina y piperazina así como sus derivados sustituidos, como N-C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> alquilpiperazinas y dimetilmorfolinas.

- 25 Son compuestos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, que exhiben radicales alquilo interrumpidos y/o sustituidos por N, alquilendiaminas, dialquilentriaminas, trialquilentetraminas y polialquilenpoliaminas diferentes de ellas. Entre ellas se cuentan oligo o polialquileniminas, en particular oligo o polietileniminas. Oligoetileniminas preferida consisten en 2 a 20, de modo particular preferiblemente 2 a 10 y en particular 2 a 3 unidades de etilenimina. Son adecuadas en particular etilendiamina, n-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, dietilentriamina y trietilentetramina, así como sus productos de introducción de grupos alquilo, que exhiben aún por lo menos una función amino primaria o secundaria, por ejemplo 3-(dimetilamino)-n-propilamina, N, N-dimetiletilendiamina, N,N-dietiletilendiamina y N,N,N',N'-tetrametildietilentriamina.
- 30

- Otros productos adecuados de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup> son los productos de reacción de óxido de alquileo, en particular óxido de etileno, con aminas primarias, así como copolimerizados de óxido de etileno con etilenimina y/o alquilaminas C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> primarias o secundarias.
- 35

- Para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo, poliisobutenos particularmente adecuados con al menos un grupo terminal que tiene nitrógeno, se emplean los productos de reacción de anhídridos poliisobutenilsuccínicos (PIBSA) con amoníaco o en particular aminas. Los poliisobutenilanhídridos succínicos pueden ser producidos mediante reacción de poliisobutenos de alta reactividad con anhídrido maleico. Ésta reacción en el sentido de una reacción de En, y la reacción adicional de los productos así obtenidos con aminas está ya descrita en la DE 27 02 604 A1. En la WO 2008/132083 se encuentra un vistazo actual. Entre estos productos de reacción de PIBSA son preferidos de modo particular poliisobutenilsuccinimidias (PIBSI) de la fórmula (A)
- 40



- 45 donde

R<sup>f</sup> representa un radical poliisobutenilo, y

R<sup>g</sup> representa un radical hidrocarburo, el cual exhibe un grupo terminal amino.

PIBSI son obtenidas por reacción de PIBSA con amoníaco o aminas primarias H<sub>2</sub>NR<sup>g</sup> (en particular di- o poliaminas).

R<sup>g</sup> tiene preferiblemente uno de los significados indicados previamente para los radicales R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> en las aminas de la fórmula HNR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>. A ello se hace aquí referencia en toda la extensión.

- 5 Preferiblemente R<sup>g</sup> representa hidrógeno o un radical hidrocarburo, el cual exhibe un grupo amino terminal y puede ser alifático o aromático.

De modo particular preferiblemente R<sup>g</sup> representa un radical carbono alifático con 1 a 60 átomos de C, en particular 2 a 30 átomos de C y sobre todo 2 a 16 átomos de C.

- 10 Son ejemplos de radicales R<sup>g</sup> particularmente adecuados radicales ω-aminoalquileo de cadena recta o ramificada, como ω-aminometileno, ω-aminoetileno, ω-aminopropileno, ω-aminobutileno, ω-aminopentileno y ω-aminohexileno.

Además, preferiblemente R<sup>g</sup> representa un radical aminoalquileo, donde la cadena alquileo está interrumpida por un grupo amino o varios grupos amino de la fórmula NR<sup>h</sup>, donde los radicales R<sup>h</sup> representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. De modo particular preferiblemente R<sup>h</sup> representa hidrógeno. Tales radicales R<sup>g</sup> exhiben por ejemplo la siguiente estructura:

- 15 
$$-(\text{CH}_2)_x\text{-NH-}[(\text{CH}_2)_y\text{-NH}]_z\text{-(CH}_2)_x\text{-NR}^k\text{R}^l$$

donde x y y representan independientemente uno de otro 1 a 6, preferiblemente 2 a 4, de modo particular preferiblemente 2 o 3, y z representa 0 a 8 y R<sup>k</sup> y R<sup>l</sup> representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. De modo particular R<sup>k</sup> y R<sup>l</sup> representan hidrógeno o metilo y en particular hidrógeno.

- 20 Los radicales R<sup>g</sup> preferidos de modo particular se derivan de poliialquilenpoliaminas, sobre todo de polietilenpoliaminas y polietileniminas. Los radicales R<sup>g</sup> preferidos particularmente se derivan de las siguientes aminas: dietilentriamina, trietilentetraamina y pentaetilentaamina.

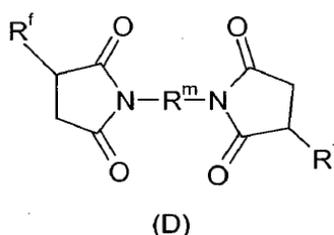
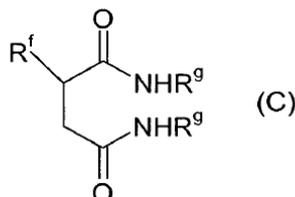
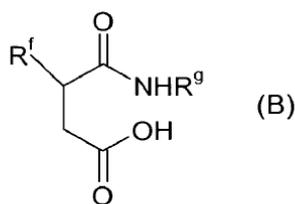
Un ejemplo de un radical R<sup>g</sup> preferido de modo muy particular es



- 25 Los radicales R<sup>g</sup> pueden incluir también otros grupos funcionales, en particular grupos hidroxilo y/o éter. Sin embargo, se prefiere que tengan sólo grupos funcionales amino.

Evidentemente, como componente para la producción de (H1) pueden emplearse también mezclas de diferentes poliisobutilensuccinimidadas de la fórmula general (A) o mezclas de las poliisobutilensuccinimidadas (A) con otros derivados de poliisobutileno que tienen nitrógeno, diferentes de ellas.

- 30 Otros productos adecuados de reacción de PIBSA con aminas son elegidos preferiblemente de entre compuestos de las fórmulas (B), (C) y (D) y mezclas de ellos



donde

$R^f$  representa un radical poliisobutenil, y

$R^m$  representa un radical hidrocarburo.

- 5 Los compuestos de las fórmulas (B), (C) y (D) pueden ser producidos específicamente mediante variación de las condiciones de reacción, o pueden estar presentes como productos secundarios en composiciones de las poliisobutilensuccinimidias (A).

Las poliisobutilensuccinamidias de la fórmula (B) resultan de manera intermedia en la reacción equimolar de PIBSA con aminas primarias hasta dar las poliisobutilensuccinimidias (A).

- 10 Las poliisobutilensuccinamidias de la fórmula (C) surgen como productos principales en la reacción de PIBSA con un exceso molar de amina. Preferiblemente la relación de cantidades molares de PIBSA a amina para la producción de compuestos (C) está en aproximadamente 1 : 2.

En las di-succinimidias de la fórmula (D)  $R^m$  representa un radical derivado de  $R^g$ , el cual está incorporado en un grupo amino en el segundo anillo de succinimida.

- 15 En una tercera forma de operar, para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo se emplea por lo menos poliisobuteno, el cual es elegido de entre poliisobutenilalcoholes, poliisobutenilaldehídos y mezclas de ellos.

- Según esta tercera forma de operar, la producción de compuestos H1) con grupos poliisobutenilo parte preferiblemente de poliisobutenos, que son elegidos de entre productos obtenidos por introducción de grupos hidroformilo en poliisobutenos. Para la introducción de grupos hidroformilo se emplean preferiblemente poliisobutenos de alta reactividad. El oxoproducto que surge en la introducción de grupos hidroformilo contiene poliisobutenilaldehídos y/o poliisobutenilalcoholes. Los poliisobutenilaldehídos y mezclas que contienen poliisobutenilaldehídos pueden ser transformados en poliisobutenilalcoholes por hidrogenación según métodos conocidos. La introducción de grupos hidroformilo e hidrogenación de poliisobutenos altamente reactivos son descritas por ejemplo en la EP-A-244 616, de la cual se hace aquí referencia en toda su extensión. Se logran productos con un elevado contenido de poliisobutenilalcoholes también mediante introducción reductora de grupos hidroformilo, como se describen por ejemplo en la EP-A-277 345. Poliisobutenilalcoholes obtenidos por introducción de grupos hidroformilo muestran, condicionado por la reacción, un grupo  $CH_2$  más que los poliisobutenos de partida. Ellos pueden ser expresados por la fórmula  $R-CH_2-OH$ , donde R representa un radical poliisobutenilo. Para la producción de poliisobutenilalcoholes de la fórmula  $ROH$ , donde R representa un radical poliisobutenilo, se parte por ejemplo de poliisobutenos con dobles enlaces, los cuales se encuentran predominantemente dentro de la cadena de

polímero (por ejemplo en la posición  $\beta$  o  $\gamma$ ). Estos son convertidos entonces mediante ozonólisis y subsiguiente reducción o mediante reacción con epóxido y subsiguiente reducción o por hidrobioración y subsiguiente hidrólisis o por halogenación con cloro o bromo y subsiguiente hidrólisis alcalina, en los poliisobutenalcoholes. En la WO 00/50543 se describen los últimos métodos mencionados.

5 En una cuarta forma de operar, para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo se emplea por lo menos un poliisobuteno, el cual es elegido de entre poliisobutenos con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un derivado de él. Son derivados adecuados por ejemplo anhídridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, imidas de ácidos carboxílicos y sales de ácidos carboxílicos.

10 La producción de poliisobutenos con grupos ácido carboxílico y/o grupos anhídrido de ácido carboxílico puede, como se describió anteriormente, ser realizada por reacción de poliisobutenos de alta reactividad con anhídrido de ácido maleico. En las DE 27 02 604 A1 y WO 2008/132083 se describe esta reacción en el sentido de una reacción de En para la producción de anhídridos poliisobutenilsuccínicos (PIBSA).

15 Los PIBSA son obtenibles comercialmente, por ejemplo de BASF SE bajo la denominación Glissopal® SA. También son adecuados derivados para la producción de compuestos H1) con por lo menos un grupo poliisobutenilo como grupo hidrófobo. Para la reacción con los PIBSA, son alcoholes adecuados por ejemplo di- o polioles con preferiblemente 2 a 5 grupos hidroxilo, por ejemplo etilenglicol, glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol. Para la reacción con los PIBSA, son aminoalcoholes adecuados por ejemplo alcanolaminas como etanolamina y 3-aminopropanol.

20 En la reacción, por regla general la relación molar de PIBSA a las mencionadas aminas, alcoholes o aminoalcoholes está en el rango de 0,4 : 1 a 4 : 1, preferiblemente 0,5 : 1 a 3 : 1. Para compuestos con sólo un grupo amino primario o secundario se emplean frecuentemente cantidades por lo menos equimolares de amina.

25 Para la introducción de un grupo hidrófilo y preparación de compuestos H1) los derivados previamente mencionados de PIBSA pueden ser sometidos a una introducción de grupo etoxilo y/o introducción del grupo propoxilo. Se prefieren derivados con grupos etoxilo y/o propoxilo de los productos de reacción de PIBSA con los mencionados dioles, polioles, aminas y aminoalcoholes.

En una forma especial de operar, la producción de compuestos H1) con grupos poliisobutenilo parte de poliisobutenos, que exhiben por lo menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato.

30 Como grupos hidrófobos en los compuestos H1), especialmente como grupos hidrófobos A en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III), son adecuados además los grupos politetrahidrofurano. Se prefieren grupos politetrahidrofurano con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 10 000, de modo particular preferiblemente aproximadamente 400 a 5000.

35 La producción de los compuestos H1) con grupos politetrahidrofurano parte preferiblemente de politetrahidrofuranodioles. Los politetrahidrofuranodioles pueden ser producidos por polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Tales métodos de producción son conocidos por los expertos.

En una forma especial de operar, la producción de compuestos H1) con grupos politetrahidrofurano parte de politetrahidrofuranos que exhiben por lo menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato.

40 Como grupos hidrófobos en los compuestos H1), en especial como grupos hidrófobos A en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III), son adecuados además grupos poliéster. Se prefieren grupos poliéster con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 10 000, preferiblemente 400 a 5000.

45 La producción de compuestos H1) con grupos poliéster parte preferiblemente de poliésterdioles. Se prefieren poliésterdioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, y mezclas de ellos. Los ácidos dicarboxílicos son elegidos preferiblemente de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, sal de Na o K de ácido sulfoisoftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos y mezclas de ellos. Como dioles entran en consideración en particular dioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, y mezclas de ellos.

50 Se prefieren poliésterdioles a base de por lo menos un ácido dicarboxílico aromático, por lo menos un ácido dicarboxílico alifático y por lo menos un diol alifático. Entre ellos se cuentan en particular aquellos en los cuales el ácido dicarboxílico aromático suma 10 a 95 % molar, en particular 40 a 90 % molar de la fracción total de ácido dicarboxílico (radical ácido dicarboxílico alifático).

5 Son poliésterdioles particularmente preferidos los productos de reacción de ácido ftálico/dietilenglicol, ácido isoftálico/1,4-butanodiol, ácido isoftálico/ácido adípico/ 1,6-hexanodiol, ácido 5-NaSO<sub>3</sub>-isoftálico/ ácido ftálico/ ácido adípico/1,6-hexanodiol, ácido adípico/etilenglicol, ácido isoftálico/ ácido adípico/neopentilglicol, ácido isoftálico/ ácido adípico/neopentilglicol/ dietilenglicol/dimetilolciclohexano y ácido 5-NaSO<sub>3</sub>- ácido isoftálico/ ácido isoftálico/ ácido adípico/neopentilglicol/dietilenglicol/dimetilolciclohexano, ácido isoftálico/ ácido adípico, neopentilglicol/dimetilolciclohexano.

10 Además se prefieren poliésterdioles a base de ácidos di o policarboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados y ácidos hidroxicarboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Son ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos por ejemplo ácido acelaico, ácido dodecanodioico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido tetradecandioico, ácido cítrico, ácido ricinoleico, ácido hidroxisteárico y mezclas de ellos. Como componentes de diol para la producción de estos poliésterdioles se emplean preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol y mezclas de ellos.

En una forma especial de operar, la producción de compuestos H1) con grupos poliéster parte de poliésteres, que exhiben por lo menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato.

15 Como grupos hidrófobos en los compuestos H1), especialmente como grupos hidrófobos A en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III), son adecuados además grupos silicona.

Como grupos silicona se prefieren grupos polisiloxano con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 50 000, de modo particular preferiblemente 400 a 30 000.

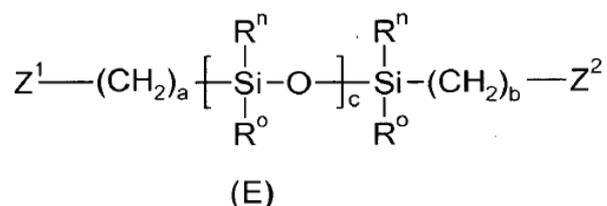
20 En una forma especial de operar, la producción de compuestos H1) con grupos silicona parte de polisiloxanos, que exhiben por lo menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato.

Para la introducción de un grupo hidrofílico y preparación de compuestos H1) puede someterse los compuestos de silicona previamente mencionados a una reacción para la introducción de por lo menos un grupo poliéter. Se prefieren los grupos éter elegidos de entre grupos óxido de polietileno, grupos óxido de polipropileno y grupos poli(óxido de etileno/óxido de propileno).

25 Son compuestos de silicona H1) y para la producción de compuestos de silicona H1) adecuados los compuestos conocidos bajo los nombres INCI copolios de dimeticona o surfactantes de silicona, como por ejemplo los compuestos obtenibles bajo los nombres de marca Abil® (de la compañía Th. Goldschmidt), Alkasil® (de la compañía Rhône-Poulenc), Silicone Poliol Copolymer® (de la compañía Genesee), Belsil® (de la compañía Wacker), Silwet® (de la compañía OSI) o Dow Corning (de la compañía Dow Corning). Estos contienen compuestos con los números CAS 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3. Un compuesto adecuado, comercialmente obtenible es Belsil® DMC 6031.

35 Los compuestos citados a continuación (E), (G), (J) y (K), son adecuados debido a sus grupos silicona, preferiblemente para la introducción de grupos hidrófobos (especialmente grupos A) para la producción de compuestos H1). En tanto los compuestos citados a continuación (E), (G), (J) y (K) exhiban también ya por lo menos un grupo hidrofílico (especialmente grupos B)), pueden ellos ser empleados también como tales (es decir sin reacción adicional) como componentes H1). Esto aplica especialmente para los compuestos (E), (G), (J) y (K), los cuales exhiben por lo menos un grupo (F) con unidades de repetición de óxido de alquilo.

Son compuestos de silicona H1) y compuestos para la producción de compuestos de silicona H1) preferidos los polisiloxanos de la fórmula general (E)



40 donde

a y b representan independientemente uno de otro 1 a 8,

c representa 2 a 1000,

R<sup>n</sup> y R<sup>o</sup> representan independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo, arilo o arilalquilo,

Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> representan independientemente uno de otro radicales de la fórmula (F)



donde

en la fórmula (F) el orden de unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

5 u y v representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 500, donde la suma de u y v es > 0,

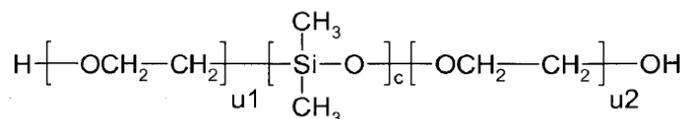
X<sup>1</sup> representa O o NR<sup>p</sup>, donde R<sup>p</sup> representa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo.

Preferiblemente en la fórmula (E) se elige la suma de u y v de modo que el peso molecular de los polisiloxanos H1) está en un rango de aproximadamente 300 a 30 000.

10 Preferiblemente el número total de unidades de óxido de alquileo de los polisiloxanos H1), es decir la suma de u y v, está en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula (E), los radicales R<sup>n</sup> y R<sup>o</sup> se eligen independientemente uno de otro de entre metilo, etilo, ciclohexilo, fenilo y bencilo. De modo particular preferiblemente R<sup>n</sup> y R<sup>o</sup> representan ambos metilo.

15 Un ejemplo de compuestos adecuados de la fórmula (E) son las bis(polietilenglicol)dimeticonas de la fórmula general (E.1)



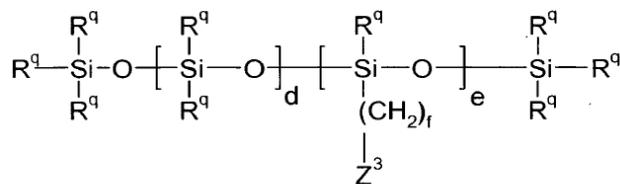
(E.1)

donde

c representa un número entero de 3 a 500, preferiblemente 5 a 250, y

u1 y u2 representan independientemente uno de otro 2 a 500, en particular 3 a 250, especialmente 5 a 100.

20 Los compuestos de silicona H1) y compuestos para la producción de compuestos de silicona H1) preferidos son elegidos además de entre polisiloxanos de la fórmula general (G)



(G)

donde

el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

25 los radicales R<sup>q</sup> representan independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo o arilo,

d representa un número entero de 2 a 1000

e representa un número entero de 2 a 100,

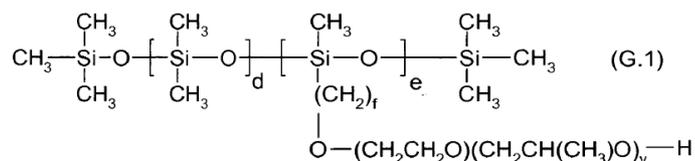
f representa un número entero de 2 a 8, y

Z<sup>3</sup> representa OH, NHR<sup>f</sup> o un radical de la fórmula (F), como se definió previamente,

donde R<sup>f</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o un radical de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-NH<sub>2</sub>, donde w representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente 2 a 6,

y mezclas de ellos.

- 5 Un ejemplo de compuestos adecuados de la fórmula (G) son los polidimetilsiloxanos con grupos etoxilo y/o propoxilo de la fórmula general (G.1)



donde

el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

- 10 d representa un número entero de 2 a 1000, preferiblemente 3 a 500, en particular 5 a 100,

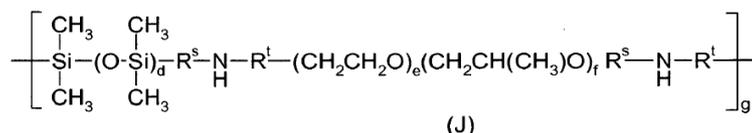
e representa un número entero de 2 a 100, preferiblemente 3 a 50, en particular 4 a 20,

f representa un número entero de 2 a 8, y

u y v representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 500, preferiblemente 0 a 250, donde la suma de u y v es ≥ 1, preferiblemente ≥ 5, en particular ≥ 10.

- 15 Los compuestos adecuados de la fórmula G.1 pueden ser obtenidos bajo la denominación Wacker-Belsil® DMC 6031 y Pluriol® ST 4005 (compañía BASF SE).

Los compuestos de silicona H1) y compuestos para la producción de compuestos de silicona H1) preferidos además son polisiloxanos con unidades que se repiten, de la fórmula general (J)



- 20 donde

d representa un número entero de 0 a 100,

g representa un número entero de 1 a 8

R<sup>s</sup> y R<sup>t</sup> representan independientemente uno de otro alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>,

- 25 el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y e y f representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 200, donde la suma de r y s es > 0.

Preferiblemente en la fórmula (J), R<sup>s</sup> y R<sup>t</sup> representan independientemente uno de otro un radical alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>.

En particular R<sup>s</sup> y R<sup>t</sup> representan independientemente uno de otro un radical alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>.

- 30 Preferiblemente, el peso molecular del compuesto de la fórmula (J) está en un rango de aproximadamente 300 a 100 000.

Preferiblemente en la fórmula 1.3, d representa un número entero de 1 a 20, como por ejemplo 2 a 10.

