

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 814**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2011** **E 11770807 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2630176**

54 Título: **Espesante de poliuretano**

30 Prioridad:

22.10.2010 EP 10188535

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

16.09.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

TÜRK, HOLGER y
WENDEL, VOLKER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 545 814 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

Espesante de poliuretano

- La presente invención se refiere a un método para la producción de poliuretanos, que contienen por lo menos tres segmentos hidrofílicos, por lo menos cuatro segmentos hidrófobos, dado el caso segmentos de alofanato y/o segmentos de isocianurato y que son producidos en presencia de carboxilatos de metales alcalino(térreos).
- Además, la presente invención se refiere a los poliuretanos en sí mismos que pueden ser obtenidos de este modo, su uso como espesante para preparaciones acuosas así como preparaciones que contienen tales poliuretanos.
- Desde hace mucho tiempo se emplean poliuretanos en numerosos ámbitos de aplicación para diferentes propósitos. De modo correspondiente a la elección de los materiales de partida y las relaciones estequiométricas de los materiales de partida, se obtienen poliuretanos con muy diferentes propiedades físicas-químicas.
- Los agentes espesantes son utilizados en gran extensión para el aumento de la viscosidad en preparaciones acuosas, por ejemplo en los campos cosmético, de alimentación humana y animal, farmacia y para agentes de lavado, colorantes y lacas. Entre otros, los poliuretanos son conocidos también como agentes espesantes.
- Por ejemplo, las soluciones o dispersiones de poliuretano en fases acuosas que pueden ser diluidas con agua o son predominantemente acuosas, son denominadas por los expertos como espesantes HEUR ("copolímeros de uretano y óxido de etileno modificados por vía hidrófoba"), y se usan ya desde hace mucho tiempo en los más diversos campos de aplicación, por ejemplo para espesar colorantes en dispersión a base de agua.
- Como principio de acción para el efecto espesante de los espesantes HEUR en el ejemplo previamente mencionado, se asume que los segmentos de polietilenglicol aseguran la compatibilidad con agua y los segmentos hidrófobos por una asociación mutua así como con partículas dispersas de agente ligante del colorantes en dispersión que se va a espesar, en éste construyen un compuesto molecular tridimensional que da viscosidad.
- También se usan espesantes en el ámbito de las preparaciones cosméticas. De los espesantes para preparaciones cosméticas se espera un sobresaliente efecto espesante también en preparaciones con un fuerte contenido de sal. Además, tales espesantes deberían generar preparaciones cosméticas con buena textura y agradable sensación de la piel. Debería aportarse la compatibilidad frente a otras numerosas sustancias auxiliares, en particular a sales y surfactantes y también la capacidad de los espesantes para ser incorporados en sí mismos así como de las otras sustancias auxiliares.
- Además, las preparaciones espesas tienen también que, en almacenamiento por largo tiempo o cambios de temperatura y pH, exhibir una reología y calidad física y química, esencialmente constantes. Finalmente, estos espesantes deberían ser aún económicos y producirse sin una carga ambiental apreciable.
- US 4079028 y US 4155892 manifiestan, entre otros, espesantes de poliuretano lineal. La producción de los poliuretanos allí mencionados es catalizada por el catalizador dilaurato de dibutilestaño (DBTL), común en la química de los poliuretanos.
- EP 1584331 y EP 1013264 describen espesantes de poliuretano para preparaciones cosméticas. Estos son producidos en un método de una etapa por reacción en ausencia de solvente, de polioli, poliisocianato y alcohol graso, el cual en caso de desearse puede tener un grupo etoxilo, y sin uso de un catalizador.
- WO 2006/002813 describe espesantes de poliuretano para diferentes aplicaciones en medios acuosos. Estos espesantes son producidos a partir de polioles hidrofílicos con por lo menos dos grupos hidroxilo, uno o más compuestos hidrófobos, por ejemplo alcoholes de cadena larga, e isocianatos que tienen por lo menos dos grupos funcionales. Al respecto, se emplea un exceso de grupos NCO. Como catalizador se usa 1,8-diazabicyclo-[5-4-0]undec-7-eno (DABCO).
- WO 02/88212 describe poliuretanos a partir de alcoholes de cadena larga que tienen grupos etoxilo y oligómeros de diisocianatos cíclicos, por ejemplo isocianuratos, como materiales de partida. Los poliuretanos descritos son producidos sin uso de catalizador.
- EP 725097 describe espesantes de poliuretano, en cuya producción reaccionan poliéteres, generados por introducción de grupo alcoxilo de alcoholes o alquifenoles, con poliisocianatos mediante catálisis por DBTL, diazabicyclooctano, o dioctoato de estaño, donde la relación de equivalentes de NCO a OH está en el rango de 0,9:1 a 1,2:1. Estos espesantes son sugeridos para el uso en el rango de bajas fuerzas de corte, por ejemplo para el comportamiento de colorantes en dispersión acuosa.

EP 1241198, EP 1241199 EP 0 639 595 y EP 1241200 describen la producción de espesantes de poliuretano con catálisis por BTL y uso de polieterpolioles o bien polieterpolioles que tienen grupos uretano con más de 2 grupos funcionales (por ejemplo azúcar con grupos etoxilo, glicerina, etc.).

5 EP 761780 y EP 1111014 describen espesantes de poliuretano constituidos por polietilenglicol, diisocianato y grupos alquilo ramificados, preferiblemente de cadena larga, como componente hidrófobo. La producción ocurre en el fundido sin uso de un catalizador.

WO 2009/135856 y WO 2009/135857 describen poliuretanos que pueden dispersarse en agua, con una columna vertebral esencialmente lineal, constituida por segmentos hidrofílicos e hidrófobos alternantes, y sus usos. La formación de poliuretano es catalizada por compuestos de titanio o zinc.

10 Un objetivo de la presente invención fue poner a disposición nuevos espesantes para preparaciones que contienen agua, en particular preparaciones cosméticas. Los nuevos espesantes deberían exhibir un efecto espesante tan bueno como fuera posible. Además, al menos no debería reducirse el efecto espesante de los nuevos espesantes, por la presencia de sales en las preparaciones acuosas.

15 Otro propósito fue la preparación de espesantes de poliuretano con las propiedades descritas, que adicionalmente fueran libres de estaño, puesto que esto es deseado para aplicaciones cosméticas.

Los objetivos precedentes fueron logrados mediante un método para la producción de poliuretanos que incluyen

I) por lo menos dos segmentos hidrofílicos S,

II) por lo menos un segmento hidrofílico P diferente de S,

III) por lo menos dos segmentos hidrófobos terminales T,

20 IV) por lo menos dos segmentos hidrófobos D diferentes de T,

donde

a) a cada segmento T sigue inmediatamente un segmento S,

b) a cada segmento S sobre por lo menos un lado, sigue por lo menos un segmento D,

c) a cada segmento P siguen por lo menos dos segmentos D,

25 caracterizado porque,

la producción ocurre en presencia de por lo menos una sal de ácido carboxílico de un metal elegido de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y sus mezclas.

30 Los poliuretanos que pueden ser obtenidos mediante el método de acuerdo con la invención son mezclas que contienen, por lo menos parcialmente, las estructuras de poliuretano descritas. Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención preferiblemente pueden dispersarse en agua. De acuerdo con la invención, esto incluye que ellos también se dejen emulsionar en agua o sean total o parcialmente solubles en agua.

35 Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención (denominados a continuación también como "poliuretanos de acuerdo con la invención") son preferiblemente al menos parcialmente ramificados. "Al menos parcialmente ramificados" significa que al menos una parte de la molécula de polímero no es lineal, sino que exhibe posiciones con ramificación.

Tales ramificaciones pueden estar presentes tanto en los segmentos hidrófobos como también en los hidrofílicos.

En una forma de ejecución de la invención, al menos una parte de los segmentos hidrófobos terminales T es ramificada.