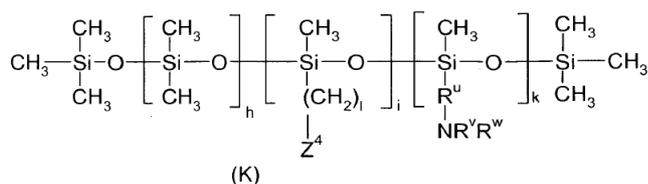
Preferiblemente el número total de unidades de óxido de alquileo de los compuestos de la fórmula (J), es decir la suma de e y f, está en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.

Preferiblemente los grupos terminales de los polisiloxanos con unidades de repetición de la fórmula general (J) es elegido de entre  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ , H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  y mezclas de ellos. Un grupo alquileo preferido es metilo.

Los compuestos que contienen grupos amino con unidades de repetición de la fórmula general (J) exhiben preferiblemente un número de amina en un rango de aproximadamente 2 a 50, en particular 3 a 20.

- 5 Por ejemplo en la WO-A-97/32917 se describen siloxanaminas con grupo alcoxilo de la fórmula 1.3 adecuadas, sobre lo cual se hace aquí referencia en toda su extensión. Son compuestos que se pueden obtener comercialmente por ejemplo las marcas Silsoft de la compañía Momentive Performance Materials (anteriormente Compañía Witco), por ejemplo Silsoft A-843.

- 10 Compuestos de silicona H1) y compuestos para la producción de compuestos de silicona H1) preferidos son además polisiloxanos con unidades que se repiten de la fórmula general (K)



donde

$\text{R}^u$  representa un radical alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ,

$\text{R}^v$  y  $\text{R}^w$  representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  o cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_8$ ,

- 15 el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

$h$ ,  $i$  y  $k$  representan independientemente uno de otro 0 a 100, donde la suma de  $h$ ,  $i$  y  $k$  es al menos 3,

$l$  representa un número entero de 2 a 8,

$\text{Z}^4$  representa un radical de la fórmula (F.1)



- 20 donde

en la fórmula (F.1) el orden de las unidades óxido de alquileo es cualquiera,

$u$  y  $v$  representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 500, donde la suma de  $u$  y  $v$  es  $> 0$ ,

$\text{R}^x$  representa hidrógeno o un radical alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ,

y mezclas de ellos.

- 25 Preferiblemente en la fórmula (K), el radical  $\text{R}^u$  representa un radical alquileo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ .

Preferiblemente en la fórmula (K),  $\text{R}^v$  y  $\text{R}^w$  representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ .

Preferiblemente, la suma de  $h$ ,  $l$  y  $k$  es elegida de modo que el peso molecular del compuesto de la fórmula (K) está en un rango de aproximadamente 300 a 100 000, preferiblemente 500 a 50 000.

- 30 Preferiblemente el número total de unidades óxido de alquileo del radical de la fórmula (F.1), es decir la suma de  $u$  y  $v$ , está en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 80.

Preferiblemente en la fórmula (F.1) el radical  $\text{R}^x$  representa hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ .

Un compuesto adecuado de la fórmula (K) es por ejemplo Silsoft A-858 de la compañía Momentive Performance Materials (anteriormente Compañía Witco).

- 35 Otro compuesto de silicona H1) y para la producción de compuestos de silicona H1) preferido es el compuesto con la denominación INCI Methoxi PEG/PPG-7/3 aminopropildimeticona. Este puede ser obtenido comercialmente bajo la denominación ABIL® Soft AF 100 de Evonik Industries.

Son polisiloxandiaminas adecuadas para la producción de compuestos de silicona H1) Tegomer® A-Si 2122 (Mn = 900 g/mol) y Tegomer® A-Si 2322 (Mn = 2800 g/mol) de la compañía Evonik Industries (anteriormente Th. Goldschmidt).

Grupos hidrofílico de H1)

5 Preferiblemente en los compuestos H1) el grupo hidrofílico es elegido de entre

- grupos que contienen óxido de polietileno,
- grupos que contienen óxido de polipropileno,
- grupos que contienen poli(óxido de etileno/óxido de propileno),
- grupos que contienen polietilenimina,

10 - grupos que contienen polisorbato,

- grupos que contienen poliglicerina,
  - grupos que contienen polivinilpirrolidona,
- y combinaciones de ellos.

Especialmente, el grupo hidrofílico B en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III) es elegido de entre

15 - grupos que contienen óxido de polietileno,

- grupos que contienen óxido de polipropileno,
- grupos que contienen poli(óxido de etileno/óxido de propileno),
- grupos que contienen polietilenimina,
- grupos que contienen polisorbato,

20 - grupos que contienen poliglicerina,

- grupos que contienen polivinilpirrolidona,
- y combinaciones de ellos.

25 Como grupos hidrofílicos en los compuestos H1), especialmente como grupos hidrofílicos A en los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III), son adecuados preferiblemente grupos que contienen poliéter, especialmente grupos que contienen óxido de polietileno (= grupos que contienen polietilenglicol), grupos que contienen óxido de polipropileno (= grupos que contienen polipropilenglicol) y copolímeros, cuyas unidades de repetición se derivan de óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Se prefieren grupos que contienen poliéter con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 10 000, preferiblemente 400 a 5000. Los grupos que contienen poli(óxido de etileno/óxido de propileno) pueden contener las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de propileno distribuidas de manera aleatoria o copolimerizadas en forma de bloques.

30 La producción de compuestos H1) con grupos poliéter parte preferiblemente de polieterdioles o polietermonoalcoholes. Son polietermonoalcoholes preferidos los polialquilenglicolmonoalquiléteres. Son polialquilenglicolmonoalquiléteres preferidos los polialquilenglicolmonometiléteres y polialquilenglicolmonoetiléteres. De modo particular se prefieren polietilenglicolmonometiléteres.

35 Para la producción de compuestos H1) se prefieren polietilenglicolmonometiléteres. Son polietilenglicolmonometiléteres adecuados los de marca Pluriol® A ... E de la compañía BASF SE (peso molecular entre paréntesis), especialmente Pluriol A 350 E (350 g/mol), Pluriol A 500 E (500 g/mol), Pluriol A 750 E (750 g/mol), Pluriol A 760 E (750 g/mol), Pluriol A 1000 E (1000 g/mol), Pluriol A 1020 E\* (1000 g/mol), Pluriol A 2000 E (2000 g/mol), Pluriol A 3010 E\* (3000 g/mol) y Pluriol A 5010 E\* (5000 g/mol).

40 Para la producción de compuestos H1) se prefieren polieterdioles en forma de dioles de óxido de polietileno (polietilenglicoles). Pueden ser obtenidos comercialmente como las marcas Pluriol® E de la compañía BASF SE. Entre ellos se cuentan:

## ES 2 544 283 T3

Pluriol E 200, 300, 400, 600, 1000, 1500, 3400, 4000, 6000, 8000, 9000 y 12000.

Son adecuados para la producción de compuestos H1) poliéterdioles en forma de copolímeros de tres bloques EO/PO/EO. Ellos pueden ser obtenidos comercialmente como las marcas Pluronic® PE de la compañía BASF SE. Entre ellos se cuentan:

- 5 (Denominación/ Contenido de OE en %/Peso molecular)
- Pluronic PE 3100 / aproximadamente 10 / aproximadamente 1000
  - Pluronic PE 3500 / aproximadamente 50 / aproximadamente 1900
  - Pluronic PE 4300 / aproximadamente 30 / aproximadamente 1750
  - Pluronic PE 6100 / aproximadamente 10 / aproximadamente 2000
- 10
- Pluronic PE 6120 / aproximadamente 12 / aproximadamente 2100
  - Pluronic PE 6200 / aproximadamente 20 / aproximadamente 2450
  - Pluronic PE 6400 / aproximadamente 40 / aproximadamente 2900
  - Pluronic PE 6800 / aproximadamente 80 / aproximadamente 8000
  - Pluronic PE 7400 / aproximadamente 40 / aproximadamente 3500
- 15
- Pluronic PE 8100 / aproximadamente 10 / aproximadamente 2600
  - Pluronic PE 9200 / aproximadamente 20 / aproximadamente 3650
  - Pluronic PE 9400 / aproximadamente 40 / aproximadamente 4600
  - Pluronic PE 10100 / aproximadamente 10 / aproximadamente 3500
  - Pluronic PE 10300 / aproximadamente 30 / aproximadamente 4950
- 20
- Pluronic PE 10400 / aproximadamente 40 / aproximadamente 5900
  - Pluronic PE 10500 / aproximadamente 50 / aproximadamente 6500

Para la producción de compuestos H1) son adecuados poliéterdioles en forma de copolímeros de tres bloques PO/EO/PO. Ellos pueden ser obtenidos comercialmente como las marcas Pluronic® RPE de la compañía BASF SE. Entre ellos se cuentan:

- 25 (Denominación/ Contenido de OE en %/Peso molecular)
- Pluronic RPE 1720 / aproximadamente 20 / aproximadamente 2150
  - Pluronic RPE 1740 / aproximadamente 40 / aproximadamente 2650
  - Pluronic RPE 2035 / aproximadamente 35 / aproximadamente 4100
  - Pluronic RPE 2520 / aproximadamente 20 / aproximadamente 3100
- 30
- Pluronic RPE 2525 / aproximadamente 25 / aproximadamente 2000
  - Pluronic RPE 3110 / aproximadamente 10 / aproximadamente 3500

- 35
- Son adecuados como grupos hidrofílicos para la producción de compuestos H1) también los poliéteres, que exhiben uno o dos grupos amino terminales. Estos pueden ser producidos con amoníaco, mediante introducción de amina en los previamente mencionados grupos contienen óxido de polietileno, grupos que contienen óxido de polipropileno y grupos que contienen poli(óxido de etileno/óxido de propileno).

Son adecuados como grupos hidrofílicos para la producción de compuestos H1) también grupos que contienen polietilenimina. Estos exhiben preferiblemente un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 10 000, preferiblemente 400 a 5000.

Son adecuados como grupos hidrofílicos para la producción de compuestos H1) también grupos que contienen polisorbato. Los polisorbatos son obtenidos mediante esterificación de sorbitol con un ácido graso y subsiguiente introducción de grupo etoxilo. Los productos son obtenibles comercialmente, por ejemplo bajo la denominación Tween.

- 5 Son adecuados como grupo hidrofílicos para la producción de compuestos H1) también grupos que contienen poliglicerina. Pueden producirse mezclas de poliglicerina mediante condensación catalizada por medio alcalino de glicerina a temperaturas elevadas (Fette, Seifen, Anstrichmittel, 88ª generación, Nr. 3, 1986, p. 101-106 (4)) o por reacción de glicerina con epiclorhidrina en presencia de un catalizador ácido a elevadas temperaturas (DE-A 38 42 692).
- 10 Una mezcla adecuada típica de poliglicerina tiene la siguiente composición: 0 a 5 % en peso de glicerina,  
20 a 40 % en peso de diglicerina,  
35 a 55 % en peso de triglicerina,  
10 a 20 % en peso de tetraglicerina,  
5 a 10 % en peso de pentaglicerina,
- 15 1 a 5 % en peso de hexaglicerina y  
0 a 5 % en peso de poliglicerinas superiores.

La producción de compuestos H1) ocurre preferiblemente partiendo de poliglicerinas por esterificación con por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos un grupo ácido carboxílico, o un derivado de él que tiene la capacidad de formar ésteres y por lo menos un grupo hidrófobo. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos. Entre ellos se cuentan preferiblemente poliisobutenos con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un derivado de él.

- 20 Los ésteres de poliglicerina son producidos por reacción de esterificación entre las correspondientes mezclas de poliglicerina y los ácidos carboxílicos o mezclas de ácidos carboxílicos deseadas o un derivado de ellos, según los métodos comunes. Son derivados adecuados los anhídridos, halogenuros y ésteres con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 25 Comúnmente, la esterificación ocurre en presencia de un catalizador ácido o básico de esterificación como ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, ácido cítrico, metilato de sodio, óxido de estaño o un jabón.

En la DE 40 23 593 A1 se describen poliglicerinas y ésteres de poliglicerina y su producción, sobre lo cual se hace aquí referencia.

- 30 La producción de compuestos H1) con grupos polivinilpirrolidona parte preferiblemente de copolímeros y homopolímeros de polivinilpirrolidona, los cuales contienen copolimerizados N-vinilpirrolidona y otro monómero etilénicamente insaturado diferente de ella. Muy en general, son copolímeros de N-vinilpirrolidona adecuados polímeros neutros, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

Los copolímeros preferidos de N-vinilpirrolidona son elegidos de entre

- 35 copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilacetato,  
copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilpropionato,  
copolímeros de N-vinilpirrolidona, vinilacetato y vinilpropionato,  
copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilacrilato,
- 40 copolímeros de N-vinilpirrolidona, etilmetacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol y sus derivados obtenidos por adición de protón y/o transformación en cuaternario,  
copolímeros de N-vinilpirrolidona y dimetilaminoetil-metacrilato y sus derivados obtenidos por adición de protón y/o transformación en cuaternario,  
copolímeros de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol y sus derivados obtenidos por adición de protón y/o transformación en cuaternario.

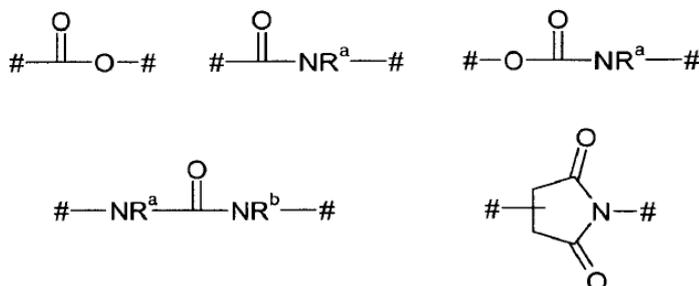
En una forma especial de operar, la producción de compuestos H1) con grupos polivinilpirrolidona parte de homopolímeros de polivinilpirrolidona y copolímeros de polivinilpirrolidona, los cuales exhiben en cada caso por lo menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato.

Agente X de entrelazamiento

- 5 Preferiblemente los compuestos H1) exhiben por lo menos un grupo X) que forma puentes, que une por lo menos un grupo hidrófobo y por lo menos un grupo hidrofílico.

Muy en general el grupo X) que forma puentes es elegido de entre un enlace químico o un radical divalente o polivalente, al cual se unen por lo menos un grupo hidrofílico y por lo menos un grupo hidrófobo.

- 10 Preferiblemente el compuesto H1, es elegido de entre compuestos de las fórmulas generales (I), (II) o (III), como se definió previamente. Entonces el grupo X es elegido preferiblemente de entre grupos de las fórmulas:



donde # en cada grupo X representa una vez una posición de enlace al grupo A y una vez una posición de enlace al grupo B,

- 15  $R^a$  y  $R^b$  representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

De acuerdo con la invención, el compuesto con estructura de bloque H1) es elegido de entre

- poliisobutenilalcoholalcoxilatos,

- poliisobutenilaminalcoxilatos,

- 20 -productos de reacción de por lo menos un poliisobuteno con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un derivado de él y por lo menos un óxido de polialquileno con un grupo terminal reactivo hacia grupos anhídrido,

-compuestos de silicio, que exhiben por lo menos un grupo poliéter,

-productos de reacción de por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, y por lo menos un poliisocianato.

- 25 Compuesto de uretano H1)

Una forma preferida de operar son los compuestos de uretano H1).

Se prefiere un compuesto de uretano H1), el cual está constituido de

p1) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato,

- 30 p2) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, y

p3) por lo menos un poliisocianato.

- 35 Respecto a la producción de compuestos de uretano H1) de compuestos adecuados y preferidos con al menos un grupo hidrófobo p1) y compuestos adecuados y preferidos con al menos un grupo hidrofílico p2), se hace referencia en toda su extensión a la información previa sobre grupos hidrófobos y grupos hidrofílicos (especialmente grupos A) y B)) y a compuestos que exhiben estos grupos.

Los poliisocianatos p3) adecuados son elegidos de entre compuestos con 2 a 5 grupos isocianato, prepolímeros de isocianato con número promedio de 2 a 5 grupos isocianato, y mezclas de ellos. Entre ellos se cuentan por ejemplo di-, tri- y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Son diisocianatos p3) adecuados por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, 2,3,3-trimetilhexametildiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, 5 isoforondiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidildiisocianato y sus mezclas de isómeros (por ejemplo 80 % de isómeros 2,4 y 20 % de isómeros 2,6), 1,5-naftildiisocianato, 2,4- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato. Un triisocianato p3) adecuado es por ejemplo trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato. Además son adecuados prepolímeros de isocianato y poliisocianatos, que pueden ser obtenidos por adición de los previamente mencionados isocianatos a compuestos que contienen grupos polifuncionales hidroxilo o amina. Además son poliisocianatos adecuados, los que 10 surgen por formación de Biuret, alofanato o isocianurato.

Preferiblemente el componente poliisocianato p3) incluye por lo menos un diisocianato con dos diferentes grupos isocianato reactivos. De modo particularmente preferido, el componente poliisocianato p3) incluye entonces isoforondiisocianato y sus biurets, alofanatos y/o isocianuratos. Además, preferiblemente el componente poliisocianato p3) incluye hexametildiisocianato. En particular el componente poliisocianato p3) consiste sólo en 15 isoforondiisocianato o sólo en hexametildiisocianato o en una mezcla de isoforondiisocianato y hexametildiisocianato.

En otra forma de operar, los compuestos de uretano H1) tienen incorporado adicionalmente por lo menos un compuesto p4) que es elegido preferiblemente de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contienen dos grupos reactivos hacia grupos isocianato por molécula. Son compuestos p4) adecuados 20 por ejemplo dioles, diaminas, aminoalcoholes y mezclas de ellos.

Preferiblemente como componente p4) se emplean dioles, cuyo peso molecular está en un rango de aproximadamente 62 a 286 g/mol. Entre ellos se cuentan por ejemplo dioles con 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,10-decanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, di-, tri-, tetra-, penta- y hexaetilenglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetilol y mezclas de ellos. De modo particular se prefiere 25 neopentilglicol.

Son aminoalcoholes p4) preferidos por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-aminopentan-2-ol, N-metildietanolamina, etc.

30 Son diaminas p4) preferidas por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano (hexametildiamina), isoforondiamina y mezclas de ellas.

Los compuestos mencionados como componente p4) pueden ser empleados individualmente o en mezclas. De modo particularmente preferido se emplean 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetilol, N-metildietanolamina y mezclas de ellos.

35 En otra forma de operar, los compuestos de uretano H1) contienen incorporado adicionalmente por lo menos un compuesto p5) que es elegido preferiblemente de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contienen un grupo reactivo hacia grupos isocianato por molécula. Tales compuestos con un grupo reactivo hacia grupos isocianato por molécula son denominados también compuestos de detención. Son 40 compuestos p5) adecuados por ejemplo monoalcoholes así como aminas y aminoalcoholes, que exhiben sólo un grupo reactivo hacia grupos NCO. Entre ellos se cuentan metanol, etanol, n-propanol, etc.

Una forma especial de operar es un compuesto de uretano H1) que tiene incorporados

p1) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, elegido de entre poliisobutenos con al menos un grupo terminal que tiene nitrógeno, politetrahidrofuranos y mezclas de ellos,

45 p2) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, elegido de entre los óxidos de polietileno, polivinilpirrolidona y mezclas de ellos,

p3) hexametildiisocianato y/o isoforondiisocianato,

p4) dado el caso por lo menos un compuesto que es elegido de entre neopentilglicol, N-metildietanolamina,

1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina y mezclas de ellos.

50 La producción de los compuestos de uretano H1) puede ocurrir según métodos comunes. Preferiblemente la producción de los compuestos de uretano H1 ocurre por un método de dos etapas. Al respecto, la reacción de los

componentes ocurre preferiblemente de modo que los compuestos de uretano obtenidos contienen incorporado por lo menos un compuesto hidrófobo p1) y por lo menos un compuesto hidrofílico p2).

Es objetivo de la invención también un método para la producción de un compuesto de uretano H1), el cual tiene incorporado

5 p1) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato,

p2) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, y

p3) por lo menos un poliisocianato,

10 p4) por lo menos un compuesto que es elegido de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contiene dos grupos reactivos hacia grupos isocianato por molécula,

p5) por lo menos un compuesto que es elegido de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contiene un grupo reactivo hacia grupos isocianato por molécula,

en el cual

15 i) en una primera etapa reaccionan los compuestos hidrófobos p1), los poliisocianatos p3) así como, en caso de estar presentes, dado el caso por lo menos una parte de los compuestos p4) y/o p5) hasta dar un pre-polímero que contiene grupos isocianato, y

ii) en una segunda etapa el pre-polímero obtenido en i) reacciona con los compuestos hidrofílicos p2) y, en caso de estar presentes, los compuestos p4) y/o p5) no empleados en la etapa i).

20 En la primera etapa i) se produce primero a partir de los compuestos hidrófobos p1) y los poliisocianatos p3) un pre-polímero que contiene grupos NCO. En caso de desearse, en esta etapa pueden emplearse también, en caso de estar presentes, también los compuestos del componente p4) y/o compuesto de detención p5), parcial o completamente para la producción del pre-polímero. Sin embargo, preferiblemente el compuesto de detención p5) es empleado en la etapa ii). En todo caso, mediante la elección adecuada de la cantidad del componente p3) se asegura que en la etapa i) se obtenga un prepolímero que contiene grupos isocianato. La relación de equivalentes de NCO del componente p3) a equivalentes de átomos activos de hidrógeno del componente p1) y, en caso de estar presentes, p4) y p5) está preferiblemente en un rango de aproximadamente 1 :1 a 3 : 1, de modo particular preferiblemente 1,01 : 1 a 2,5 : 1, en particular 1,05 : 1 a 2 : 1.

30 Preferiblemente, en ambas etapas i) y ii) la reacción ocurre bajo una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno. Además, preferiblemente la reacción ocurre en ambas etapas i) y ii) a presión ambiente o bajo presión aumentada.

35 La reacción es ejecutada en la etapa i) preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes inertes adecuados. Son solventes adecuados hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos como pentano, hexano, ciclohexano, decalina, ligroina, éter de petróleo, etc. Son adecuados también hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno o xileno. Son solventes adecuados también los solventes apróticos polares, por ejemplo tetrahidrofurano, etiléster de ácido acético, N-metilpirrolidona, dimetilformamida y preferiblemente cetonas, como acetona y, metiltilcetona.

40 La temperatura de la reacción de la etapa i) está preferiblemente en un rango de aproximadamente 0 a 120 °C, de modo particularmente preferido 5 a 90 °C. Si los componentes p1) y, en caso de estar presentes, p4) y/o p5) tienen compuestos que contienen grupos amina, entonces la temperatura de reacción está preferiblemente en un rango de aproximadamente 0 a 60 °C, de modo particular preferiblemente de 10 a 40 °C. En el caso del uso de componentes que tienen grupos amina, la reacción puede en caso de desearse ocurrir también en solventes o mezcla de solventes, el(los) cuales pueden exhibir átomos activos de hidrógeno. Aparte de los previamente mencionados, se emplean entonces preferiblemente solventes cosméticamente aceptables, preferiblemente alcoholes, como etanol e isopropanol así como mezclas de alcoholes y agua.

45 Los pre-polímeros que tienen grupos NCO obtenidos en la etapa i) pueden, en caso de desearse ser sometidos, antes de la reacción posterior de la etapa ii) a un aislamiento y/o purificación según métodos comunes, conocidos por los expertos. Preferiblemente la producción del pre-polímero y la producción de los compuestos de uretano H1) a partir de él, ocurren sin aislamiento de un producto intermedio.

50 La producción del compuesto de uretano de acuerdo con la invención en la etapa ii) ocurre por reacción del pre-polímero obtenido en la etapa i) con los compuestos hidrofílicos p2) así como dado el caso compuestos de los componentes p4) y/o p5). Al respecto, la relación de equivalentes de NCO del pre-polímero a equivalentes de

átomos activos de hidrógeno de los componentes p2) y, en caso de estar presentes, p4) y p5) está en un rango de aproximadamente 0,6 : 1 a 1,4 : 1, preferiblemente 0,8 : 1 a 1,2 : 1, en particular 0,9 : 1 a 1,1 : 1.

5 La reacción ocurre preferiblemente también en la segunda etapa ii) en uno de los solventes previamente mencionados, preferiblemente en un solvente cosméticamente aceptable. En tanto ocurra la unión del componente p2) a grupos amina, y también los compuestos p4) y p5) opcionalmente empleados exhiban grupos amina como grupos reactivos NCO, la reacción puede ser ejecutada en alcoholes y mezclas alcohol/agua. Se prefieren etanol, isopropanol, sus mezclas y mezclas de estos alcoholes con agua. La temperatura de reacción en la etapa ii) está entonces preferiblemente en un rango de aproximadamente 0 a 60 °C, de modo particular preferiblemente 10 a 40 °C. Si los compuestos de uretano resultantes exhiben aún grupos isocianato libres, entonces por último estos son inactivados mediante adición de compuestos p4), p5) o de agua. Preferiblemente para la inactivación de grupos isocianato libres se emplea por ejemplo 2-amino-2-metil-1-propanol.

Poliisobutenilalcoholalcoxilatos y Poliisobutenilaminalcoxilatos H1)

Una forma especial de operar de compuestos H1) son los alcoxilatos de poliisobutenilalcoholes y poliisobutenilaminas con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

15 El grado de alcoxilación, es decir la longitud promedio de cadena de las cadenas de poliéter de los alcoxilatos, puede ser determinada por la relación de cantidad molar de alcohol o amina a óxido de alquileno. Se prefieren alcoholalcoxilatos con aproximadamente 1 a 1000, preferiblemente aproximadamente 2 a 500, en particular 3 a 100 unidades de óxido de alquileno. Dependiendo de las cantidades de uso de óxido(s) de alquileno elegidas para la reacción, así como las condiciones de reacción, surge del respectivo grado de alcoxilación. Aquí se trata por regla general de un valor estadístico, puesto que el número de unidades de óxido de alquileno de los alcoholalcoxilatos resultantes de la reacción, varía.

Una forma preferida de operar son homoalcoxilatos de óxido de etileno o 1,2 homoalcoxilatos de óxido de propileno. De modo particular se prefieren homoalcoxilatos de óxido de etileno.

25 Otro tipo de poliisobutenilalcoholalcoxilatos o poliisobutenilaminalcoxilatos que van a ser usados se basan en óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Al respecto, pueden incorporarse los óxidos de alquileno, en caso de desearse, de manera aleatoria. Para ello, para la introducción de grupo alcoxi los óxidos de alquileno pueden ser empleados en forma de mezclas. Preferiblemente las unidades de óxido de alquileno se disponen en forma de bloque, de modo que surgen por lo menos dos bloques diferentes de óxido de alquileno, que están formados en cada caso de varias unidades de los mismos óxidos de alquileno. En tanto se empleen tales alcoxilatos de bloque, se prefiere que la parte del óxido de alquileno se componga de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3 y en particular de 2 bloques. Los copoliéteres de bloque pueden ser obtenidos por reacción de uno de los previamente descritos poliisobutenilalcoholes o poliisobutenilaminas con un primer óxido de alquileno, subsiguiente reacción con un segundo óxido de alquileno diferente de él y dado el caso otra adición secuencial de en cada caso un óxido de alquileno o diferente del óxido de alquileno adicionado justo antes, hasta que se alcance la estructura de bloque deseada.

35 Se prefieren coalcoxilatos de EO-PO, en los cuales la relación molar de EO a PO está preferiblemente en un rango de 10 : 1 a 1 : 10. Preferiblemente se emplea el óxido de etileno en la misma cantidad molar que el óxido de propileno o se emplea óxido de etileno en un exceso molar sobre óxido de propileno. Se prefieren entonces coalcoxilatos de EO-PO, en los cuales la relación molar de EO a PO está preferiblemente en un rango de 1 : 1 a 10 : 1 y en particular 1,5 : 1 a 5 : 1.

La reacción de los alcoholes o bien aminas con el/los óxido(s) de alquileno ocurre según métodos comunes, conocidos por los expertos y en aparatos comunes para ello, que están dotados para el trabajo bajo presión.

45 La introducción de grupo alcoxi ser catalizada por bases fuertes, como hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos, ácidos Brønsted o ácidos Lewis, como  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  etc.. Para alcoholoxilatos de distribución estrecha pueden emplearse catalizadores como hidrotalcita o cianuros metálicos dobles (DMC).

La introducción de grupo alcoxi es ejecutada preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 50 a 250 °C, de modo particular preferiblemente de 90 a 200 °C. El óxido de alquileno o mezcla de diferentes óxidos de alquileno es alimentado a la mezcla de alcohol o amina empleados de acuerdo con la invención y catalizador, bajo la presión de vapor de la mezcla de óxido de alquileno prevalente a la temperatura de reacción elegida o una presión mayor.

50 En caso de desearse, puede diluirse el óxido de alquileno con un gas inerte (por ejemplo gas noble, nitrógeno,  $CO_2$ ) hasta 99,9 %. Mediante ello se añade este óxido de alquileno, en particular en el caso del óxido de etileno, con una seguridad adicional contra la degradación de la fase gaseosa, donde en esta forma de empleo puede emplearse también otro óxido de alquileno, por ejemplo óxido de propileno, como gas inerte en el sentido de la invención.

- En Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthilenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1984, se describen también condiciones adecuadas de introducción de grupo alcoxi. Por regla general, la introducción de grupo alcoxi es ejecutada en presencia del catalizador sin adición de un solvente. La introducción de grupo alcoxi ser ejecutada sin embargo también bajo aplicación común de un solvente inerte bajo las condiciones de la introducción de grupo alcoxi.
- En una forma adecuada de operar, la introducción de grupo alcoxi es catalizada por al menos una base fuerte. Son bases fuertes adecuadas por ejemplo alcoholatos alcalinos, hidróxidos alcalinos, óxidos alcalinotérreos o hidróxidos alcalinotérreos. Las bases son empleadas por regla general en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso referida a la cantidad del alcohol al que se le va a introducir el grupo alcoxi (ver G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), p. 180).
- También es posible la catálisis ácida de la reacción de introducción de grupo alcoxi. Aparte de ácidos Brönsted, son adecuados también ácidos Lewis como por ejemplo  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , dieteratos de  $BF_3$ ,  $BF_3 \times H_3PO_4$ ,  $SbCl_4 \times 2 H_2O$ , hidrotalcita (ver P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, Nueva York (1963)).
- En otra forma de operar, se ejecuta la introducción de grupo alcoxi en presencia de un compuesto de cianuro metálico doble, como catalizador. Como compuestos DMC pueden emplearse en principio todos los compuestos adecuados conocidos por los expertos. Por ejemplo en la WO 99/16775 y la DE-A-101 17 273 se describen como catalizador compuestos DMC adecuados.
- Productos de reacción H1) de PIB con grupos ácido carboxílico terminales con óxidos de polialquileno-alcoholes u óxidos de polialquileno-aminas
- Una forma especial de operar de compuestos H1) son los productos de reacción de por lo menos un poliisobuteno con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un derivado de él y por lo menos un óxido de polialquileno con un grupo reactivo terminal, el cual es reactivo hacia grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido carboxílico u otros grupos ácido carboxílico transformados en derivados.
- Respecto a poliisobutenos adecuados para la producción de estos productos de reacción H1) con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un grupo obtenido por esterificación, formación de amida o formación de imida, se hace referencia a estos poliisobutenos en toda la extensión de la divulgación previa. Además, respecto a óxidos de polialquileno adecuados con por lo menos un grupo OH terminal o por lo menos un grupo amino terminal primario o secundario, se hace referencia a estos óxidos de polialquileno en toda la extensión de la divulgación previa.
- En principio se conocen métodos para la esterificación, formación de amida o formación de imida de poliisobutenos con al menos un grupo ácido carboxílico terminal o un derivado de él, y se describen por ejemplo en la EP 0 744 413 A2 y en la referencia que allí se hace de E US 5,137,980.
- Preferiblemente para la reacción se emplea un anhídrido de poliisobutenilo, especialmente PIBSA. Además, para la reacción se emplea preferiblemente un compuesto con un grupo hidrofílico el cual es elegido de entre dioles de óxido de polietileno, óxido de polietileno-monoalcoholes, dioles de óxido de polipropileno, óxido de polipropileno-monoalcoholes, dioles de poli-(óxido de etileno/óxido de propileno), poli(óxido de etileno/óxido de propileno)monoalcoholes, óxido de polietileno-diaminas, óxido de polietileno-monoaminas, óxido de polipropileno-diaminas, óxido de polipropileno-monoaminas, poli(óxido de etileno/óxido de propileno)diaminas, poli(óxido de etileno/óxido de propileno)monoaminas y mezclas de ellos.
- Preferiblemente para la reacción se emplean PIBSA y un óxido de polietileno-monoalquiléter. De modo particular preferiblemente para la reacción se emplean PIBSA y un óxido de polietileno-monometiléter. En las formas previas de operación se hace referencia a marcas Pluriol® adecuadas.
- En una forma especial de operar, el material auxiliar H1) incluye un producto de reacción de PIBSA y un óxido de polietileno-monometiléter. En formas muy especiales de operación, el material auxiliar H1) consiste en un producto de reacción de PIBSA y un óxido de polietileno-monometiléter. Preferiblemente para la producción de este material auxiliar H1) se emplea un PIBSA y un óxido de polietileno-monometiléter en una relación molar de 0,9 : 1 a 1 : 2,5, de modo particular preferiblemente de aproximadamente 1 : 1. El PIBSA tiene preferiblemente un peso molecular en un rango de 350 a 2500, preferiblemente 500 a 1500. El óxido de polietileno-monometiléter tiene preferiblemente un peso molecular en un rango de 350 a 2500, preferiblemente 500 a 2000.
- Compuestos de silicio (H1), que exhiben por lo menos un grupo poliéter
- Como ya se estableció antes, los compuestos de silicio previamente descritos (E), (G), (J) y (K) que también exhiben por lo menos un grupo hidrofílico (especialmente por lo menos un grupo B)), son adecuados como tales para el uso como componente H1). Esto aplica especialmente para los compuestos (E), (G), (J) y (K), que exhiben por lo menos un grupo (F) con unidades de repetición de óxido de alquileno. A la divulgación previa de compuestos de silicio (E),

(G), (J) y (K) se hace referencia aquí en total extensión. Es especialmente adecuado también el compuesto con la denominación INCI Methoxi PEG/PPG-7/3 aminopropil dimeticona (por ejemplo ABIL® Soft AF 100, Evonik Industries).

- 5 Preferiblemente el componente H1) es empleado en una cantidad de 0,1 a 15 partes en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 10 partes en peso, referida a 100 partes en peso del monómero empleado para la polimerización.

Compuesto básico H2)

El compuesto H2) es elegido de entre  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, aminoalcoholes, heterociclos que contienen nitrógeno y mezclas de ellos.

- 10 Son compuestos H2) adecuados  $\text{NH}_3$  y compuestos que bajo las condiciones de reacción son capaces de liberar  $\text{NH}_3$ . Entre ellos se cuentan preferiblemente  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . De modo particular preferiblemente el componente H2) incluye hidrogenocarbonato de amonio o consiste en hidrogenocarbonato de amonio.

- 15 El compuesto que tiene grupos amino empleado en el método de acuerdo con la invención, es preferiblemente anhidro. En el marco de la invención, se entiende por "anhidro" que la cantidad de agua añadida a la mezcla de reacción con el compuesto que tiene grupos amino y la cantidad de agua liberada, dado el caso, con el uso de compuestos con grupos amonio cuaternario es tan baja, que en el curso total de la copolimerización la mezcla de reacción empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) exhibe un contenido de agua de máximo 2 % en peso.

- 20 Son compuestos H2) preferidos que tienen grupos amino, alquilaminas  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , de modo particular preferiblemente n-propilamina y n-butilamina.

Además, son compuestos H2) preferidos que tienen grupos amino, Di(alquil  $\text{C}_1\text{-C}_6$ )aminas, de modo particular preferiblemente Dietilpropilamina y Dipropilmetilamina.

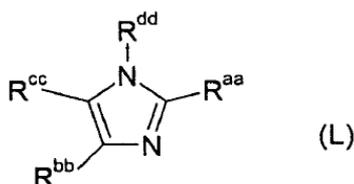
Además, son compuestos H2) preferidos que tienen grupos amino, Tri(alquil  $\text{C}_1\text{-C}_6$ )aminas, de modo particular preferiblemente Trimetilamina, Trietilamina, Triisopropilamina, etc.

- 25 Además, son compuestos H2) preferidos que tienen grupos amino, aminoalcoholes, por ejemplo monoalcanolaminas, dialcanolaminas, trialcanolaminas, alquildialcanolaminas, dialquilalcanolaminas y mezclas de ellas.

- 30 De modo particularmente preferido, el compuesto H2) es elegido de entre etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, etildietanolamina, dimetiletanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol y mezclas de ellos.

- 35 Además, se prefiere la base elegida de entre heterociclos que contienen nitrógeno. Se prefieren los heterociclos que contienen nitrógeno, elegidos de entre el grupo de los pirroles, pirrolidinas, piridinas, quinolinas, isoquinolinas, purinas, pirazoles, imidazoles, triazoles, tetrazoles, indolizinas, piridazinas, pirimidinas, pirazinas, triazinas, indoles, isoindoles, oxazoles, oxazolidona, oxazolidinas, morfolin, piperazinas, piperidinas y sus derivados. Los derivados adecuados de los heterociclos que contienen nitrógeno previamente mencionados, pueden exhibir por lo menos otro sustituyente, el cual es elegido preferiblemente de entre alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, hetarilo, alcoxi, cicloalcoxi, ariloxi,  $\text{COOH}$ , carboxilato,  $\text{SO}_3\text{H}$ , sulfonato, alcoxycarbonilo, acilo y nitro. Los heterociclos que contienen nitrógeno pueden exhibir especialmente uno o varios sustituyentes alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo etc..

- 40 Preferiblemente, el componente H2) incluye imidazol o un derivado de él. De modo particular se prefiere N-vinylimidazol. Además se prefieren imidazol y derivados de imidazol de la fórmula general (L),



- 45 donde  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^{\text{bb}}$  y  $\text{R}^{\text{cc}}$  son elegidos independientemente uno de otro de entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , especialmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y tert.-butilo, cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_6$ , especialmente ciclohexilo, y arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , especialmente fenilo.

De la siguiente tabla 1 se toman ejemplos de compuestos de la fórmula general (L):

Tabla 1

R <sup>a</sup>	R <sup>bb</sup>	R <sup>cc</sup>	R <sup>dd</sup>
H	H	H	H
Me	H	H	H
H	Me	H	H
H	H	Me	H
Me	Me	H	H
H	Me	Me	H
Me	H	Me	H
Ph	H	H	H
H	Ph	H	H
H	H	Ph	H
Ph	Me	H	H
Ph	H	Me	H
Me	Ph	H	H
H	Ph	Me	H
H	Me	Ph	H
Me	H	Ph	H
H	H	H	Me
H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Me = Metil			
Ph = Fenil			

- 5 Otro derivado preferido de imidazol es histidina.

Preferiblemente el componente H2) incluye por lo menos un compuesto de imidazol o consiste en por lo menos un compuesto de imidazol. De modo particular preferiblemente el compuesto de imidazol H2) es elegido de entre imidazol y N-alquilimidazoles. Son N-alquilimidazoles preferidos N-metilimidazol y N-etilimidazol. De modo particular preferiblemente el componente H2) incluye imidazol o consiste en imidazol.

- 10 Los compuestos previamente mencionados que tienen grupos amino pueden ser empleados individualmente o en forma de cualquier mezcla.

Preferiblemente el componente H2) es aplicado en una cantidad de 0,1 a 15 partes en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del monómero empleado para la polimerización.

- 15 Composición de copolímeros CP)

La producción de las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención ocurre mediante polimerización por precipitación. En la polimerización por precipitación, los monómeros empleados son solubles en el medio de reacción (monómero, solvente), pero el correspondiente polímero no. El polímero que surge es insoluble bajo las condiciones elegidas de polimerización y precipita desde la mezcla de reacción. El método de acuerdo con la invención se distingue por propiedades ventajosas y conduce además a composiciones de copolímeros con propiedades particularmente ventajosas. Los polimerizados por precipitación presentes en las composiciones de polímero de acuerdo con la invención se distinguen por su capacidad como modificadores de reología (en especial como espesantes). Las formulaciones secas pueden dispersarse muy bien y se distinguen por una elevada velocidad de disolución. Ellas son adecuadas para la formulación de geles con claridad mejorada y/o propiedades estructurales mejoradas y/o capacidad mejorada para ser enjuagadas, respecto a geles a base de composiciones convencionales de polímeros. Además, en la polimerización no se presenta una indeseada elevación fuerte de la viscosidad del medio de reacción. Por regla general, puede evitarse exitosamente una formación de capa superficial.

- 20 Preferiblemente la mezcla de reacción empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) exhibe en el curso total de la copolimerización un contenido de agua de máximo 5 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 3 % en peso, en particular máximo 2 % en peso.

Monómero a)

Para la producción de las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención se emplea como componente a) ácido acrílico. El componente a) es usado de acuerdo con la invención en una cantidad de 70 a 100 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. El componente a) es

empleado de modo particular preferiblemente en una cantidad de 70 a 99,99 % en peso, en particular 75 a 99,9 % en peso, referida al peso total de los compuestos usados para la polimerización (es decir los monómeros a) y, en tanto estén presentes, b) a f) totalizan 100 % en peso).

- 5 En una primera forma preferida de operar, la composición de monómeros empleados para la producción de la composición de copolímeros CP) por copolimerización por radicales libres, consiste sólo en los componentes a) y c). Entonces, se emplea el componente a) preferiblemente en una cantidad de 95 a 99,99 % en peso, de modo particular preferiblemente de 98 a 99,9 % en peso, referida al peso total de los compuestos a) y c) empleados para la polimerización. El método de acuerdo con la invención sirve entonces especialmente para la producción de ácido poliacrílico entrelazado.
- 10 En una segunda forma preferida de operar, el componente a) es usado en una cantidad de 70 a 99,99 % en peso, preferiblemente 75 a 99,9 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización (es decir componentes a) a g)). En esta forma de operar, la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) incluye, aparte de los componentes a) y c), aún por lo menos otro monómero.

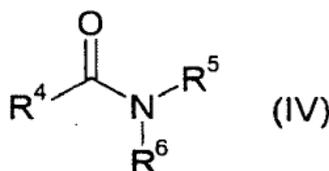
Monómero hidrofílico, no iónico b)

- 15 El monómero b) es elegido preferiblemente de entre los monómeros b1) a b4) citados a continuación, mezclas de monómeros de una de las clases de monómeros b1) a b4) así como mezclas de monómeros de varias clases de monómeros b1) a b4).

- 20 El componente b) es usado de acuerdo con la invención en una cantidad de 0 a 30 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Preferiblemente, se usa el componente b) en una cantidad de 0,1 a 29,99 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 25 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la polimerización.

Monómeros que contienen grupos amida b1)

La composición de monómeros empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) puede contener copolimerizado adicionalmente por lo menos un monómero que tiene grupos amida b1) de la fórmula general (IV)



- 25 donde
- uno de los radicales  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  representa un grupo de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CR}^7$ - con  $\text{R}^7 = \text{H}$  o alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  y los radicales restantes  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  representan independientemente uno de otro H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo,
- 30 donde  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  junto con el grupo amida al cual están unidos pueden representar también una lactama con 5 a 8 átomos de anillo,
- donde  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, también pueden representar un heterociclo de cinco a siete miembros,
- con la condición de que la suma de átomos de carbono de los radicales  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  sea máximo 8.