40 En una forma de ejecución de la invención, al menos una parte de los segmentos hidrófobos D es ramificada.

45 Una ventaja de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención es que mediante el uso de carboxilatos alcalino(térreos) pueden generarse in-situ ramificaciones de los poliisocianatos, en forma de estructuras de isocianurato o alofanato y con ello no tiene que acudir a poliisocianatos con estructuras ya prefabricadas de isocianurato o alofanato, como compuestos de partida. Por un lado, los materiales de partida son favorables en términos de precio y por el otro, mediante la cantidad del catalizador, puede ajustarse a la medida deseada la

cantidad deseada de tales posiciones de ramificación. Además, el método de acuerdo con la invención conduce con menor rapidez a estructuras entrelazadas, comparado con el uso de estructuras prefabricadas de isocianurato o alofanato.

- 5 La columna vertebral de los poliuretanos de acuerdo con la invención está construida de segmentos hidrófobos e hidrofílicos alternantes, donde los segmentos hidrófobos e hidrofílicos se intercambian concretamente en el orden, pero en su tamaño, longitud y naturaleza pueden ser diferentes. En los poliuretanos de acuerdo con la invención, a un segmento hidrofílico sigue preferiblemente en ambos lados un segmento hidrófobo. Estos segmentos hidrófobos pueden ser, independientemente uno de otro, iguales o diferentes. Cada segmento puede ser de cadena corta o un radical oligomérico o un radical polimérico. Actualmente se entiende por "sigue a un segmento" que la conexión
- 10 ocurre inmediatamente, es decir que los dos segmentos implicados en la molécula de polímero, son directamente adyacentes.

Segmentos hidrofílicos

Al respecto, hidrofílicos denomina aquellos segmentos que muestran una pronunciada interacción con agua. En general, los segmentos hidrofílicos consisten en radicales de sustancias que en sí mismas son hidrofílicas.

- 15 Son por ejemplo grupos hidrofílicos típicos conocidos por los expertos, radicales poliéter no iónicos. Los radicales poliéter pueden ser homo-radicales óxido de alquileo o contener mezclas de diferentes radicales óxido de alquileo. Estos diferentes radicales óxido de alquileo puede estar presentes distribuidos de manera aleatoria en los radicales poliéter o estar presentes en forma de bloque. Son radicales poliéter preferidos los homo-radicales de óxido de etileno. A continuación óxido de etileno se denomina también como EO, óxido de propileno también como PO.
- 20 Según otra forma de ejecución, los radicales poliéter contienen mezclas de radicales EO y radicales PO. Estos pueden estar presentes distribuidos de manera aleatoria o estar presentes en forma de bloque en los radicales poliéter. En una forma preferida de ejecución, los radicales EO y PO están presentes en forma de bloque.

- A una forma de ejecución particularmente preferida pertenecen radicales poliéter, que exhiben por lo menos 50 % en peso de radicales óxido de etileno, por ejemplo radicales poliéter que exhiben más de 50 % en peso de radicales
- 25 óxido de etileno y como otros radicales óxido de alquileo, exhiben radicales óxido de propileno. De modo muy particularmente preferido, los radicales poliéter consisten en radicales óxido de etileno.

La característica hidrofílica de un material puede ser determinada por ejemplo mediante una medición de turbidez de una solución acuosa.

- 30 Los segmentos hidrofílicos preferidos son solubles en agua. Para los propósitos de esta invención, una sustancia es denominada como soluble en una fase líquida, cuando por lo menos 1 g, preferiblemente por lo menos 10 g de la sustancia son solubles en 1 litro de la fase líquida a 20°C y 1 bar de presión, con solución clara para el ojo humano, es decir sin turbidez visible. Con ello, son solubles en agua las sustancias que son solubles en 1 litro de agua, preferiblemente en agua totalmente desmineralizada, en una cantidad de por lo menos 1 g, preferiblemente por lo menos 10 g a 20°C y 1 bar de presión, con solución clara para el ojo humano, es decir sin turbidez visible.

- 35 Segmentos hidrófobos

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano, que contienen al menos dos segmentos hidrófobos terminales T y al menos dos segmentos hidrófobos D.