- 35 Preferiblemente los compuestos del componente b1) exhiben, adicionalmente al átomo de carbono carbonílico del grupo amido, máximo otros 7 átomos de carbono. Preferiblemente los compuestos del componente b1) son elegidos de entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N-vinillactamas, N-alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y mezclas de ellos.
- 40 Son monómeros b1) preferidos N-vinillactamas y sus derivados, que pueden exhibir por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, etc.. Entre ellos se cuentan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama etc.

De modo particular se emplean preferiblemente N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

Son monómeros b1) adecuados además acrilamida y metacrilamida.

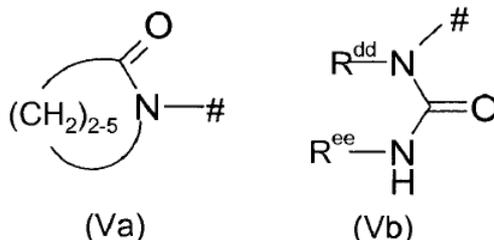
- 5 Son por ejemplo N-alquil- y N,N-dialquilamidas adecuadas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que adicionalmente al átomo de carbono carbonílico del grupo amida, exhiben máximo 7 otros siete átomos de carbono, por ejemplo N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-tert.-butil(met)acrilamida, n-pentil(met)acrilamida, n-hexil(met)acrilamida, n-heptil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida y mezcla de ellas.

- 10 Como monómeros b1) son compuestos de N-vinilamida adecuados de cadena abierta por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida, N-vinil-butiramida y mezcla de ellas. Preferiblemente se emplea N-vinilformamida.

Preferiblemente se emplea el componente b1) en una cantidad de 0,1 a 29,99 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 25 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la polimerización.

Monómero b2)

- 15 En otra forma de operar, la composición de monómeros empleada para la producción de la composición de copolímeros puede contener copolimerizado adicionalmente por lo menos otro monómero b2), el cual exhibe un grupo de las fórmulas (Va) o (Vb)



donde

- 20 # representa la posición de unión a un grupo con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, donde en los compuestos (Va), # no representa la posición de unión a un grupo de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CR}^7$ -

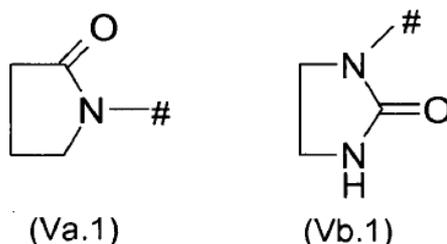
con  $\text{R}^7 = \text{H}$  o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (= monómero b1),

$\text{R}^{\text{dd}}$  representa H o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

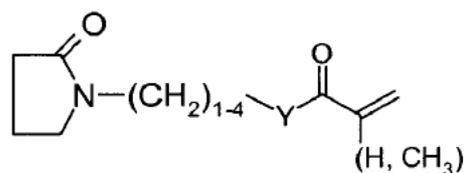
- 25  $\text{R}^{\text{ee}}$  representa H o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , o

$\text{R}^{\text{dd}}$  y  $\text{R}^{\text{ee}}$  representa:  $(\text{CH}_2)_{1-4}$ .

Preferiblemente el monómero b2) es elegido de entre monómeros con un grupo de las fórmulas (Va.1) o (Vb.1)

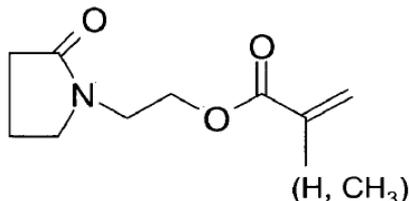


Como monómeros b2) son preferidos los compuestos de la fórmula:



donde Y representa O o NR<sup>y</sup>, donde R<sup>y</sup> representa H, alquilo, cicloalquilo o arilo.

Son monómeros especiales b2) los compuestos de la fórmula:



- 5 Son monómeros adecuados b2) que exhiben grupos urea por ejemplo N-vinil- o N-alilurea o derivados de la imidazolidin-2-ona. Entre ellos se cuentan N-vinil- y N-alilimidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acriloxietil)imidazolidin-2-ona (= 2-ureido(met)acrilato), N-[2-((met)acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona, etc.

- 10 Son monómeros preferidos b2) que exhiben grupos urea N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. De modo particular se prefiere N-(2-Metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

Preferiblemente se emplea el componente b2) en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la polimerización.

Monómero b3)

- 15 En otra forma preferida de operar, la composición de monómeros empleada para la producción de la composición de copolímeros puede contener copolimerizado adicionalmente por lo menos otro monómero b3), que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con dioles C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, que exhiben un grupo amino primario o secundario, y mezclas de ellos.
- 20 Son monómeros b3) adecuados adicionales además 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxietiletacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmetacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, 6-hidroxihexilmetacrilato, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilato y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilato.

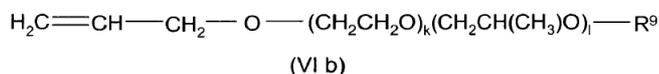
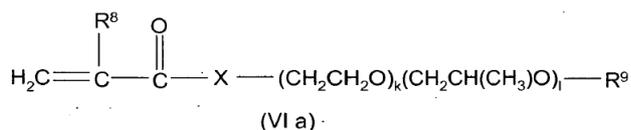
- 25 Además, son monómeros adicionales b3) adecuados 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxietilmetacrilamida, 2-hidroxietiletacrilamida, 2-hidroxipropilacrilamida, 2-hidroxipropilmetacrilamida, 3-hidroxipropilacrilamida, 3-hidroxipropilmetacrilamida, 3-hidroxibutilacrilamida, 3-hidroxibutilmetacrilamida, 4-hidroxibutilacrilamida, 4-hidroxibutilmetacrilamida, 6-hidroxihexilacrilamida, 6-hidroxihexilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilamida y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilamida.

- 30 Preferiblemente, el componente b3) es empleado en una cantidad de 0,1 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la polimerización.

Monómero b4)

Para la producción de la composición de copolímeros CP) de acuerdo con la invención puede emplearse adicionalmente por lo menos un monómero b4) que puede formar copolímeros con ella, diferente de los componentes a) a f).

- 35 Los compuestos b4) adecuados son elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VI a) y VI b)



donde

el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

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

R<sup>8</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>

R<sup>9</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>,

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

10 En las fórmulas VI a) y VI b), k representa preferiblemente un número entero de 1 a 500, en particular 3 a 250. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 100.

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

15 Preferiblemente R<sup>9</sup> en las fórmulas VI a) y VI b) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, araquino, behenilo, lignocerenilo, cerotino, melisino, palmitoleilo, oleilo, linolilo, linolenilo, estearilo, laurilo.

Preferiblemente X en la fórmula VI a) representa O o NH.

20 Son polieteracrilatos VI a) adecuados por ejemplo los productos de policondensación de los previamente mencionados ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados y sus cloruros de ácido, -amidas y anhídridos con polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2- óxido de propileno y/o epíclorhidrina con una molécula iniciadora, como agua o un alcohol de cadena corta R<sup>9</sup>-OH. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de manera alterna uno después de otro o como mezcla. Los polieteracrilatos VI a) pueden ser empleados solos o en mezclas para la

25 producción de los polímeros usados de acuerdo con la invención.

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

30 acuerdo con la invención.

Agente entrelazador c)

Para la producción de las composiciones de copolímeros CP) se emplea de acuerdo con la invención por lo menos un entrelazador, es decir un compuesto con dos o más dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

35 Preferiblemente se usa el entrelazador en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 4 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

Son por ejemplo entrelazadores c) adecuados acrilésteres, metacrilésteres, aliléteres o viniléteres de alcoholes al menos divalentes. Al respecto, los grupos OH de los alcoholes subyacentes pueden estar formando parcial o totalmente ésteres o éteres; el entrelazador contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

40 Son ejemplos de los alcoholes subyacentes, alcoholes divalentes como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-

5 pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, neopentilglicolmonoéster de ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10 000. Aparte de los homopolimerizados de óxido de etileno o bien óxido de propileno, pueden emplearse también copolimerizados de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolimerizados, que tienen incorporados grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Son ejemplos de alcoholes subyacentes con más de dos grupos OH trimetilolpropano, 10 glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Evidentemente pueden emplearse como los correspondientes etoxilatos o bien propoxilatos, los alcoholes polivalentes también después de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno. Los alcoholes polivalentes pueden también ser transformados primero por reacción con epíclorhidrina en los correspondientes glicidiléteres. Se prefieren etilenglicoldi(met)acrilato y polietilenglicoldi(met)acrilato.

15 Otros entrelazadores adecuados c) son los vinilésteres o los ésteres de alcoholes insaturados monovalentes con ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alilalcohol, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, dicitropentenilalcohol, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, crotalalcohol o cis-9-octadecen-1-ol. Pueden también formarse los ésteres de alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos 20 polivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros entrelazadores adecuados c) son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados diferentes de (met)acrilésteres con los alcoholes polivalentes descritos arriba, por ejemplo del ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido 10-undecenoico.

25 Además, son adecuados como entrelazadores c) hidrocarburos de cadena recta o ramificada, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de al menos dos dobles enlaces, que no pueden estar conjugados con hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 a 20 000.

30 Además son adecuados como entrelazadores c) las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de aminas al menos divalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Así mismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos al menos divalentes, como se describieron arriba.

35 Además como entrelazador c) son adecuadas trialilamina y sales de trialilinoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.

Son adecuados también compuestos de N-vinilo de derivados de urea, amidas al menos divalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros entrelazadores adecuados c) son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

40 Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los compuestos c) mencionados previamente.

De modo muy particular se prefieren como entrelazadores c) etilenglicoldi(met)acrilato, polietilenglicoldi(met)acrilato, pentaeritritoltrialiléter, metilbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio.

Monómero cationógeno/catiónico d)

45 La composición de monómeros empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) puede contener adicionalmente por lo menos un compuesto d) con un doble enlace,  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula.

Preferiblemente el componente d) es usado en una cantidad de 0,1 a 29,99 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,2 a 25 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

50 Preferiblemente los copolímeros presentes en la composición de copolímeros CP) exhiben un exceso de grupos aniónógenos y/o aniónicos. De allí que se emplean monómeros d) entonces preferiblemente en cantidades tales, que el copolímero en CP) exhibe un exceso molar de grupos aniónógenos/aniónicos respecto a grupos cationógenos/catiónicos de por lo menos 5 : 1, preferiblemente por lo menos 10 : 1.

5 Preferiblemente los grupos cationógenos y/o catiónicos del componente d) son grupos que tienen nitrógeno, como grupos amino primarios, secundarios y terciarios así como grupos amonio cuaternarios. Preferiblemente los grupos que tienen nitrógeno son grupos amino terciarios o grupos amonio cuaternarios. Los grupos con carga catiónica son generados del nitrógeno de las amina bien sea por adición de protón o por transformación en cuaternario con ácidos o agentes de introducción del grupo alquilo. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos carboxílicos, como ácido láctico, o ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o como agentes de introducción del grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halogenuros o sulfatos de alquilo, como cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. Una adición de protón o transformación en cuaternario puede ocurrir en general tanto antes como también después de la polimerización.

10 Preferiblemente el componente d) es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales pueden tener uno o dos grupos alquilo en el nitrógeno de amina, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales exhiben al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno sustituido con vinilo y alilo, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo, y mezclas de ellos.

15 Preferiblemente los compuestos d) son los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Son aminoalcoholes preferidos aminoalcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, los cuales en el nitrógeno de amina tienen uno o dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Como componente ácido de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, monobutilmaleato y mezclas de ellos. Preferiblemente como componente ácido se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

20 Son monómeros d) preferidos N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(tert.-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminometil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato.

25 De modo particular se prefieren N,N-dimetilaminoetilacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y mezclas de ellos. Son monómeros d) preferidos en particular también los productos de transformación en cuaternarios de los compuestos previamente mencionados.

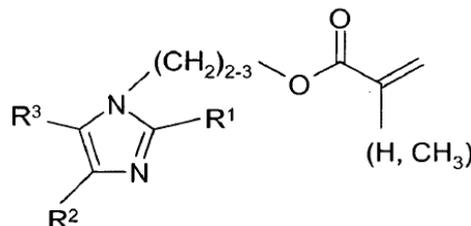
En una forma muy especial de operar, el componente d) consiste sólo en N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato.

30 Son monómeros d) adecuados además las amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados previamente mencionados con diaminas, las cuales exhiben al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren diaminas, que exhiben un grupo amino terciario y uno primario o secundario.

35 Como monómeros d) se prefieren por ejemplo N-[tert.-butilaminoetil](met)acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida.

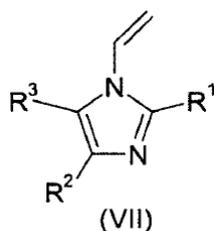
En una forma adecuada de operar, el componente d) incluye como compuesto heteroaromático sustituido con vinilo, por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol. En una forma especial de operar, el componente d) es elegido de entre compuestos de N-vinilimidazol y mezclas que contienen por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol.

Son compuestos adecuados de N-vinilimidazol los compuestos de la fórmula



40 donde R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo. Preferiblemente R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan hidrógeno.

Son además compuestos adecuados de N-vinilimidazol de la fórmula general (VII)



donde R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo.

De la siguiente tabla 1a se toman ejemplos de compuestos de la fórmula general (VII):

Tabla 1a

5

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph
Me = Metil		
Ph = Fenil		

Como monómero d) se prefiere 1-vinilimidazol (N-vinilimidazol) y mezclas que contienen N-vinilimidazol.

10 Son monómeros d) adecuados también los compuestos que pueden ser obtenidos por adición de protón o transformación en cuaternario de los compuestos de N-vinilimidazol previamente mencionados. Son ejemplos de tales monómeros cargados d) vinilimidazoles transformados en cuaternarios, en particular cloruro, metosulfato y etosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio. Son agentes ácidos y de introducción del grupo alquilo adecuados los previamente citados. Preferiblemente una adición de protón o transformación en cuaternario ocurre después de la polimerización.

15 Son además monómeros d) adecuados heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, diferentes de vinilimidazoles, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de ellas.

Monómeros aniónogenos/aniónicos e)

20 En el método de acuerdo con la invención para la producción de la composición de copolímeros CP) puede emplearse dado el caso como componente e) un compuesto diferente de ácido acrílico con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónogeno y/o aniónico por molécula. El componente e) es usado preferiblemente en una cantidad de 0 a 29,99 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0 a 25 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. En tanto esté presente el componente e), se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 29,99 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 25 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

25 Se prefieren los compuestos e) elegidos de entre ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y mezclas de ellos.

Entre los monómeros e) se cuentan ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 25, preferiblemente 3 a 6 átomos de C, que pueden ser empleados también en forma de sus sales o anhídridos. Son ejemplos de ello ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido

maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fumárico. Entre los monómeros e) se cuentan además los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferiblemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo de ácido maleico como monometiléster de ácido maleico. Entre los monómeros e) se cuentan también ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Entre los monómeros e) se cuentan también las sales de los ácidos previamente mencionados, en particular las sales de sodio, potasio y amonio así como las sales con aminas. Los monómeros e) pueden ser empleados como tales o como mezclas de ellos. Las proporciones en peso indicadas se refieren en su totalidad a la forma ácida.

Preferiblemente, el componente e) es elegido de entre ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y mezclas de ellos.

15 De modo particular preferiblemente como componente e) se emplea ácido metacrílico.

Otros monómeros f)

20 Para la producción de la composición de copolímeros CP) puede emplearse adicionalmente por lo menos un compuesto f) que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1$ - $C_{30}$ , amidas de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con mono- y di-(alquil  $C_1$ - $C_{30}$ )aminas, N,N-dialilaminas, sus sales de adición ácida y productos de transformación en cuaternarios, N,N-dialil-N-alquilaminas, sus sales de adición ácida y productos de transformación en cuaternarios, uretan(met)acrilatos con grupos óxido de alquileo, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1$ - $C_{30}$ , alquilviniléteres  $C_1$ - $C_{30}$ , compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas  $C_2$ - $C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.

25 Son ésteres adecuados de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1$ - $C_{30}$  por ejemplo metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, n-propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, tert.-butil(met)acrilato, tert.-butiletacrilato, n-pentil(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, n-heptil(met)acrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, 30 palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignoceril(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisil(met)acrilato, palmitoleil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato y mezclas de ellos.

35 Son amidas adecuadas de ácidos mono y di carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con mono- y di-(alquil  $C_1$ - $C_{30}$ ) aminas por ejemplo metil(met)acrilamida, metiletacrilamida, etil(met)acrilamida, etiletacrilamida, n-propil(met)acrilamida, isopropil(met)-acrilamida, n-butil(met)acrilamida, tert.-butil(met)acrilamida, tert.-butiletacrilamida, n-pentil(met)acrilamida, n-hexil(met)acrilamida, n-heptil(met)acrilamida, n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilamida, n-decil(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilamida, tridecil(met)acrilamida, miristil(met)acrilamida, pentadecil(met)acrilamida, palmitil(met)acrilamida, heptadecil(met)acrilamida, nonadecil(met)acrilamida, 40 araquinil(met)acrilamida, behenil(met)acrilamida, lignoceril(met)acrilamida, cerotinil(met)acrilamida, melisil(met)acrilamida, palmitoleil(met)acrilamida, oleil(met)acrilamida, linolil(met)acrilamida, linolenil(met)acrilamida, estearil(met)acrilamida, lauril(met)acrilamida, N-metil-N-(n-octil)(met)acrilamida, N,N'-di-(n-octil)(met)acrilamida y mezclas de ellas.

45 Son alquilviniléteres  $C_1$ - $C_{30}$  adecuados por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, isopropilviniléter, n-butilviniléter, tert.-butilviniléter, n-pentilviniléter, n-hexilviniléter, n-heptilviniléter, n-octilviniléter, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléter, etilhexilviniléter, n-nonilviniléter, n-decilviniléter, n-undecilviniléter, tridecilviniléter, miristilviniléter, pentadecilviniléter, palmitilviniléter, heptadecilviniléter, octadecilviniléter, nonadecilviniléter, araquinilviniléter, behenilviniléter, lignocerilviniléter, cerotinilviniléter, melisilviniléter, palmitoleilviniléter, oleilviniléter, linolilviniléter, linolenilviniléter, estearilviniléter, laurilviniléter y mezclas de ellos.

50 Son ésteres adecuados de vinilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1$ - $C_{30}$  por ejemplo metilviniléster, etilviniléster, n-propilviniléster, isopropilviniléster, n-butilviniléster, tert.-butilviniléster, n-pentilviniléster, n-hexilviniléster, n-heptilviniléster, n-octilviniléster, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléster, etilhexilviniléster, n-nonilviniléster, n-decilviniléster, n-undecilviniléster, tridecilviniléster, miristilviniléster, pentadecilviniléster, palmitilviniléster, heptadecilviniléster, octadecilviniléster, nonadecilviniléster, araquinilviniléster, behenilviniléster, lignocerilviniléster, cerotinilviniléster, 55 melisilviniléster, palmitoleilviniléster, oleilviniléster, linolilviniléster, linolenilviniléster, estearilviniléster, laurilviniléster y mezclas de ellos.

- Además, son monómeros f) adecuados N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición ácida y productos de transformación en cuaternarias. Al respecto, alquilo representa preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>. Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, como por ejemplo los cloruros y bromuros. De modo particular se prefiere cloruro de N,N-dialil-N-metilamonio (DADMAC). Los uretano(met)acrilatos con grupos óxido de alquileo f) adecuados son descritos en DE 198 38 851 (componente e2)), sobre la cual se hace aquí referencia en toda su extensión.
- Además, son monómeros adicionales f) adecuados vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato y mezclas de ellos.
- Además, son monómeros adicionales f) adecuados etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de ellos.
- Los monómeros f) mencionados previamente pueden ser empleados en cada caso individualmente o en forma de cualquier mezcla.
- Preferiblemente, el componente f) es usado en una cantidad de 0 a 20 % en peso, referida al peso total del monómero usado para la polimerización. Una cantidad adecuada de uso para el monómero adicional f) está en un rango de 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,2 a 5 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.
- En una primera forma preferida de operar del método de acuerdo con la invención, se emplean para la producción de la composición de copolímeros CP), referida al peso total de los monómero empleados para la polimerización,
- 98 a 99,9 % en peso de ácido acrílico a), y
  - 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c).
- En otra forma preferida de operar del método de acuerdo con la invención, se emplean para la producción de la composición de copolímeros CP), referida al peso total de los monómeros empleados para la polimerización,
- 93 a 99,7 % en peso, de ácido acrílico a),
  - 0,2 a 5 % en peso, de por lo menos un compuesto d) con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula, preferiblemente vinilimidazol, y
  - 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c).
- En otra forma preferida de operar del método de acuerdo con la invención, se emplean para la producción de la composición de copolímeros CP), referida al peso total de los monómeros empleados para la polimerización,
- 70 a 99,4 % en peso de ácido acrílico a),
  - 0 a 29,4 % en peso de por lo menos un compuesto e) diferente de ácido acrílico, con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,
  - 0,5 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto b3) y/o b4), y
  - 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c),
- con la condición de que la cantidad total de los monómero a) y b) sea de 78 a 99,4 % en peso.
- En una ejecución especial de la forma de operar previamente mencionada, se emplean para la producción de la composición de copolímeros CP), referida al peso total de los monómeros usados para la polimerización,
- 70 a 99,4 % en peso de ácido acrílico a),
  - 0 a 29,9 % en peso de por lo menos un compuesto e) diferente de ácido acrílico con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,
  - 0 a 20 % en peso de por lo menos un monómero b3), que es elegido de entre alquil C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> (met)acrilatos, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos,

- 0 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto b4), que es elegido preferiblemente de entre alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> (met)acrilatos, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> viniléteres, poliéter(met)acrilatos terminados en grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alilalcoholalcoxilatos terminados en grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, viniléteres de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de ellos, y

- 5 - 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c), con la condición de que la cantidad total de los monómeros a) y e) sea 78 a 99,4 % en peso y la suma de monómeros b3) y b4) sea de 0,5 a 20 % en peso.