Sin embargo, dependiendo de la forma de conducción de la reacción, se obtienen también moléculas de poliuretano que contienen dos segmentos hidrófobos T y sólo un segmento hidrófobo D.

- 40 En general, los segmentos hidrófobos consisten en radicales de sustancias que no son miscibles en agua o lo son sólo pobremente y preferiblemente al mismo tiempo son lipófilas, es decir son bien solubles en solventes apolares como por ejemplo grasas y aceites

Son segmentos hidrófobos T típicos por ejemplo radicales hidrocarburo, en particular radicales hidrocarburo de cadena larga.

- 45 En una forma de ejecución de la invención, los radicales hidrocarburo son no ramificados. En otra forma de ejecución de la invención, los radicales hidrocarburo son ramificados.

En otra forma de ejecución de la invención, los poliuretanos de acuerdo con la invención contienen tanto radicales hidrocarburo ramificados como también no ramificados.

Alcoholes alifáticos de cadena larga, alcoholes aromáticos así como diisocianatos alifáticos son ejemplos de sustancias hidrófobas, cuyos radicales pueden estar presentes en los segmentos hidrófobos de los poliuretanos de acuerdo con la invención.

- 5 Los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contienen por lo menos dos segmentos hidrófobos terminales (T) los cuales, independientemente uno de otro, pueden ser iguales o diferentes.

En una forma preferida de ejecución, al menos una parte de los poliuretanos de acuerdo con la invención contiene más de dos segmentos hidrófobos terminales (T).

Los segmentos hidrófobos terminales T pueden ser ramificados o no ramificados. Preferiblemente por lo menos uno de los dos segmentos hidrófobos terminales T es ramificado.

- 10 Preferiblemente los segmentos hidrófobos terminales T contienen al menos un radical alquilo. Preferiblemente este radical alquilo incluye 4 a 30 átomos de carbono, de modo particular 8 a 30 y preferido de modo muy particular 12 a 30 átomos de carbono.

- 15 Preferiblemente la longitud de cadena de la cadena principal de los radicales alquilo, que están presentes en los segmentos T, está en el rango de 4 a 30 átomos de carbono. Estos son por ejemplo radicales alquilo de alcanos lineales o ramificados como por ejemplo butano, isobutano, pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, isotridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, icosano, henicosano, docosano, tricosano, isotricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, 2-octildodecano, 2-dodecilhexadecano, 2-tetradeciloctadecano, isooctadecano ramificado con monometilo.

- 20 Así mismo los segmentos hidrófobos T pueden incluir también radicales de cicloalcanos y -alquenos como se describen por ejemplo en EP 761780 A2, p. 4, filas 56-58, radicales de alquenos como por ejemplo se describen en EP 761780 A2, p. 4, filas 51-52, o radicales alquilarilo como por ejemplo se describe en EP 761780 A2, p. 4, filas 53-55.

- 25 De modo particularmente preferido, los segmentos T contienen los radicales alquilo previamente descritos con 8 a 30 átomos de carbono, preferido de modo muy particular con 12 a 30 átomos de carbono.

Los segmentos T consiste en o contienen preferiblemente los radicales alifáticos previamente descritos, sin embargo también pueden consistir en o contener los radicales aromáticos previamente descritos.

Preferiblemente por lo menos un segmento T es un radical alquilo ramificado.

- 30 En una forma preferida de ejecución, las cadenas laterales de los radicales alquilo ramificados exhiben una longitud de cadena de máximo 6, preferiblemente de máximo 4 átomos de carbono.

- 35 En una forma de ejecución, las ramificaciones son claramente más cortas que la cadena principal. En una forma de ejecución, cada ramificación de los segmentos T de los poliuretanos de acuerdo con la invención, tiene una longitud de cadena que corresponde máximo a la mitad de la longitud de cadena de la cadena principal de estos segmentos T. En una forma preferida de ejecución los radicales alquilo ramificados son radicales iso- y/o neoalquilo. En una forma preferida de ejecución, como radicales alquilo ramificados se usan radicales de iso-alcanos. Particularmente preferido es un radical alquilo C₁₃, en particular un radical iso alquilo-C₁₃.