En las dos formas de operar previamente mencionadas, como componente e) se emplea preferiblemente ácido metacrílico. Un éster preferido de un ácido monocarboxílico α,β-etilénicamente insaturado con un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> es metilmetacrilato. Una mezcla de un alquil C<sub>18-22</sub>-polietilenglicolmetacrilato con metilmetacrilato puede ser obtenida comercialmente bajo la denominación Plex-6877-O. Una mezcla de un alquilo C<sub>16-18</sub> polietilenglicolmetacrilato con ácido metacrílico puede ser obtenida comercialmente bajo la denominación Lutencryl 250.

En otra forma preferida de operar del método de acuerdo con la invención, para la producción de la composición de copolímeros CP) se emplea, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización,

- 70 a 99,4 % en peso de ácido acrílico a),

- 15 - 0 a 29,4 % en peso de por lo menos un compuesto e) diferente de ácido acrílico con un doble enlace α,β-etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,

20 - 0,5 a 10 % en peso, referido al peso total de a) y e), de por lo menos un compuesto b4), que es elegido preferiblemente de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,

y

- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c),

con la condición de que la cantidad total de los monómeros a) y e) sea 88 a 99,4 % en peso.

25 En las formas previamente mencionados de operar, se emplea como componente e) preferiblemente ácido metacrílico.

En otra forma preferida de operar del método de acuerdo con la invención, para la producción de la composición de copolímeros CP), se emplea, referida a la cantidad total de los monómeros usados para la polimerización,

- 70 a 99,4 % en peso de ácido acrílico a),

30 - 0 a 29,8 % en peso de por lo menos un compuesto b) diferente de ácido acrílico con un doble enlace α,β-etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,

- 0 a 5 % en peso, de por lo menos un compuesto d) con un doble enlace α,β-etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres, y por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula, preferiblemente vinilimidazol,

35 - 0,1 a 30 % en peso, de por lo menos un compuesto e) que tiene grupos amida, preferiblemente vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c),

con la condición de que la cantidad total de los monómeros a) y e) sea 65 a 99,8 % en peso.

40 En una ejecución especial de la forma de operar previamente mencionada, para la producción de la composición de copolímeros CP), se emplea, referida al peso total de los monómeros empleados para la polimerización,

- 65 a 98,7 % en peso de ácido acrílico a),

- 0,2 a 5 % en peso de vinilimidazol,

- 1 a 30 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un compuesto entrelazador c).

## Polimerización por precipitación

- De acuerdo con la invención, la producción de la composición de copolímeros CP) ocurre según el método de la polimerización por precipitación. Para esta polimerización se emplean solventes, en los cuales los materiales de partida para la polimerización son solubles y el polímero formado es insoluble. Preferiblemente se emplea un solvente o mezcla de solventes anhidros apróticos. Son solventes adecuados por ejemplo hidrocarburos aromáticos como tolueno, xiloles, benceno; hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos como n-alcanos o ciclohexano; ésteres de ácido acético como etilacetato o butilacetato; éteres como por ejemplo dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, metil-tert.-butiléter o dietilenglicoldimetiléter; cetonas como acetona o metiletilcetona, y mezclas de estos solventes.
- Preferiblemente, la polimerización ocurre en una mezcla de ciclohexano y etilacetato. La relación de ciclohexano a etilacetato está preferiblemente en un rango de 60 : 40 a 30 : 70. Una mezcla preferida es la mezcla azeotrópica de 53 % de ciclohexano y 47 % de etilacetato.
- Comúnmente, la polimerización por precipitación es ejecutada a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente 40 a 120 °C, en particular 60 a 100 °C.
- Comúnmente, la polimerización por precipitación es realizada a presiones de 1 a 15 bar, en particular 1 a 6 bar. En tanto no se realice la polimerización bajo presión elevada, el solvente o bien mezcla de solventes determina la máxima temperatura de la reacción, por las correspondientes temperaturas de ebullición.
- Para la producción de los polimerizados puede realizarse la polimerización de los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.
- Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden emplearse los compuestos comunes para ello peroxo y/o azo, por ejemplo peroxodisulfatos alcalinos o de amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleinato, hidroperóxido de cumeno, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, tert.-butilperoctoato, dilaurilperóxido, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperacetato, di-tert.-amilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis-(2-amidinopropano), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo).
- En una ejecución especial para la producción de los copolímeros de acuerdo con la invención, se usan por lo menos dos iniciadores por radicales, que hacen posible una iniciación esencialmente independiente en por lo menos dos fases. Al respecto, pueden alcanzarse copolímeros con contenidos particularmente bajos de monómero residual. Preferiblemente se emplean entonces para la copolimerización por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición, son diferentes en por lo menos 10 °C una de otra. En el marco de la invención, se define la temperatura de descomposición como la temperatura a la cual 50 % de las moléculas se descomponen en radicales libres dentro de 2,5 horas. Preferiblemente, en esta aproximación la copolimerización ocurre hasta el fin de la precipitación del copolímero a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición más baja e inferior a la temperatura de descomposición más alta, y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura mayor o igual a la mayor temperatura de descomposición.
- Preferiblemente el método de acuerdo con la invención incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización, por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores esencialmente no se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización. Preferiblemente, en esta aproximación comienza la segunda fase de polimerización esencialmente después de la precipitación del copolímero. Se entiende por "esencialmente" después de la precipitación del copolímero, que el copolímero está presente en forma precipitada preferiblemente en al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso, referido al peso total del copolímero.
- El tiempo de vida media de un iniciador puede ser determinado según métodos comunes, conocidos por los expertos, como se describen por ejemplo en la publicación impresa "Initiators for high polymers", Akzo Nobel, Nr. 10737. Preferiblemente, el tiempo de vida media del primer iniciador de polimerización a la primera temperatura de polimerización y del segundo iniciador de polimerización a la segunda temperatura de polimerización, están en un rango de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, de modo particular preferiblemente 5 minutos a 2,5 horas. En caso de desearse pueden usarse también tiempos de vida media más cortos por ejemplo de 1 segundo a 1 minuto o tiempos de vida media mayores a 3 horas, en tanto se asegure que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a temperatura superior, esencialmente se descomponen en radicales durante la segunda fase de polimerización.
- Preferiblemente, el sistema iniciador empleado contiene por lo menos dos iniciadores, cuyas temperaturas de descomposición se diferencian una de otra en por lo menos 15 °C. El iniciador que se descompone a la temperatura

más baja exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 50 a 100 °C. El iniciador que se descompone a la temperatura superior exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 80 a 150 °C.

5 En general, la polimerización por precipitación puede ser realizada con contenidos de sólidos de aproximadamente 30 %. Se prefiere un rango de 15 a 26 %. Mediante el uso de materiales auxiliares H1) y H2) puede por regla general renunciarse al uso de otros coloides protectores. Sin embargo, en caso de desearse, en el método de acuerdo con la invención puede emplearse adicionalmente un coloide protector diferente de H1) y H2). Son adecuados los polímeros de coloides protectores conocidos, que se disuelven bien en los solventes empleados y no reaccionan con los monómeros. Por ejemplo son polímeros adecuados los copolímeros del ácido maleico con vinilalquiléteres y/u olefinas con 8 a 20 átomos de C o los correspondientes copolímeros del semiéster de ácido maleico con alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> o también mono- y diamidas del ácido maleico con alquilaminas C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> así como polivinilalcoholéter con grupos alquilo, que portan 1 a 20 átomos de C o también polivinilmetil-, -etil-, -isobutil- u -octadeciléter. La cantidad de polímeros de coloide protector empleada está por regla general en 0,05 a 4 % en peso, preferiblemente 0,1 a 2 % en peso (referida al peso total de los monómeros empleados).

10 La polimerización puede ser ejecutada de modo que se coloca una parte del solvente, los materiales auxiliares H1) y/o H2) y/o dado el caso polímero de coloide protector, se calienta y se realiza la polimerización mediante adición de iniciador, monómero(s) y agente entrelazador (en cada caso eventualmente disuelto en el mismo solvente o mezcla de solventes).

20 En una ejecución alternativa puede colocarse previamente, completa o parcialmente, el entrelazador c). Así mismo es posible colocar previamente una parte de los monómeros y del iniciador (por ejemplo hasta 50 %, preferiblemente hasta 35 %). Puede entonces calentarse la carga a la temperatura de polimerización y después del inicio de la reacción, añadirse el resto de la mezcla que va a ser sometida a polimerización, según el progreso de ésta.

Así mismo, es posible no añadir previamente el entrelazador empleado c), sino añadirlo completamente en el transcurso de la polimerización.

25 Preferiblemente, se coloca previamente el material auxiliar H1) por lo menos parcialmente antes del comienzo de la polimerización. De modo alternativo a ello, puede añadirse el material auxiliar H1) por lo menos parcialmente con una de las adiciones de monómero o como adición separada. El material auxiliar H2) es añadido preferiblemente junto con el ácido acrílico a).

30 A continuación se aísla de la mezcla de reacción el polímero precipitado, para lo cual pueden emplearse todos los métodos generales para el aislamiento de polímeros en la polimerización convencional por precipitación. Tales métodos son filtración, centrifugación, evaporación del solvente o combinaciones de estos métodos.

35 En caso de desearse, la composición de copolímeros puede ser sometida a una purificación. Esta sirve por ejemplo para la separación de componentes que no polimerizaron y/o por lo menos una parte de los materiales auxiliares. En una ejecución preferida, se aísla la composición de copolímeros CP) después de la polimerización por precipitación y se la somete a un lavado con un medio líquido de lavado. En principio son medios adecuados de lavado los mismos solventes que son adecuados para la polimerización. Para el secado suave de los polímeros se recomienda utilizar solventes de bajo punto de ebullición, como por ejemplo acetona.

40 Para la eliminación de las impurezas, puede someterse la composición de copolímeros CP) una vez o varias veces, una después de otra, a un tratamiento con un medio de lavado. Para ello, se pone en contacto íntimo la composición de copolímeros con el medio de lavado en un dispositivo adecuado y a continuación se separa el medio de lavado de la composición de copolímeros. Por ejemplo, son dispositivos adecuados vasijas con agitación. Al respecto, el tratamiento con el medio de lavado puede ocurrir también en el recipiente empleado para la polimerización. La separación del copolímero y el medio de lavado ocurren por ejemplo por filtración o centrifugación. Para acelerarlo, la filtración puede ocurrir bajo presión elevada por el lado de polímero o reducida por el lado de la descarga.

45 Otro objetivo de la invención es la composición de copolímeros CP) que puede ser obtenida según el método descrito anteriormente.

50 La composición de copolímeros CP) de acuerdo con la invención contiene adicionalmente a las partículas de polímero obtenidas en la polimerización por precipitación, por regla general por lo menos uno de los componentes de materiales auxiliares H1) y/o H2). En una ejecución especial, no se eliminan los materiales auxiliares H1) y H2) empleados para la polimerización de la composición de copolímeros CP) de acuerdo con la invención. Tales composiciones de copolímeros CP) exhiben por regla general propiedades particularmente ventajosas. La composición de copolímeros CP) a base de este sistema de materiales auxiliares se deja secar bien, las composiciones secas obtenidas se pueden dispersar nuevamente muy bien y se distinguen por una elevada velocidad de disolución. En caso de desearse, se eliminan los materiales auxiliares H1) y/o H2) parcial o totalmente de la composición de copolímeros CP), por ejemplo mediante por lo menos una etapa de lavado, como se describió anteriormente.

55

Los materiales auxiliares H1) y/o H2) pueden tener un efecto ventajoso sobre otras propiedades técnicas de aplicación de la composición de copolímeros CP), por ejemplo por una disminución de la formación de polvo, la promoción de productos con capacidad para fluir o un control del tamaño de partículas, peso molecular, morfología, etc.

5 Los materiales auxiliares H1) y/o H2) pueden tener también un efecto ventajoso sobre una o varias otras propiedades técnicas de aplicación de formulaciones de la composición de copolímeros CP). De este modo, por ejemplo la presencia de por lo menos uno de estos materiales auxiliares puede repercutir de manera ventajosa en la claridad de los geles formulados con CP).

10 Las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención y los copolímeros presentes en ellas se distinguen por la dependencia de su solubilidad frente al pH. Al respecto, por regla general ellas también son de manera ventajosa bien solubles en un rango de pH fisiológicamente compatible de 5 a 9. Además, por regla general en este rango de pH se alcanza también un buen efecto de espesamiento.

15 Si los copolímeros presentes en la composición de copolímeros CP) debieran ser transformados en cuaternarios como también ser neutralizados, entonces preferiblemente ocurre primero la transformación en cuaternario y a continuación la neutralización.

20 Los copolímeros presentes en la composición de copolímeros CP) son adecuados de manera ventajosa para la modificación de las propiedades reológicas de composiciones acuosas. Al respecto, puede ser por ejemplo una composición acuosa de principio activo o que da efecto. Muy en general pueden ser por ejemplo composiciones cosméticas, composiciones farmacéuticas, productos de higiene, agentes para barnizado, composiciones para la industria del papel así como la industria textil.

25 En una forma preferida de operar, las composiciones contienen por lo menos un principio activo o material que da efecto soluble en agua o que por lo menos puede dispersarse en agua. Evidentemente los copolímeros presentes en la composición de copolímeros CP) son adecuados también para la modificación de las propiedades reológicas de composiciones que contienen por lo menos un principio activo o material que da efecto, insoluble en agua (hidrófobo).

30 En el marco de la presente invención puede entenderse ampliamente "modificación de las propiedades reológicas". Los copolímeros presentes en la composición de copolímeros CP) son adecuados en general para el espesamiento de la consistencia de composiciones acuosas, en un rango amplio. De acuerdo con la consistencia base de las composiciones líquidas, dependiendo de la cantidad de uso de copolímero, pueden alcanzarse por regla general propiedades de fluidez desde altamente fluida hasta sólida (en el sentido de "que ya no fluye"). De allí que por "modificación de las propiedades reológicas" se entiende entre otros la elevación de la viscosidad de líquidos, el mejoramiento de las propiedades de tixotropía de geles, la transformación de geles en sólidos y lavado, etc.. El agente de acuerdo con la invención es adecuado preferiblemente para la formulación de productos farmacéuticos y cosméticos acuosos. Al respecto, preferiblemente las composiciones de los copolímeros CP) son en general claras. Con ello, pueden colorearse de manera ventajosa formulaciones, en particular formulaciones cosméticas, sin interferir el color propio de las composiciones. Además, las composiciones pueden ser formuladas en forma de geles claros.

40 Las composiciones de copolímeros CP) producidas en presencia de los sistemas de materiales auxiliares de acuerdo con la invención se distinguen en suma por ventajosas propiedades reológicas. Puede ocurrir otro control de las propiedades que modifican la reología, mediante el tipo y cantidad de uso de los monómeros empleados para la producción de las composiciones de copolímeros CP). Esto aplica especialmente para el tipo y cantidad del agente entrelazador c) usado. Esto aplica además especialmente para el uso de monómeros superficialmente activos en la producción de CP), como por ejemplo los poliéteracrilatos IV a) o alilalcoholalcoxilatos IV b).

45 Una solución acuosa al 0,2 % en peso de una composición de copolímeros CP) exhibe en general una viscosidad en el rango de 7000 a 15 000 mPas (valores determinados por medio de viscosímetro Brookfield a 23 °C y 100 s<sup>-1</sup>).

Una solución acuosa al 0,5 % en peso de una composición de copolímeros CP) exhibe en general una viscosidad en el rango de 15 000 a 60 000 mPas (valores determinados por medio de viscosímetro Brookfield a 23 °C y 100 s<sup>-1</sup>).

50 Las composiciones de copolímeros CP) son adecuadas tanto para la producción de composiciones acuosas de fase homogénea como también para la formulación de composiciones de fase heterogénea, que incluyen adicionalmente por lo menos un compuesto líquido o sólido insoluble en agua (hidrófobo). Las "composiciones de fase homogénea" exhiben, independientemente del número de sus componentes, sólo una fase única. Las "composiciones de fase heterogénea" son sistemas dispersos de dos o varios componentes que no son mutuamente miscibles. Entre ellos se cuentan composiciones sólido/líquido, líquido/líquido y sólido/líquido/líquido, como dispersiones y emulsiones, por ejemplo formulaciones O/W y W/O, que como fase no miscible exhiben por lo menos uno de los aceites o bien

componentes grasos y agua descritos en detalle a continuación. En principio pueden emplearse los copolímeros CP) tanto en la fase acuosa como también en la fase oleosa. En general las composiciones de fase heterogénea líquido/líquido contienen los copolímeros CP) esencialmente en la fase acuosa.

5 Las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención son adecuadas muy generalmente para la producción de composiciones de principio activo o material que da efecto, que contienen

A) por lo menos una composición de copolímeros CP), como se definió antes,

B) por lo menos un principio activo o material que da efecto y

C) dado el caso por lo menos otros materiales auxiliares diferente de A) y B).

10 Frecuentemente se formulan y aplican en forma de composiciones acuosas de principio activo o material que da efecto, principios activos para cosméticos (por ejemplo cosméticos para el cabello o la piel), medicamentos, agentes de higiene, agentes de tratamiento textil, etc., es decir sustancias que en general ya en baja concentración desarrollan un efecto, por ejemplo un efecto cosmético sobre la piel y/o cabello, un efecto farmacológico en un organismo, un efecto limpiador y/o desinfectante, una modificación de un material textil, por ejemplo un equipamiento libre de arrugas, así como materiales que dan efecto, que otorgan a los seres vivos o sustratos no  
15 vivientes una determinada propiedad, por ejemplo pigmentos colorantes para maquillaje o colores en dispersión.

20 Las composiciones de principio activo y materiales que dan efecto de acuerdo con la invención contienen el componente de polímero A) preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 30 % en peso, en particular 0,1 a 20 % en peso, referida al peso total del agente. De modo ventajoso, las composiciones de copolímeros de acuerdo con la invención muestran, ya en pequeñas cantidades de uso, buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo un buen efecto espesante. En una ejecución especial, las composiciones de principio activo y de material que da efecto de acuerdo con la invención, contienen componentes del polímero A) en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total del agente.

25 Los componentes B) y C) son elegidos de acuerdo con el ámbito deseado de uso de la composición. Aparte de componentes típicos para el ámbito de uso (por ejemplo determinados principios activos farmacéuticos) ellos son elegidos por ejemplo de entre materiales de soporte, excipientes, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, sustancias odoríferas, agentes espesantes diferentes del componente A), polímeros, formadores de gel, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la luz, aportadores de consistencia, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, resinas, solventes, promotores de disolución, agentes neutralizantes, estabilizantes, estabilizantes, propelentes, agentes de secado, enturbiantes, etc.

30 Preferiblemente las composiciones exhiben un componente de soporte C), el cual es elegido de entre agua, soportes hidrofílicos diferentes de agua y mezclas de ellos.

Son soportes hidrofílicos C) adecuados por ejemplo alcoholes mono, di o polivalentes con preferiblemente 1 a 8

átomos de carbono, como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

35 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener como principio activo, por ejemplo como principio activo B) cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como material auxiliar C)), por lo menos un polímero, que se diferencia de las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención. Entre ellos se cuentan muy generalmente polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros.

40 Son ejemplos de polímeros aniónicos, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, poliuretanos, por ejemplo Luviset PUR® la compañía BASF y materiales de poliurea. Son polímeros particularmente adecuados copolímeros de t-butilacrilato, etilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® 100P), copolímeros de etilacrilato y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-tert.-butilacrilamida, etilacrilato, ácido acrílico (Ultrahold® 8, fuerte), copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico y dado el caso otros vinilésteres (por ejemplo marcas Luviset®), copolímeros de anhídrido maleico, que han reaccionado dado el caso con alcohol, polisiloxanos  
45 aniónicos, por ejemplo con grupo funcional carboxilo, t-butilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófobos, como por ejemplo alquilésteres C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> del ácido (met)acrílico, alquilvinilésteres C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, alquilviniléteres C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> y ácido hialurónico. Un ejemplo de un polímero aniónico es además el copolímero de metilmetacrilato/ácido metacrílico/ácido acrílico/uretanacrilato que puede ser obtenido bajo la denominación Luviset® Shape (nombre INCI: Polyacrilate-22). Además son ejemplos de polímeros aniónicos los copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico, como se encuentran en el mercado por ejemplo  
50 bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, que pueden ser obtenidos por ejemplo bajo las marcas registradas Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son el terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato y poliamida que contiene sulfonato de sodio o poliéster que tiene sulfonato de sodio, que pueden ser obtenidos bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF). Además son

adecuados los copolímeros de vinilpirrolidona/etilmetacrilato/ácido metacrílico como son distribuidos por la compañía Stepan bajo las denominaciones Stepanhold-Extra y - R1 y las marcas Carboset® de la compañía BF Goodrich.

5 Son polímeros catiónicos adecuados por ejemplo polímeros catiónicos con la denominación Polyquaternium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviset Clear®, Luviquat Supreme®, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, transformado en cuaternario con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (Polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyquaternium-7) y quitosano. Son también polímeros catiónico (transformados en cuaternarios) adecuados Merquat® (polímero a base de cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat® (polímeros transformados en cuaternario que surgen por reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternario), polímero JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos a base vegetal, por ejemplo polímeros de guar, como las marcas Jaguar® de la compañía Rhodia.