En otra forma de ejecución, los segmentos T incluyen radicales alquilo ramificados, cuyas cadenas laterales exhiben una longitud de cadena de por lo menos 4, preferiblemente de por lo menos 6 átomos de carbono.

- 40 La introducción de los segmentos T en los poliuretanos de acuerdo con la invención puede ocurrir de diferentes maneras.

En una forma preferida de ejecución, los segmentos T son incorporados en los poliuretanos simultánea y conjuntamente con los segmentos hidrofílicos S, mediante el uso de alcoholes que tienen grupos alcóxido.

Son alcoholes adecuados por ejemplo los que tienen grupo alcóxido

- 45 - alcoholes lineales de fuentes naturales o de la reacción de construcción de Ziegler de etileno en presencia de catalizadores de aluminio-alquilo. Son ejemplos de alcoholes adecuados, alcoholes C₆-C₃₀, en particular alcoholes C₁₂-C₃₀. Como alcoholes particularmente preferidos se mencionan aquí: n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, n-eicosanol, n-docosanol, n-tetracosanol, n-hexacosanol, n-octacosanol, y/o n-triacontanol, así como mezclas de los alcoholes previamente mencionados, por ejemplo tipos NAFOL® como NAFOL® 22+ (Sasol).

- Oxoalcoholes como por ejemplo isoheptanol, isooctanol, isononanol, isodecanol, isoundecanol, isotridecanol (por ejemplo tipos Exxal® 7, 8, 9, 10, 11, 13).

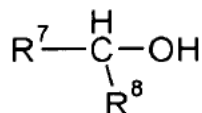
5 - Alcoholes que están ramificados en la posición 2; aquí se trata de los alcoholes Guerbet conocidos por los expertos, que están disponibles por formación de dímeros de alcoholes primarios por la denominada reacción de Guerbet. Como alcoholes particularmente preferidos se mencionan aquí: Isofol®12 (Sasol), Rilanit®G16 (Cognis).

- Alcoholes, que pueden ser obtenidos por introducción Friedel-Crafts de grupos alquilo con olefinas transformadas en oligómeros y que contienen entonces, aparte de un radical hidrocarburo saturado, un anillo aromático. Como alcoholes particularmente preferidos se mencionan aquí: i-octilfenol e i-nonilfenol.

- Alcoholes de la fórmula general (4) de la EP 761780 A2, p.4



o Alcoholes de la fórmula general (5) de la EP 761780 A2, p.4



donde

15 - R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ tienen independientemente uno de otro, los significados descritos en EP 761780 A2, p. 4, filas 45 a 58; preferiblemente R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ son independientemente uno de otro, radicales alquilo con al menos 4 átomos de carbono y el número total de átomos de carbono de los alcoholes es de máximo 30,

- R⁶ es un radical alquileo como por ejemplo -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-;

Por ejemplo, como alcohol adecuado se menciona aquí 2-decil-1-tetradecanol.

20 En una forma de ejecución, se emplean mezclas de alcoholes grasos C₁₆-C₁₈ con grupos etoxilo, para introducir segmentos T en los poliuretanos.

En otra forma de ejecución se emplean oxoalcoholes iso-C₁₃ con grupos etoxilo o mezclas de ellos, para introducir segmentos T en los poliuretanos.

En otra forma de ejecución se usan mezclas que incluyen alcoholes grasos C₁₆-C₁₈ que tienen grupos etoxilo y oxoalcoholes iso-C₁₃ que tienen grupos etoxilo, para introducir segmentos T en los poliuretanos.

25 En otra forma de ejecución se usan los alcoholes previamente descritos de la fórmula general (4) o (5) de la EP 761780 A2, p. 4, en su forma que tiene grupos etoxilo, para introducir segmentos T en los poliuretanos.

Evidentemente pueden introducirse también adicionalmente otros segmentos T en los poliuretanos.

Evidentemente pueden incorporarse los segmentos hidrófobos T también mediante cualesquier mezcla de los alcoholes que tienen grupos etoxilo previamente descritos, en los poliuretanos.