15 Son polímeros muy particularmente adecuados los polímeros neutros, como polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietilenimina y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de ácido poliasparagínico y derivados. Entre ellos se cuentan por ejemplo Luviflex® Swing (copolimerizado parcialmente saponificado de acetato de polivinilo y polietilenglicol, compañía BASF).

20 Son polímeros adecuados también los polímeros u oligómeros no iónicos, solubles en agua o bien que pueden dispersarse en agua, como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol® Plus (BASF SE), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, en particular con ésteres de vinilo como acetato de vinilo, por ejemplo Luviskol® VA 37, VA 55, VA 64, VA 73 (BASF SE); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, como se describen por ejemplo en la DE-A-43 33 238.

25 Son también polímeros adecuados los polímeros anfóteros o zwitteriónicos, como los copolímeros de octilacrilamida/metilmetacrilato/tert.-butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato que pueden obtenerse bajo las denominaciones Amphomer® (National Starch) así como polímeros zwitteriónicos, como se manifiestan por ejemplo en las inscripciones alemanas de patente DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Son polímeros zwitteriónicos preferidos los copolimerizados de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/ácido acrílico o bien ácido metacrílico y sus sales alcalinas y de amonio. Además son polímeros zwitteriónicos adecuados copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato, que pueden ser obtenidos en el comercio bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL), y copolímeros de hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y ácido acrílico (Jordapon®).

30 Son también polímeros adecuados los polímeros no iónicos, que contienen silicio, solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, por ejemplo polietersiloxanos, como Tegopren® (Compañía Goldschmidt) o Belsil® (Compañía Wacker).

35 En una ejecución especial las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un polímero que se diferencia de los polímeros presentes en las composiciones de copolímeros CP) y que actúa como espesante.

40 Son espesantes poliméricos adecuados por ejemplo materiales naturales poliméricos, dado el caso modificados (carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil- y -propilcelulosa y similares) así como espesantes poliméricos sintéticos (compuestos de poliácrido y polimetacrilo, polímeros de vinilo, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas). Entre ellos se cuentan los compuestos de poliácrido y polimetacrilo alguna vez ya mencionados previamente, por ejemplo homopolímeros del ácido acrílico de alto peso molecular entrelazados con un polialquenilpoliéter, en particular un aliléter de sacarosa, pentaeritritol o propileno (denominación INCI: Carbomer). Tales ácidos poliacrílicos pueden ser obtenidos entre otros de la compañía BF Goodrich bajo las denominaciones comerciales Carbopol®, por ejemplo Carbopol 940 (peso molecular aproximadamente 4 000 000), Carbopol 941 (peso molecular aproximadamente 1 250 000) o Carbopol 934 (peso molecular aproximadamente 3 000 000). Además, dentro de ellos están copolímeros de ácido acrílico, que pueden ser obtenidos por ejemplo de la compañía Rohm & Haas bajo los nombres comerciales Aculyn® y Acusol®, por ejemplo los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (entrelazado), Acusol 810, Acusol 823 y Acusol 830 (CAS 25852-37-3). Son también especialmente adecuados espesantes asociativos, por ejemplo a base de poliuretanos modificados (HEUR) o polímeros hidrófobos de ácido acrílico o ácido metacrílico modificados (espesantes HASE, High Alkali Swellable Emulsion).

La cantidad de uso de los espesantes adicionales está preferiblemente en un rango de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 %, referida al peso total de la composición.

55 Son ejemplos de materiales que dan efecto, los cuales pueden ser formulados como composición acuosa del principio activo de acuerdo con la invención, los colorantes: por ejemplo los colorantes descritos en DE-A 102 45 209 así como los compuestos denominados según el Colour-Index como colorantes dispersos y como colorantes de

5 solvente, que son denominados también como colorantes en dispersión. Por ejemplo, una composición de colorantes en dispersión adecuados se encuentra en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 10, p. 155-165 (ver también volumen 7, p. 585 y siguientes- Anthrachinonfarbstoffe; vol. 8, p. 244 y siguientes- Azofarbstoffe; vol. 9, p. 313 y siguientes - Chinofaltonfarbstoffe). Sobre estas citas y los compuestos allí

10 mencionados se hace aquí expresa referencia. Los colorantes de dispersión y colorantes en solvente adecuados de acuerdo con la invención incluyen diferentes clases de colorantes con diferentes cromóforos, por ejemplo colorantes de antraquinona, colorantes monoazo- y disazo, quinoftalonas, colorantes metina- y azametina, colorantes de naftalimida, colorantes de naftoquinona y colorantes nitro. Son ejemplos de colorantes de dispersión adecuados de acuerdo con la invención de los colorantes de dispersión de la siguiente lista del Colour-Index: C. I. Amarillo disperso

15 1 - 228, C. I. Naranja disperso 1 - 148, C. I. Rojo disperso 1 - 349, C. I. Violeta disperso 1 - 97, C. I. Azul disperso 1-349, C. I. Verde disperso 1 - 9, C. I. Marrón disperso 1 - 21, C. I. Negro disperso 1 - 36. Son ejemplos de colorantes en solvente adecuados de acuerdo con la invención de los compuestos de la siguiente lista de Colour-Index: C. I. Amarillo solvente 2 - 191, C. I. Naranja solvente 1 - 113, C. I. Rojo solvente 1 - 248, C. I. Violeta solvente 2 - 61, C. I. Azul solvente 2 - 143, C. I. Verde solvente 1 - 35, C. I. Marrón solvente 1 - 63, C. I. Negro solvente 3 - 50. Además son colorantes adecuados de acuerdo con la invención los derivados del naftaleno, del antraceno, del perileno, del terileno, del cuarterileno, así como colorantes de dicetopirrololpirrol, colorantes de perinona, colorantes de cumarina, colorantes de isoindolina y de isoindolinona, colorantes de porfirina, colorantes de ftalocianina y de naftalocianina.

20 Aparte de los componentes previamente mencionados, las composiciones de principio activo y de materiales que dan efecto de acuerdo con la invención pueden contener también sustancias superficialmente activas convencionales y otros aditivos. Entre las sustancias superficialmente activas se cuentan surfactantes, agentes auxiliares de dispersión y humectantes. Entre los otros aditivos se cuentan en particular agentes espesantes, antiespumantes, conservantes, anticongelantes, estabilizantes, etc.

25 En principio son convenientes los surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, donde en los grupos hidrófobos se incluyen surfactantes poliméricos así como surfactantes con heteroátomos

A los surfactantes aniónicos pertenecen por ejemplo carboxilatos, en particular sales alcalinas, alcalinotérricas y de amonio de ácidos grasos, por ejemplo estearato de potasio, que son denominadas comúnmente también como jabones; acilglutamatos; sarcosinatos, por ejemplo lauroilsarcosinato de sodio; tauratos; metilcelulosano; alquifosfatos, en particular alquilesteres de ácidos mono- y difosfóricos; sulfatos, en particular alquilsulfatos y alquiletersulfatos; sulfonatos, otros alquil- y alquilarilsulfonatos, en particular las sales alcalinas, alcalinotérricas y de amonio de ácidos arilsulfónicos así como ácidos arilsulfónicos sustituidos con alquilo, ácidos alquilbencenosulfónicos, como por ejemplo ácido lignino- y fenolsulfónico, ácidos naftaleno y dibutilnaftalenosulfónicos, o dodecibencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, alquilmetilestersulfonatos,

30 productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de él con formaldehído, productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos, ácidos fenol- y/o fenolsulfónicos con formaldehído o con formaldehído y urea, sulfonatos de ácido mono- o dialquilsuccínico; así como hidrolizados de proteína de huevo y lejía gastada de lignina-sulfito. Los ácidos sulfónicos previamente mencionados son empleados de manera ventajosa en forma de sus sal neutra o dado el caso básica.

40 A los surfactantes catiónicos pertenecen por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, en particular halogenuros y alquilsulfatos de alquiltrimetilamonio y dialquildimetilamonio así como derivados de piridina e imidazolina, en particular halogenuros de alquilpiridinio.

A los surfactantes no iónicos pertenecen por ejemplo:

- polioxietilénesteres de alcoholes grasos, por ejemplo acetato de laurilalcoholpolioxietilénéter,
- 45 - alquil-polioxietilén- y -polioxipropilénésteres, por ejemplo de iso-tridecicalcohol y polioxietilénéter de alcohol graso,
- alquilarilalcohol-polioxietilénéter, por ejemplo octilfenol-polioxietilénéter,
- grasas y/o aceites animales y/o vegetales con grupos alcoxilo, por ejemplo etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa de sebo,
- ésteres de glicerina, como monoestearato de glicerina,
- 50 - alcoxilatos de alcoholes grasos y oxoalcoholalcoxilatos, en particular del tipo  $RO-(R^{18}O)_i(R^{19}O)_sR^{20}$  con  $R^{18}$  y  $R^{19}$  independientemente uno de otro =  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  y  $R^{20} = H$ , o alquilo  $C_1-C_{12}$ ,  $R =$  alquilo  $C_3-C_{30}$  o alqueno  $C_6-C_{30}$ ,

r y s independientemente uno de otro 0 a 50, donde ambos no pueden ser 0, como iso-tridecinalcohol y oleilalcoholpolioxi-etiléneter,

- alquilfenolalcoxilatos, como por ejemplo iso-octil-, octil- o nonilfenol con grupo etoxilo, tributilfenolpolioxi-etiléneter,

- alcoxilatos de aminas grasas, alcoxilatos de amidas grasas y dietanolamidas grasas, en particular sus etoxilatos,

5 - surfactantes de azúcar, ésteres de sorbitol, como por ejemplo ésteres grasos de sorbitano(sorbitanmonooleato, sorbitantriestearato), ésteres de ácidos grasos de polioxi-etilensorbitano, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas,

- alquilmetilsulfóxidos,

- alquildimetilfosfinóxidos, como por ejemplo tetradecildimetilfosfinóxido.

10 A los surfactantes anfóteros pertenecen por ejemplo sulfobetaina, carboxibetaina y óxido de alquildimetilamina, por ejemplo óxido de tetradecildimetilamina.

Otros surfactantes que deberían ser mencionados aquí por ejemplo son surfactantes de perfluoro, surfactantes de silicona, fosfolípidos, como por ejemplo lecitina o lecitina modificada por vía química, surfactantes de aminoácidos, por ejemplo N-lauroilglutamato.

15 En tanto no se especifique, las cadenas alquilo de los surfactantes arriba citados son radicales lineales o ramificados con, comúnmente, 8 a 20 átomos de carbono.

Las composiciones de principio activo o de materiales que dan efecto de acuerdo con la invención pueden contener como componente B) y/o C) sales solubles en agua, por ejemplo NaCl.

20 Las composiciones de principio activo o de materiales que dan efecto de acuerdo con la invención pueden contener para varias aplicaciones solventes orgánicos, grasas y/o aceites. Se prefieren aquellos solventes, grasas y/o aceites que son compatibles con el medio ambiente o biocompatibles. Entre ellos se cuentan por ejemplo:

-aceites de parafina, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xiloles, Solvesso 100, 150 o 200, y similares,

- fenoles y alquilfenoles, por ejemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.

- cetonas con más de 4 átomos de C como ciclohexanona, isoforona, isoferona, acetofenona, acetonaftona,

25 - alcoholes con más de 4 átomos de C como lanolinalcohol con grupo acetilo, cetilalcohol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isooctadecanol, isopropilalcohol, oleilalcohol, bencilalcohol,

- ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo dialquilesteres de ácido adípico como bis(2-etilhexil)ésteres de ácido adípico, dialquilesteres de ácido ftálico como (2-etilhexil)ésteres de ácido ftálico, alquilesteres de ácido acético (también grupos alquilo ramificados) como etilacetato y etilésteres de ácido acetoacético, estearatos como butilestearato, glicerínmonoestearato, citratos como acetiltributicitrato, además cetiloctanoato, metiloleato, metil-p-hidroxibenzoato, metiltetradecanoato, propil-p-hidroxibenzoato, metilbenzoato, ésteres de ácido láctico como isopropil lactato, butil lactato y 2-etilhexil lactato,

35 - aceites vegetales como aceite de palma, aceite de colza, aceite de ricino y derivados de ellos como por ejemplo aceite de coco oxidado, aceite de hígado de bacalao, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de semilla de sésamo, aceite de toronja, aceite de albahaca, aceite de albaricoque, aceite de jengibre, aceite de geranio, aceite de naranja, aceite de romero, aceite de macadamia, aceite de cebolla, aceite de mandarina, aceite de ricino, aceite de girasol.

- aceites vegetales hidrogenados como aceite hidrogenado de palma, aceite hidrogenado de colza, aceite hidrogenado de soja

40 -aceites animales como aceite de grasa de cerdo, aceite de pescado,

- dialquilamidas de ácidos grasos de cadena media a larga, por ejemplo Hallcomide, así como

- ésteres de aceites vegetales como metilésteres de aceite de colza.

45 Las composiciones de copolímeros CP) pueden ser empleadas junto con espesantes convencionales. Entre ellos se cuentan los polímeros eficaces como espesantes mencionados anteriormente. Entre ellos se cuentan además polisacáridos y minerales orgánicos en capas como goma Xanthan ® (Kelzan® la compañía Kelco), Rhodopol® 23

(Rhone Poulenc) o Veegum® (Compañía R. T. Vanderbilt) o Attaclay® (Compañía Engelhardt). Son agentes espesantes adecuados también agentes espesantes orgánicos naturales (agar-agar, carragenina, traganto, goma arábica, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarrobo, almidones, dextrinas, gelatina, caseína) y agentes espesantes inorgánicos (ácidos polisilícicos, minerales de arcilla como montmorillonita, zeolita, ácidos silícicos). Otros agentes espesantes son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en particular las gomas de polisacáridos, por ejemplo goma arábica, agar, alginatos, carragenina y sales, guar, guarano, traganto, goma gellan, ramsan, dextrano o xantano y sus derivados, por ejemplo guar con grupos propoxilo, así como sus mezclas. Otros espesantes de polisacáridos son por ejemplo almidones de los más diferentes orígenes y derivados de almidón, por ejemplo hidroxietilalmidón, fosfatoésteres de almidón o acetatos de almidón, o carboximetilcelulosa o bien su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropil-metil- o hidroxietil-metil-celulosa o acetato de celulosa. Como agentes espesantes pueden emplearse además silicatos de placas. Entre ellos se cuentan por ejemplo los silicatos de placas de magnesio o de sodio-magnesio de la compañía Solvay Alkali que se pueden obtener bajo los nombres comerciales Laponite®, así como los silicatos de magnesio de la compañía Süd-Chemie.

La cantidad de uso de los espesantes adicionales esta preferiblemente en un rango de 0,001 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 %, referida al peso total de la composición.

Como agentes antiespumantes adecuados para las dispersiones de acuerdo con la invención, entran en consideración por ejemplo emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon® SRE, compañía Wacker o Rhodorsil® de la compañía Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluororgánicos y sus mezclas.

Pueden adicionarse bactericidas para la estabilización de las composiciones de acuerdo con la invención, contra el ataque de microorganismos. Son por ejemplo bactericidas adecuados Proxel® de la compañía ICI o Acticide® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas.

Son agentes anticongelantes adecuados polioles orgánicos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Estos son empleados comúnmente en cantidades no superiores a 10 % en peso, referidas al peso total de la composición de principio activo, para no superar el contenido deseado de compuestos volátiles. En una forma de operar de la invención, la proporción de los diferentes compuestos orgánicos volátiles preferiblemente no es mayor a 1 % en peso, en particular no es mayor a 1000 ppm.

Dado el caso, para la regulación del valor de pH las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención pueden contener 1 a 5 % en peso de tampón, referido a la cantidad total de la formulación producida, donde la cantidad y tipo del tampón empleado se determinan por las propiedades químicas del principio activo o bien principios activos. Son ejemplos de tampones las sales alcalinas de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles como por ejemplo ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

En una forma particularmente preferida de operar, se emplean los copolímeros de acuerdo con la invención como componentes en un agente cosmético. Al respecto, ellos pueden servir, como ya se describió, para la modificación de las propiedades reológicas de un agente cosmético a base de un medio acuoso.

Otro objetivo de la invención es un agente cosmético, que contiene

A) por lo menos una composición de copolímeros CP), que puede ser obtenida mediante un método, como se definió previamente,

B) por lo menos un principio activo cosméticamente aceptable y

C) dado el caso por lo menos otro material auxiliar cosméticamente aceptable, diferente de A) y B).

Preferiblemente el componente C) incluye por lo menos un soporte cosméticamente o farmacéuticamente aceptable.

Preferiblemente, el componente de soporte C) es elegido de entre

i) agua,

ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particular etanol,

iii) grasas, aceites, ceras,

iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> diferentes de iii) con alcoholes mono, di o trivalentes,

v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,

vi) ácidos grasos,

- vii) alcoholes grasos,
  - viii) gases propelentes,
- y mezclas de ellos.

Son componentes hidrofílicos C) adecuados los solventes, aceites y grasas orgánicos previamente mencionados.

- 5 En Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, Verlag Hüthig, Heidelberg, p. 319 - 355 se describen componentes grasos u oleosos C) cosméticamente compatibles especialmente adecuados, a lo cual se hace aquí referencia.

10 Los agentes cosméticos de acuerdo con la invención pueden ser agentes cosméticos para la piel, agentes cosméticos para el cabello, agentes dermatológicos, agentes higiénicos o agentes farmacéuticos. Debido a sus propiedades espesantes, las composiciones de copolímeros CP) previamente descritas son adecuadas en particular como aditivos para cosméticos del cabello y la piel. Especialmente ellas son adecuadas para la formulación de geles.

15 Preferiblemente los agentes de acuerdo con la invención están presentes en forma de un gel, espuma, atomizado, una pomada, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse, pueden emplearse también liposomas o microesferas.

Los agentes cosméticamente activos de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente principios activos y materiales que dan efecto cosméticos y/o dermatológicos, así como sustancias auxiliares. En principio son adecuados los principios activos y materiales que dan efecto B) así como sustancias auxiliares C) mencionados previamente.

20 Preferiblemente los agentes cosméticos de acuerdo con la invención contienen por lo menos una composición de copolímeros CP) como se definió anteriormente, por lo menos un soporte C) como se definió anteriormente y por lo menos un componente diferente de ellos, el cual es elegido preferiblemente de entre principios activos cosméticamente activos, emulsificantes, surfactantes, conservantes, aceites esenciales, espesantes adicionales, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros injertos, polímeros a base de silicio

25 solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, agentes que dan tono, bronceadores, colorantes, pigmentos, aportadores de consistencia, humectantes, re-engrasantes, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

30 Adicionalmente a las composiciones de copolímeros CP) están para el uso en agentes cosméticos, los agentes espesantes convencionales adecuados mencionados previamente.

35 Por ejemplo son principios activos cosmética y/o dermatológicamente activos adecuados agentes para la pigmentación de la piel y el cabello, agentes bronceadores, agentes blanqueadores, sustancias para endurecer la queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos para filtro de la luz, principios activos repelentes, sustancias con efecto hiperemisor, sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico, principios activos antiescama, antiflogísticos, sustancias con acción queratinizante, principios activos antioxidantes o bien como

captoreadores de radicales, sustancias que humectan la piel o que mantienen la humedad de la piel, principios activos re-engrasantes, principios activos desodorantes, principios activos sebotáticos, extractos vegetales, principios activos antieritematosos o antialérgicos y mezclas de ellos.

40 Son principios activos artificiales que broncean la piel, que son adecuados, para broncear la piel sin irradiación natural o artificial con radiación UV, por ejemplo dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscara de nuez. Por regla general son sustancias adecuadas que endurecen la queratina los principios activos, como se emplean también en antitranspirantes, como por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxiclورو de aluminio, lactato de aluminio, etc.. Se emplean principios activos antimicrobianos, para destruir microorganismos o bien para inhibir su crecimiento y con ello sirven tanto como conservantes como también como sustancias con efecto activo desodorante, las cuales

45 reducen la aparición o la intensidad del olor corporal. Entre ellos se cuentan por ejemplo agentes conservantes comunes, conocidos por los expertos, como ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Tales sustancias con efecto desodorante son por ejemplo ricinoleato de zinc, triclosan, alquilolamida de ácido undecilenoico, trietiléster de ácido cítrico, clorhexidina etc. Son principios activos con filtro adecuado contra la luz las sustancias que absorben la radiación UV en el rango UV-B y/o

50 UV-A. Son filtros UV adecuados los previamente mencionados. Además son adecuados los ésteres de ácido p-aminobenzoico, ésteres de ácido cinámico, benzofenona, derivados de alcanfor así como pigmentos que detienen la radiación UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc. Son principios activos repelentes adecuados los compuestos que están en capacidad de alejar o ahuyentar determinados animales, en particular insectos. A ellos pertenecen por ejemplo 2-etil-1,3-hexanodiol, N,N-dietil-m-toluamida etc. Son sustancias adecuadas con efecto

55 hiperemisor, que promueven la irrigación sanguínea de la piel, por ejemplo aceites volátiles, como pino carrasco,

- lavanda, romero, enebrina, extracto de castaño de Indias, extracto de hoja de abedul, extracto de flor de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Son sustancias adecuadas con acción queratolítica y queratoplástica por ejemplo ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Son principios activos antiescama adecuados por ejemplo azufre, monooleato de azufre-polietilenglicolsorbitano, polietoxilato de azufre-aceite de ricino, piritión de zinc, piritión de aluminio, etc. Son antiflogísticos adecuados, que contrarrestan la irritación de la piel por ejemplo alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.
- 5
- Los agentes cosméticos de acuerdo con la invención pueden contener como principio activo cosmético (como también dado el caso como sustancias auxiliar) por lo menos un polímero cosmética o farmacéuticamente aceptable, el cual se diferencie de los copolímeros CP) de acuerdo con la invención. Entre ellos se cuentan muy en general polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros. A los polímeros mencionados previamente se hace aquí completa referencia.
- 10
- Según una forma preferida de operar, los agentes de acuerdo con la invención son agentes limpiadores de la piel.
- Son agentes limpiadores de la piel preferidos los jabones de consistencia líquida a gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones protectores de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas para el lavado, preparados líquidos para el lavado, ducha y baño, como lociones de lavado, baños de ducha y geles, baños de espuma, baños en aceite y preparados de burbujas, espuma, lociones y cremas de afeitarse.
- 15
- Según otra forma preferida de operar, los agentes de acuerdo con la invención son agentes cosméticos para el cuidado y la protección de la piel, agentes para el cuidado de uñas o preparaciones para los cosméticos decorativos.
- 20
- Son agentes cosméticos para la piel adecuados por ejemplo lociones faciales, mascarillas faciales, desodorantes y otras lociones cosméticas. Los agentes para la aplicación en cosméticos decorativos incluyen por ejemplo lápices correctores, colores para teatro, mascarillas y sombras para ojos, lápices labiales, contornos de ojos, delineadores, coloretes, polvos y lápices para las cejas.
- 25
- Además, las composiciones de copolímeros CP) pueden ser empleadas en tiras para la nariz para la limpieza de poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes depiladores, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como en el cuidado de bebés.
- Los agentes para el cuidado de la piel de acuerdo con la invención son en particular cremas para la piel agua en aceite o aceite en agua, cremas para el día y noche, cremas para ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.
- 30
- Los agentes cosméticos y dermatológicos para la piel a base de los copolímeros CP) descritos previamente muestran efectos ventajosos. Los polímeros pueden contribuir, entre otros, a la retención de la humedad y acondicionamiento de la piel y al mejoramiento de la sensación al tacto de la piel. Mediante el uso de los polímeros de acuerdo con la invención puede alcanzarse en determinadas formulaciones un mejoramiento sustancial de la tolerancia de la piel.
- 35
- Los agentes cosméticos y dermatológicos de la piel contienen preferiblemente por lo menos una composición de copolímeros CP) en una proporción de aproximadamente 0,001 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 12 % en peso, referida al peso total del agente.
- 40
- De acuerdo con el campo de aplicación, los agentes de acuerdo con la invención pueden ser aplicados en una forma adecuada para el cuidado de la piel, como por ejemplo como crema, espuma, gel, lápiz, esponjado, leche, atomizado (atomizado por bomba o atomizado por agente propelente) o loción.
- Las preparaciones cosméticas para la piel pueden contener, aparte de las composiciones de copolímeros CP) y soportes adecuados, aún otros principios activos y sustancias auxiliares comunes en los cosméticos para la piel, como se describió antes. Entre ellos se cuentan preferiblemente emulsificantes, conservantes, aceites esenciales, principios activos cosméticos como fitantriol, vitaminas A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, agentes protectores contra la luz, blanqueadores, agentes bronceadores, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, estabilizantes, reguladores del valor de pH, colorantes, sales, espesantes, formadores de gel, aportadores de consistencia, siliconas, agentes humectantes, reengrasantes y otros aditivos comunes.
- 45
- Son componentes grasos y oleosos preferidos de los agentes dermatológicos y cosméticos para la piel, los aceites minerales y sintéticos mencionados previamente, como por ejemplo parafina, aceites de sílicona e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites vegetales y animales, como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por
- 50

ejemplo triglicéridos de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de ceras, como por ejemplo aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y lanolina con grupo acetilo así como mezclas de ellos.

Como se describió anteriormente, en caso de que se debieran ajustar propiedades especiales, pueden mezclarse los polímeros de acuerdo con la invención también con polímeros convencionales.

5 Para el ajuste de determinadas propiedades, como por ejemplo mejoramiento de la sensación al tacto, el comportamiento de esparcimiento, la resistencia al agua y/o la unión de sustancias auxiliares y principios activos, como pigmentos, las preparaciones dermatológicas y cosméticas de la piel pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicio. Por ejemplo son compuestos adecuados de silicio polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, poliétersiloxanos o resinas de silicona.

10 La producción de preparaciones cosméticas o dermatológicas ocurre según métodos comunes, conocidos por los expertos.

Preferiblemente los agentes cosméticos y dermatológicos están presentes en forma de emulsiones, en particular como emulsiones agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W). También es posible elegir otros tipos de formulaciones, por ejemplo hidrodispersiones, geles, aceites, oleogeles, emulsiones múltiples, por ejemplo en forma de emulsiones W/O/W o emulsiones O/W/O, pomadas o bien bases para pomadas anhidras, etc.

15 La producción de emulsiones ocurre según métodos conocidos. Las emulsiones contienen por regla general aparte de por lo menos una composición de copolímeros CP), componentes comunes, como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos y en particular triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y derivados de ellos, aceites naturales o sintéticos o ceras y emulsificantes en presencia de agua. Por ejemplo, en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 2ª edición, 1989, tercera parte, la cual se hace aquí referencia expresa, se describe la elección de aditivos específicos para el tipo de emulsión y la producción de emulsiones adecuadas.

25 Una emulsión adecuada, por ejemplo para una crema para la piel etc., contiene en general una fase acuosa, la cual está emulsificada en una fase oleosa o grasa, por medio de un sistema emulsificante adecuado. Para la preparación de la fase acuosa puede emplearse una composición de copolímeros CP).

30 Son componentes grasos preferidos, que pueden estar presentes en la fase grasa de las emulsiones: aceites de hidrocarburos, como aceite de parafina, aceite de purcelina, perhidroescualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como aceite de almendra dulce, aceite de aguacate, aceite de calófilo, lanolina y derivados de ellos, aceites de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite carité, aceite hoplostetus; aceites minerales cuyo inicio de destilación bajo presión atmosférica está en aproximadamente 250 °C y cuyo punto final de destilación está en 410 °C, como por ejemplo aceite de vaselina; ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados, como alquilmiristatos, por ejemplo i-propil-, butil- o cetilmiristato, hexadecilestearato, etil- o i-propilpalmitato, triglicéridos de ácido octanoico o decanoico y cetilricinoleato.

35 La fase grasa puede contener también aceites de silicona, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero de glicol de silicona, ácidos grasos y alcoholes grasos solubles en otros aceites.

Aparte de las composiciones de copolímeros CP) pueden emplearse también ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, Mg y Al.

40 Además, como emulsión aceite en agua, puede estar presente una emulsión de acuerdo con la invención. Una emulsión así contiene comúnmente una fase oleosa, emulsificantes que estabilizan la fase oleosa en la fase acuosa, y una fase acuosa que comúnmente está presente en forma espesa. Como emulsificantes entran en consideración preferiblemente emulsificantes aceite en agua, como ésteres de poliglicerina, ésteres de sorbitano o glicéridos que forman parcialmente ésteres.

45 Según otra forma preferida de operar, los agentes de acuerdo con la invención son un gel para ducha, una formulación de champú o un preparado de baño.

50 Tales formulaciones contienen por lo menos una composición de copolímeros CP) así como comúnmente surfactantes aniónicos como surfactantes base, y surfactantes anfóteros y/o no iónicos como cosurfactantes. Otros principios activos y/o sustancias auxiliares adecuados son elegidos en general de entre lípidos, aceites esenciales, colorantes, ácidos orgánicos, sustancias conservantes y antioxidantes así como espesantes/formadores de gel, agentes acondicionadores para la piel y agentes humectantes.

Estas formulaciones contienen preferiblemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 8 a 30 % en peso de surfactante, referido al peso total de la formulación.

En los preparados de lavado, ducha y baño pueden emplearse todos los surfactantes aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos usados comúnmente en la higiene corporal.

Son surfactantes adecuados los mencionados previamente.

- 5 Además, las formulaciones de gel para ducha/champú pueden contener espesantes adicionales, como por ejemplo sal de Koch, PEG-55, propilenglicol-oleato, PEG-120-metilglucosadioleato y otros, así como agentes conservantes, otros principios activos y sustancias auxiliares y agua.

Según otra forma preferida de operar, los agentes de acuerdo con la invención son agentes para el tratamiento del cabello.

- 10 Los agentes para el tratamiento del cabello de acuerdo con la invención contienen preferiblemente por lo menos una composición de copolímeros CP) en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total del agente.

- 15 Preferiblemente los agentes para el tratamiento del cabello de acuerdo con la invención están presentes en forma de un fijador en espuma, espumas para el cabello, gel para el cabello, champú, atomizado para el cabello, espuma para el cabello, fluido para las puntas, agentes de igualación para ondas durables o "tratamientos en aceite caliente". De acuerdo con el campo de aplicación, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden ser aplicadas como atomizado (aerosol), espuma (aerosol), gel, atomizado en gel, crema, loción o cera. Al respecto, los atomizados para el cabello incluyen tanto atomizados en aerosol como también atomizados por bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello incluyen tanto espuma en aerosol como también espumas por bomba sin gas propelente. Los atomizados para el cabello y espumas para el cabello incluyen preferiblemente de manera predominante o  
20 exclusivamente componentes solubles en agua o que pueden dispersarse en agua. Si los compuestos empleados en los atomizados para el cabello y espumas para el cabello de acuerdo con la invención pueden dispersarse en agua, que pueden ser aplicados en forma de microdispersiones acuosas con diámetros promedio de partícula comúnmente de 1 a 350 nm, preferiblemente 1 a 250 nm. Al respecto, el contenido de sólidos de estos preparados está comúnmente en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Por regla general, estas microdispersiones  
25 no requieren para su estabilización de estabilizantes o surfactantes.

En una forma preferida de operar, las formulaciones cosméticas para el cabello de acuerdo con la invención contienen

- a) 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso, de por lo menos una composición de copolímeros CP),  
b) 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,  
30 c) 0 a 50 % en peso de por lo menos un gas propelente,  
d) 0 a 5 % en peso de por lo menos un emulsificante,  
e) 0 a 3 % en peso de por lo menos un espesante diferente de a), así como  
f) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, de por lo menos un polímero soluble en agua o que puede dispersarse en agua, diferente de a) a e) y g),  
35 g) 0 a 45 % en peso, preferiblemente 0,05 a 25 % en peso, de otros componentes,  
donde los componentes a) a g) totalizan 100 % en peso.

Se entiende por alcohol todos los alcoholes comunes en los cosméticos, por ejemplo etanol, isopropanol, n-propanol.

- 40 Se entiende por otros componentes los aditivos comunes en los cosméticos como por ejemplo propelentes, antiespumantes, compuestos superficialmente activos, es decir surfactantes, emulsificantes, formadores de espuma y promotores de disolución. Los compuestos superficialmente activos empleados pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o neutros. Además, otros componentes comunes pueden ser por ejemplo agentes conservantes, aceites esenciales, agentes enturbiantes, principios activos, filtros UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de proteína de huevo, ácidos alfa- y beta-hidroxycarboxílicos, estabilizantes, reguladores del valor de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, sales, agentes humectantes, reengrasantes,  
45 formadores de complejos y otros aditivos comunes.

Además se cuentan entre ellos todos los polímeros conocidos en los cosméticos que dan estilo y que acondicionan, que pueden ser empleados en combinación con los polimerizados de acuerdo con la invención, en caso de que se debieran ajustar propiedades muy especiales.

Como polímeros convencionales en los cosméticos para el cabello son adecuados por ejemplo los polímeros catiónicos, aniónicos, neutros, no iónicos y anfóteros mencionados previamente, sobre los cuales se hace aquí referencia.

- 5 Para el ajuste de determinadas propiedades, las preparaciones pueden contener adicionalmente también otras sustancias acondicionadores a base de compuestos de silicio. Por ejemplo son compuestos adecuados de silicio polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona o copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicio con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA).

Las composiciones de copolímeros de acuerdo con la invención son adecuadas en particular como espesantes en preparaciones para dar estilo al cabello, en particular espumas para el cabello y geles para el cabello.

- 10 Como emulsificantes pueden aplicarse todos los emulsificantes usados comúnmente en espumas para el cabello.

Los emulsificantes adecuados pueden ser no iónicos, catiónicos o bien aniónicos o anfóteros.

Una preparación adecuada de acuerdo con la invención para geles que dan estilo puede estar compuesta por ejemplo como sigue:

- a) 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una composición de copolímeros CP),
- 15 b) 0 a 5 % en peso de por lo menos un polímero fijador para el cabello soluble en agua o que puede dispersarse en agua, cosméticamente aceptable diferente de CP),
- c) 80 a 99,85 % en peso de agua y/o alcohol,
- d) 0 a 1 % en peso de un formador de gel diferente de CP),
- e) 0 a 20 % en peso de otros componentes.

- 20 Como formadores de gel adicionales pueden usarse todos los formadores de gel comunes en los cosméticos. Aquí se hace referencia a los espesantes convencionales mencionados previamente.

Las composiciones de copolímeros CP) de acuerdo con la invención son adecuadas también para las formulaciones de champú, que contienen adicionalmente surfactantes comunes.

- 25 Para alcanzar determinados efectos, en las formulaciones para champú pueden usarse agentes acondicionadores comunes, en combinación con las composiciones de copolímeros CP). Entre ellos se cuentan por ejemplo los polímeros catiónicos previamente mencionados con la denominación Polyquaternium según INCI, en particular copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato transformado en cuaternario con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (Polyquaternium- 4 y -10), copolímeros de acrilamida (Polyquaternium-7).
- 30 Además, pueden emplearse hidrolizados de proteína de huevo así como sustancias acondicionadoras, a base de compuestos de silicio, por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona. Otros compuestos adecuados de silicio son copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicio con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA). Además pueden emplearse derivados catiónicos
- 35 de guar como cloruro de guarhidroxipropiltrimonio (INCI).

Así mismo, las composiciones de copolímeros CP) que van a ser empleadas de acuerdo con la invención son adecuadas para el empleo para la modificación de las propiedades reológicas, en preparaciones farmacéuticas de todo tipo.

De allí que otro objetivo de la invención es un agente farmacéutico que contiene

- 40 A) por lo menos una composición de copolímeros CP), como se definió anteriormente,
- B) por lo menos un principio activo farmacéuticamente aceptable y
- C) dado el caso por lo menos otra sustancia auxiliar farmacéuticamente aceptable diferente de A) y B).

- 45 La base de formulación de los agentes farmacéuticos de acuerdo con la invención contiene preferiblemente sustancias auxiliares farmacéuticamente aceptables. Son farmacéuticamente aceptables las sustancias auxiliares en el ámbito de la farmacia, de la tecnología de los alimentos y ámbitos relacionados que pueden ser aplicadas como es bien sabido, en particular las sustancias auxiliares listadas en los libros pertinentes de medicina (por ejemplo

DAB, Ph. Eur., BP, NF) así como otras sustancias auxiliares cuyas propiedades no excluyen una aplicación fisiológica.

5 Pueden ser sustancias auxiliares adecuadas: lubricantes, agentes humectantes, agentes emulsificantes y que permiten la suspensión, agentes conservantes, antioxidantes, sustancias antiirritantes, formadores de quelato, estabilizantes de emulsión, formadores de película, formadores de gel, agentes para enmascarar el olor, resinas, hidocoloides, solventes, promotores de disolución, agentes neutralizantes, aceleradores de permeabilidad, pigmentos, compuestos de amonio cuaternario, agentes reengrasantes y sobreengrasantes sustancias base para pomadas, cremas o aceites, derivados de silicona, estabilizantes, esterilizantes, propelentes, agentes de secado, agentes enturbiantes, espesantes adicionales, ceras, suavizantes, aceite blanco. Una realización al respecto se basa en conocimiento profesional, como se representa por ejemplo en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik y angrenzende Gebiete, 4ª edición, Aulendorf: editorial ECV-Editio-Kantor, 1996.

15 Para la producción de agentes farmacéuticos de acuerdo con la invención pueden mezclarse o diluirse los principios activos con una sustancia auxiliar adecuada (excipiente). Los excipientes pueden ser materiales sólidos, semisólidos o líquidos, los cuales pueden servir como vehículo, soporte o medio para el principio activo. La mezcla de otras sustancias auxiliares ocurre, en caso de desearse, en la manera conocida por los expertos. Al respecto, en particular son soluciones acuosas o bien sea solubilizados, para la aplicación oral o parenteral. Además, los copolímeros que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados también para el uso en formas orales de administración como tabletas, cápsulas, polvos, soluciones. Aquí pueden suministrarse con una elevada biodisponibilidad los medicamentos difícilmente solubles. Para la aplicación parenteral pueden emplearse, aparte de solubilizados, también emulsiones, por ejemplo emulsiones grasas.

20 Las formulaciones farmacéuticas de los tipos mencionados arriba pueden ser obtenidas mediante procesamiento de las composiciones de copolímeros CP) que van a ser empleadas de acuerdo con la invención, con principios activos farmacéuticos según métodos convencionales y usando principios activos conocidos y nuevos.

25 La aplicación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente sustancias auxiliares y/o agentes diluyentes farmacéuticos. Como sustancias auxiliares se enumeran particularmente cosolventes, estabilizantes, conservantes.

30 Los principios activos farmacéuticos empleados son solubles en agua o también sustancias insolubles o bien poco solubles. Según DAB 9 (Deutsches Arzneimittelbuch) la valoración de la solubilidad de principios activos farmacéuticos ocurre como sigue: poco soluble (soluble en 30 a 100 partes de solvente); difícilmente soluble (soluble en 100 a 1000 partes de solvente); prácticamente insoluble (soluble en más de 10 000 partes de solvente). Al respecto, los principios activos pueden venir de todo rango de indicación.

El contenido de copolímero CP) en el agente farmacéutico está, independientemente del principio activo, en el rango de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 30 % en peso, referido al peso total del agente.

35 Para la producción de los agentes farmacéuticos de acuerdo con la invención son adecuados en principio todos los principios activos y pro-medicinas. Entre ellos se cuentan benzodiazepinas, antihipertensivos, vitaminas, citostáticos - en particular taxol, anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, antibióticos, antimicóticos, fungicidas, quimioterapéuticos, urológicos, inhibidores de agregación de trombocitos, sulfonamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunglobulina, suero, terapéuticos para la glándula tiroides, psicofármacos, agentes de Parkinson y otros antihiperquinéticos, oftálmicos, preparados para la neuropatía, reguladores de intercambio de calcio, relajantes musculares, agentes narcóticos, reductores de lípidos, terapéuticos para el hígado, agentes coronarios, cardíacos, inmunoterapéuticos, péptidos reguladores y sus inhibidores, hipnóticos, sedantes, ginecológicos, agentes para la gota, fibrinolíticos, preparados enzimáticos y proteínas de transporte, inhibidores de enzimas, eméticos, agentes promotores de la circulación sanguínea, diuréticos, diagnósticos, corticoides, colinérgicos, terapéuticos para los ductos biliares, antiasmáticos, bronquiolíticos, bloqueadores de receptores beta, antagonistas de calcio, inhibidores de ACE, agentes para la arteriosclerosis, antiflogísticos, anticoagulantes, antihipotónicos, antihipoglucémicos, antihipertónicos, antifibrinolíticos, antiepilépticos, antieméticos, antidotos, antidiabéticos, antiarrítmicos, antianémicos, antialérgicos, anthelmínticos, analgésicos, analépticos, antagonistas de aldosterona, agentes para el adelgazamiento. Son ejemplos de principios activos farmacéuticos adecuados los principios activos mencionados en particular en los párrafos 0105 a 0131 de la US 2003/0157170.

45 Aparte de la aplicación en los cosméticos y en la farmacia, las composiciones de copolímeros CP) que van a ser empleadas de acuerdo con la invención son adecuadas también en el ámbito de los alimentos, para la modificación de las propiedades reológicas. De allí que son objetivo de la invención también preparaciones industriales para alimentos, que contienen al menos una de las composiciones de copolímeros CP) que van a ser empleadas de acuerdo con la invención. En el marco de la presente invención, se entiende por preparaciones para alimentos también suplementos nutricionales como por ejemplo preparaciones que contienen colorantes para alimentos y

alimentos dietéticos. Además, las mencionadas composiciones de copolímeros CP) son adecuadas también para la modificación de las propiedades reológicas para aditivos para forraje para la alimentación animal.

Además las composiciones de copolímeros CP) son adecuadas para la producción de preparaciones acuosas de

5 suplementos nutricionales como vitaminas y provitaminas insolubles en agua como vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol como acetato de tocoferol y vitamina K.

10 Otro objetivo de la invención de la aplicación de una composición de copolímeros CP), como se definió anteriormente, como sustancia auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de recubrimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuestos superficialmente activos, como o en adhesivo(s) así como o en agente(s) de revestimiento para la industria textil, del papel, de impresión y cuero.

La invención es explicada en más detalle mediante los siguientes ejemplos, que no son limitantes.

## Ejemplos

### I. Producción de la composición de sustancias auxiliares H1)

#### I.1 Instrucción general para la producción de compuesto de uretano H1

15 En un matraz de 4 cuellos que estaba equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro, enfriador de reflujo y un dispositivo para el trabajo bajo nitrógeno, se colocaron previamente diol de cadena larga, neopentilglicol, N-  
metildietanolamina y polietilenglicolmonometiléter, es decir los componentes a), b), c) y d) en las cantidades  
20 indicadas en la Tabla 2 y 0,2 % en peso (referido a todos los componentes incluyendo el solvente etiléster de ácido acético) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) en etiléster de ácido acético (contenido de sólidos de la mezcla de reacción aproximadamente 70 %; para aproximadamente 400 g de producto aproximadamente 100 g de etiléster de ácido acético), y se disolvieron bajo calentamiento a una temperatura de 60 a 65 °C y bajo agitación. A continuación, dentro de un periodo de 30 minutos se dosificó hexametilendiisocianato (componente e1) en las cantidades indicadas en la Tabla 2 de modo que la temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 80 °C. Después se agitó adicionalmente la mezcla de reacción por 30 minutos a 75 a 80 °C, hasta que el contenido de NCO de la mezcla de reacción permaneció prácticamente constante. A continuación se añadió 0,2 % en peso, referido a todos los componentes incluyendo el solvente etiléster de ácido acético, DABCO y se dosificó dentro de un periodo de 30 minutos isoforondiisocianato (componente e2) en la cantidad indicada en la Tabla 2 a una temperatura interior por debajo de 85 °C. Se agitó la mezcla de reacción por otras 4 a 8 horas a  $82 \pm 3$  °C, hasta que el contenido de NCO permaneció constante. Después se dejó enfriar la mezcla de reacción y se diluyó con etiléster de ácido acético hasta un contenido de sólidos de 50 %. A continuación se añadió el componente f) de modo que la temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 40 °C. Se agitó por 1 hora a 40 a 50 °C. Se diluyó el producto de reacción nuevamente con etiléster de ácido acético.

Tabla 2:

Componente	Diol a) de cadena larga	Diol a) de cadena corta	c) NMEDA	d) MPEG-OH	e1): HDI	e2): IPDI	f) alargador de cadena o bien la sustancia de detención
H1-1	PTHF 2 mol	NPG 1,5 mol	0,5 mol	Pluriol A500E 1,5 mol	2 mol	3 mol	A Si 2322 0,054 mol
H1-2	PTHF 2 mol	NPG 1,5 mol	0,5 mol	Pluriol A500E 1,5 mol	2 mol	3 mol	Isoforondiamina 0,054 mol
H1-3	VP 9186 1 mol	NPG 1 mol	--	Pluriol A500E 1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol	1,5-Pentandiamina 0,054 mol
H1-4	VP 9186 1 mol	NPG 1 mol	--	Pluriol A500E 1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol	Isoforondiamina 0,054 mol
H1-5	PTHF 2 mol	NPG 2 mol	--	Pluriol A500E 1,5 mol	1 mol	4 mol	Hexametilendiamina 0,25 mol
H1-6	PTHF (0,8 mol) + VP 9186 (0,8 mol)	NPG 0,4 mol	0,25 mol	Pluriol A500E 1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol --
H1-7	T 22/98/99 1,6 mol	NPG 0,4 mol	0,25 mol	Pluriol A1000E 1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol	1,5 mol --
H1-8	T 22/98/99 1 mol	--	--	Pluriol A1000E 1,5 mol	--	2,0 mol	Isoforondiamina 0,25 mol

Componente	Diol a) de cadena larga	Diol a) de cadena corta	c) NMEDA	d) MPEG-OH	e1): HDI	e2): IPDI	f) alargador de cadena o bien la sustancia de detención
H1-9	--	--	--	Pluriol A1000E (0,5 mol) + Pluriol A2000E (0,5 mol)	--	1,05 mol	Kerocom PIBA 1 mol
Componente	Diol a) de cadena larga	Diol a) de cadena corta	c) NMEDA	d) MPEG-OH	e1): HDI	e2): IPDI	f) alargador de cadena o bien la sustancia de detención
H1-10	PTHF 2 mol	NPG 1,7 mol	0,3 mol	Pluriol A1000E 1,5 mol	2,5 mol	2,5 mol	Isoforondiamina 0,25 mol
H1-11	PTHF 2 mol	NPG 1,7 mol	0,3 mol	Pluriol A1000E 1,5 mol	2,5 mol	2,5 mol	Kerocom PIBA 1 mol
H1-12	PTHF 2 mol	NPG 2,0 mol	--	Pluriol A1000E 1,5 mol	2,5 mol	2,5 mol	Isoforondiamina 0,25 mol
H1-13	PTHF 2 mol	NPG 2,0 mol	--	Pluriol A1000E 1,5 mol	2,5 mol	2,5 mol	3-Aminopropilimidazol

PTHF Politetrahidrofurano,  $M_n$  aproximadamente 1000 g/mol  
 VP 9186 Lupraphen® VP 9186 de la BASF SE (Poliesterdiol de ácido adípico y 1,4-butanodiol),  $M_n$  aproximadamente 2000 g/mol

- 5 T 22/98/99 Poliesterdol de ácido isoftálico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol,  $M_n$  aproximadamente 2000 g/mol  
 NPG Neopentilglicol  
 NMEDA N-Metildietanolamina  
 MPEG-OH Polietilenglicolmonometiléter  
 10 Pluriol® A500E Polietilenglicolmonometiléter,  $M_n$  500 g/mol, BASF SE  
 Pluriol® A1000E Polietilenglicolmonometiléter,  $M_n$  aproximadamente 1000 g/mol, BASF SE  
 Pluriol® A2000E Polietilenglicolmonometiléter,  $M_n$  aproximadamente 2000 g/mol, BASF SE  
 HDI Hexametildiisocianato  
 IPDI Isoforondiisocianato  
 A Si 2322 Tegomer® A Si 2322, Goldschmidt, polisiloxano con grupo funcional  $\alpha,\omega$ -amino  
 15 Kerocom® PIBA Poliisobutenamina,  $M_n$  aproximadamente 1000 g/mol, BASF SE

### 1.2 Poliisobutenilalcoholalcoxilatos y Poliisobutenilaminalcoxilatos H1

Método general A:

- 20 Reacción de anhídrido poliisobutenilsuccínico con metilpolietilenglicol o bien polietilenglicol hasta el correspondiente semiestér

- 25 En un matraz de tres cuellos de 4 litros con alimentación de nitrógeno se pesaron 1 mol de PIBSA1000 y poliéter en las cantidades indicadas en la Tabla 3 así como etiléster de ácido acético (aproximadamente 20 % en peso, referido al peso total) y se calentó por 1 hora a 50 °C. A continuación se calentó a 70 a 80 °C. Durante la reacción se separaron parcialmente por destilación los componentes volátiles. Para completarla, hacia el final de la reacción a una temperatura de 80 a 100 °C, se redujo la presión a 20 hPa. Después se enfrió a temperatura ambiente.

Método general B:

Reacción de anhídrido poliisobutenilsuccínico con alcanolamina

- 30 En un matraz de cuatro cuellos se pesó 1 mol de PIBSA1000 en etiléster de ácido acético (30 % en peso, referido a todos los componentes) y después se añadió gota a gota a 30 °C la alcanolamina según la Tabla 3. Se calentó a 40 a 50 °C y se mantuvo la mezcla de reacción por 1 h a esta temperatura. A continuación se calentó a 70 a 80 °C. Durante la reacción se separaron parcialmente por destilación los componentes volátiles. Para completarla, hacia el final de la reacción a una temperatura de 80 a 100 °C se redujo la presión a 20 hPa. El tiempo total de destilación fue de 1 h. Después se enfrió a temperatura ambiente y se añadió etiléster de ácido acético, de modo que el contenido de sólidos de la mezcla de reacción fue de 40 %.

- 35 Método general C:

Reacción de prepolímeros de uretano con poliisobutilenammina

5 En un matraz de 4 cuellos el cual estaba equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro, enfriador de reflujo y un dispositivo para el trabajo bajo nitrógeno, se pesaron el poliéter y dado el caso neopentilglicol en las cantidades indicadas en la Tabla 3, y 0,2 % en peso (referido a todos los componentes incluyendo el solvente etiléster de ácido acético) DABCO en etiléster de ácido acético (contenido de sólidos de la mezcla de reacción aproximadamente 70 %). A continuación se dosificó dentro de un periodo de 30 minutos 1 mol de isoforondiisocianato, de modo que la temperatura de reacción permaneció por debajo de 80 °C. Después se agitó la mezcla de reacción por otras 2 a 4 horas a 75 a 80 °C, hasta que el contenido de NCO de la mezcla permaneció prácticamente constante. Se diluyó la mezcla de reacción con etiléster de ácido acético a un contenido de sólidos de 30 a 50 %. A continuación se añadió 10 1 mol de poliisobutilenammina de modo que la temperatura de reacción estuvo en el rango de 40 a 80 °C. Para completarla, se agitó adicionalmente la reacción por 1 hora a 40 a 80 °C.

Tabla 3

	PIBSA <sub>1000</sub>	PIB <sub>1000</sub> -NH <sub>2</sub>	Poliéter	Alcanolamina	NPG	IPDI	Método
H1-14	1 mol	--	MPEG <sub>1000</sub> 1 mol		--	--	A
H1-15	1 mol	--	MPEG <sub>500</sub> 1 mol		--	--	A
H1-16	1 mol	--	MPEG <sub>350</sub> 1 mol		--	--	A
H1-17	1 mol	--	PEG <sub>200</sub> 2 mol		--	--	A
H1-18	1 mol	--	--	AE-Gly 1 mol	--	--	B
H1-19	1 mol	--	--	DEA 1 mol	--	--	B
H1-20	--	1 mol	MPEG <sub>1000</sub> 1 mol		--	1 mol	C
H1-21	--	1 mol	MPEG <sub>500</sub> 1 mol		--	1 mol	C
H1-22	--	1 mol	MPEG <sub>350</sub> 1 mol		--	1 mol	C
H1-23	--	1 mol	PEG <sub>200</sub> 2 mol		--	1 mol	C*
H1-24	--	1 mol	MPEG <sub>500</sub> 1 mol		1 mol	2 mol	C

\* Variación de la reacción: primero reacción de PIB-Amina con IPDI, a continuación con PEG<sub>200</sub>

15 PIBSA<sub>1000</sub> anhídrido poliisobutenilsuccínico, M<sub>n</sub> aproximadamente 1000 g/mol  
 PIB<sub>1000</sub>-NH<sub>2</sub> poliisobutilenammina, M<sub>n</sub> aproximadamente 1000 g/mol  
 MPEG<sub>300, 500, 1000</sub> metilpolietilenglicol, M<sub>n</sub> 300, 500 o bien 1000 g/mol  
 PEG<sub>200</sub> polietilenglicol, M<sub>n</sub> 200 g/mol  
 AE-GLY 2-(2-aminoetoxi)etanol  
 20 DEA dietanolamina  
 NPG neopentilglicol  
 IPDI isoforondiisocianato

II Síntesis de polímeros que contienen ácido acrílico

Método general

25 (Ejemplo 6 en Tabla 4)

	Carga	Etiléster de ácido acético	204,55 g
	Ciclohexano		180,85 g
	H1-26		11,92 g
	Adición 1	Etiléster de ácido acético	109,80 g
30	Ciclohexano		97,38 g
	Ácido acrílico		592,00 g
	Pentaeritroltrialiléter, 70%		4,24 g
	NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>		17,76 g
	Adición 2	Etiléster de ácido acético	170,91 g
35	Ciclohexano		151,55 g
	Wako® V65		0,12 g

tert.-butilperoctoato, al 98%		1,08 g
Adición 3	Etiléster de ácido acético	446,66 g
Ciclohexano		396,10 g
Wako® V65 azobis(2,4-dimetilvaleronitril), obtenible de Wako Chemicals		

5 Ejecución de reacción:

En un equipo a presión con enfriador de reflujo, termómetro interno y tres dispositivos separados de adición se pesó la carga, se llenó a presión tres veces con 2 bar de nitrógeno y se calentó bajo presión a aproximadamente 70 °C. Se dosificaron la Adición 1 y la Adición 2 a 70 °C, donde la Adición 1 fue dosificada dentro de 3 horas y la Adición 2 dentro de 5 horas. 1 Hora después del inicio de la Adición 1 se dosificó la Adición 3 dentro de un periodo de 3 horas.

10 Después de terminar la Adición 2 se calentó la mezcla de reacción a 75 °C y se dejó que ocurriera postpolimerización por 9 horas. Se filtró el producto obtenido y se secó en un horno de secado.

15 De manera análoga se produjeron las composiciones de copolímeros de los Ejemplos 1 a 5, 10, 11 y 12 en la Tabla 4. De manera análoga se produjeron las composiciones de copolímeros de los Ejemplos 7, 8 y 9, donde en el Ejemplo 7 la Adición 1 contenía adicionalmente la cantidad indicada en la Tabla 4 de vinilpirrolidona, en el Ejemplo 8 contenía adicionalmente la cantidad indicada en la Tabla 4 de metacrilamida y en el Ejemplo 9 contenía adicionalmente la cantidad indicada en la Tabla 4 de vinilpirrolidona y vinilimidazol.

20 Las composiciones de copolímeros obtenidas según los métodos de arriba son listadas en la Tabla 4. Los datos de cantidades en la Tabla 4 están (en tanto no se indique de otro modo) en % en peso, referidos a los monómeros insaturados empleados para la polimerización. Así mismo se listan composiciones de comparación VB1, VB2 y VB3, que fueron producidas de manera análoga.

Tabla 4

Ejemplo	AS	VP	MAM	PETAE	VI	H1)**	H2)*** NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> [%]
VB1	99,5	--	--	0,5	--	--	--
VB2	99,5	--	--	0,5	--	--	3 %
VB3	99,5	--	--	0,5	--	H1-15 2%	--
1	99,5	--	--	0,5	--	H1-15 2%	1 %
2	99,5	--	--	0,5	--	H1-15 2%	2 %
3	99,5	--	--	0,5	--	H1-15 2%	3 %
4	99,5	--	--	0,5	--	H1-15 2%	6 %
5	99,5	--	--	0,5	--	H1-25 2%	3 %
6	99,5	--	--	0,5	--	H1-26 2%	3 %
7	84,5	15	15	0,5	--	H1-26 2%	3 %
8	84,5	--	--	0,5	--	H1-26 2%	3 %
9	84,5	13	--	0,5	2	H1-26 2%	3 %
10	99,5	--	--	0,5	--	H1-11 2%	2 %
11	99,5	--	--	0,5	--	H1-18 2%	2 %
12	99,5	--	--	0,5	--	H1-21 2%	2 %

- 25 AS: ácido acrílico  
 VP: vinilpirrolidona  
 VI: vinilimidazol  
 MAM: metacrilamida  
 PETAE: pentaeritritoltrialiléter  
 H1-15: PIBSA<sub>1000</sub>/ Pluriol A500E  
 H1-25 : Belsil DMC 6031 (Wacker)  
 30 H1-26: ABIL Soft AF 100 (Evonik)  
 \*\*) dato en %: referido a 100 % de monómeros (incluyendo entrelazador)  
 \*\*\*) dato en %: uso de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> referido a ácido acrílico

En la Tabla 5 se listan datos de propiedades de productos de las composiciones de copolímeros de acuerdo con la invención, así como de las composiciones de copolímeros de comparación VB1, VB2 y VB3. Se basó en una escala de 1 a 5.

Tabla 5:

Ejemplo	Nota de velocidad*) re-dispersa	Estabilidad/observación *)
VB1	5	0 / masa insoluble
VB2	4	+++ / Alta viscosidad
VB3	2	0 / deposición inmediata
1	2+	+/-; deposición después de aproximadamente 20 min
2	2	++; justamente estable, ligera deposición después de 24 h
3	2-	+++; estable después de 24 h, baja viscosidad
4	3	+++; alta viscosidad, estable después de 24 h
5	3-4	+++; estable después de 24 h, viscosidad baja
6	3	+++; estable después de 24 h, viscosidad baja
7	3	+++; estable después de 24 h, viscosidad baja
8	3	+++; estable después de 24 h, viscosidad baja
9	3	+++; estable después de 24 h, viscosidad baja

\*) Producción de una dispersión acuosa madre de polímero al 1%

5

Valoración de velocidad re-dispersa	Valoración de la estabilidad/observaciones
Nota 1: 0 - 5 min	0 = no estable, mucha proporción insoluble
Nota 2: 5 - 20 min	+/- estable, pero inmediatamente después de la colocación
Nota 3: 20 - 60 min	+ estable aproximadamente 1 h
Nota 4: > 60 min	++ estable aproximadamente 24 h
Nota 5: insoluble	+++ estable por más de 24 h

## II. Ejemplos industriales de aplicación

### Ejemplo de aplicación 1: gel para el cabello con PVP K90

Fase 1:

- 10 Polímero del Ejemplo Nr. 1 (dispersión acuosa al 1 %) aditivo (perfume, sustancia que absorbe UV, silicona). 50,00 g

Fase 2:

Luviskol® K90-F (BASF SE) 3 g

Agua 47 g

Producción:

- 15 Se pesaron separadamente las Fases 1 y 2 y se homogeneizó. Después se incorporó lentamente agitando la Fase 2 en la Fase 1. Se ajustó el pH de la mezcla a un valor de 7 con trietanolamina. Se formó un gel estable, claro.

Se repitió el ejemplo con los copolimerizados de los Ejemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o bien 12. Se formó un gel estable, claro.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la producción de una composición de copolímeros CP) mediante copolimerización por radicales libres de una composición de monómeros, que contiene

a) 70 a 100 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de ácido acrílico,

5 b) 0 a 30 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto no iónico hidrofílico diferente de a), con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,

10 c) 0 a 1 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula, según el método de polimerización por precipitación en presencia de una composición de material auxiliar H), que contiene

H1) por lo menos un compuesto con estructura de bloque que incluye por lo menos un grupo hidrófobo y por lo menos un grupo hidrofílico, donde el compuesto con estructura de bloque H1) es elegido de entre

- poliisobutenilalcoholalcoxilatos,

15 - poliisobutenilaminalcoxilatos,

- productos de reacción de por lo menos un poliisobuteno con al menos un grupo ácido carboxílico o un derivado de él y por lo menos un óxido de polialquileño con un grupo terminal reactivo hacia los grupos anhídrido,

- compuestos de silicio que exhiben por lo menos un grupo poliéter,

20 - productos de reacción de por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, y por lo menos un poliisocianato,

y

25 H2) por lo menos un compuesto básico diferente de H1), donde el componente H2) es elegido de entre  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, aminoalcoholes, heterociclos que contienen nitrógeno y mezclas de ellos.

2. Método según la reivindicación 1, donde la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) contiene

a) 70 a 99,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de ácido acrílico,

30 b) 0 a 29,99 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto no iónico hidrofílico diferente de a) con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres,

c) 0,01 a 1 % en peso, referido al peso total del monómero empleado para la polimerización, de por lo menos un compuesto que entrelaza que puede polimerizar por radicales libres, el cual contiene por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula.

35 3. Método según la reivindicación 1, donde la producción de los compuestos H1) con grupos poliisobutenilo, comienza a partir de poliisobutenos, que son elegidos de entre:

- poliisobutenos con alta reactividad,

- poliisobutenos con al menos un grupo terminal que contiene nitrógeno,

- poliisobutenilalcoholes,

40 - poliisobutenilaldehídos,

- poliisobutenos con al menos un grupo terminal ácido carboxílico o un derivado de él,

- mezclas de dos o más de los compuestos previamente mencionados.

4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el material auxiliar H1) incluye un producto de reacción de PIBSA y un monometiléter de óxido de polietileno o consiste en un producto de reacción de PIBSA y un monometiléter de óxido de polietileno.
- 5 5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto con estructura de bloque H1) es elegido de entre compuestos de uretano, que tienen incorporado
- p1) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrófobo y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato,
- p2) por lo menos un compuesto que incluye al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo reactivo hacia grupos isocianato, y
- 10 p3) por lo menos un poliisocianato
6. Método según la reivindicación 5, donde los compuestos de uretano H1) tienen incorporado adicionalmente por lo menos un compuesto p4), que es elegido de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contiene dos grupos reactivos hacia grupos isocianato por molécula, elegido preferiblemente de entre dioles, diaminas, aminoalcoholes y mezclas de ellos.
- 15 7. Método según una de las reivindicaciones 5 o 6, donde los compuestos de uretano H1) tienen incorporado adicionalmente por lo menos un compuesto p5) que es elegido de entre compuestos con un peso molecular en el rango de 56 a 280 g/mol, que contienen sólo un grupo reactivo hacia grupos isocianato por molécula.
8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el componente H2) incluye hidrogenocarbonato de amonio o consiste en hidrogenocarbonato de amonio.
- 20 9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la mezcla de reacción empleada para la producción de la composición de copolímeros CP), en el curso total de la copolimerización exhibe un contenido de agua de máximo 5 % en peso, preferiblemente máximo 3 % en peso, en particular máximo 2 % en peso.
10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) contiene adicionalmente por lo menos un compuesto d) con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula.
- 25 11. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) contiene adicionalmente por lo menos un compuesto e) diferente de ácido acrílico, con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que puede polimerizar por radicales libres y por lo menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula.
- 30 12. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde la composición de monómero empleada para la producción de la composición de copolímeros CP) contiene adicionalmente por lo menos un compuesto f) que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con mono- y di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)aminas, N,N-dialilaminas, sus sales de adición ácida y productos de transformación en cuaternarias, N,N-dialil-N-alquilaminas, sus sales de adición ácida y productos de transformación en cuaternarias, uretan(met)acrilatos con grupos óxido de alquileno, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alquilviniléteres C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, compuestos vinilaromáticos, compuestos halogenados de vinilo, compuestos halogenados de vinilideno, monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.
- 35 13. Composición de copolímeros CP), obtenible mediante un método como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Agente cosmético que contiene
- A) por lo menos una composición de copolímeros CP), obtenible mediante un método como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12,
- 45 B) por lo menos un principio activo cosméticamente aceptable y
- C) dado el caso por lo menos otro material auxiliar cosméticamente aceptable diferente de CP) y B).
15. Agente farmacéutico que contiene

A) por lo menos una composición de copolímeros, obtenible mediante un método como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12,

B) por lo menos un principio activo farmacéuticamente aceptable y

C) dado el caso por lo menos otro material auxiliar farmacéuticamente aceptable diferente de A) y B).

- 5 16. Uso de una composición de copolímeros CP), obtenible mediante un método como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12, en el campo de los alimentos para la modificación de las propiedades reológicas, como agente auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de recubrimiento para formas medicinales sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuesto superficialmente activo, como o en adhesivo(s) y como o en agente(s) de recubrimiento para la industria textil, de papel, de impresión y de cuero.