30 Naturalmente mediante el método de acuerdo con la invención, como es común en las reacciones de polimerización, se obtienen mezclas de diferentes polímeros, presentes por consiguiente mezclas de diferentes poliuretanos. El concepto "poliuretano" aquí empleado puede denominar tanto cada molécula individual de poliuretano como también la totalidad de las moléculas de poliuretano que pueden ser obtenidas mediante el método de acuerdo con la invención.

35 Los poliuretanos que pueden ser obtenidos mediante el método de producción de acuerdo con la invención son preferiblemente mezclas, que contienen las estructuras descritas de poliuretano.

40 Así, está de acuerdo con la invención también la producción de mezclas de poliuretanos, cuyos segmentos hidrófobos terminales T son radicales alquilo ramificados y/o no ramificados. También está de acuerdo con la invención la producción de mezclas que contienen poliuretanos, que contienen tanto segmentos hidrófobos terminales T ramificados como también no ramificados.

Preferiblemente al menos una parte de las moléculas de poliuretano que pueden ser obtenidas según el método de acuerdo con la invención, contiene segmentos de alofanato. Por consiguiente es objetivo de la invención también un método de acuerdo con la invención, donde al menos una parte de los poliuretanos obtenidos contiene segmentos de alofanato.

- 5 Preferiblemente al menos una parte de las moléculas de poliuretano que pueden ser obtenidas según el método de acuerdo con la invención, contiene segmentos de isocianurato.

Por consiguiente es objetivo de la invención también un método de acuerdo con la invención, donde al menos una parte de los poliuretanos contiene segmentos de isocianurato.

Segmentos hidrofílicos S

- 10 En los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención, a los segmentos hidrófobos terminales T siguen segmentos hidrofílicos S.

En los poliuretanos los segmentos S pueden ser, independientemente uno de otro, iguales o diferentes, lineales o ramificados.

En una forma de ejecución, los segmentos hidrofílicos S son de diferente longitud y lineales.

- 15 Los segmentos S contienen preferiblemente radicales óxido de alquileo. Preferiblemente el número está en el rango de 2 a 150 radicales óxido de alquileo, particularmente preferido en el rango de 5 a 100 radicales óxido de alquileo y preferido de modo muy particular en el rango de 10 a 100 radicales óxido de alquileo.

- 20 Los segmentos hidrofílicos S incluyen o consisten preferiblemente en radicales óxido de etileno. Los segmentos hidrofílicos S contienen en una forma preferida de ejecución radicales óxido de etileno (unidades de EO), cuyo número está en el rango de 2 a 150 unidades de EO, particularmente preferido en el rango de 5 a 100 unidades de EO y preferido de modo muy particular en el rango de 10 a 100 unidades de EO.

En una forma preferida de ejecución, los segmentos S consisten en 5 a 30, preferiblemente 10 a 25 unidades de EO.

En otra forma preferida de ejecución, los segmentos S consisten en 30 a 100, preferiblemente 40 a 100 unidades de EO.

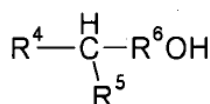
- 25 El número de las unidades de EO por molécula de alcoholes que tienen grupos etoxilo, es denominado también como grado de introducción de grupos etoxilo.

Los alcoholes que tienen grupos etoxilo empleados preferiblemente en el método de acuerdo con la invención, contienen un grado de introducción de grupos etoxilo, que está en el rango de 2 a 150 radicales óxido de etileno, preferiblemente en el rango de 5 a 100 radicales óxido de etileno y más preferiblemente en el rango de 10 a 100 radicales óxido de etileno.

- 30 En una forma particularmente preferida de ejecución, los alcoholes que tienen grupos etoxilo empleados tienen un grado de introducción de grupos etoxilo en el rango de 10 a 25 radicales óxido de etileno.

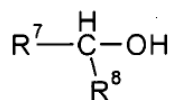
- 35 En una forma de ejecución, se emplea como por lo menos uno de los alcoholes usados un compuesto ramificado, no iónico de la fórmula estructural $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, donde R representa un radical alquilo C_{13} , preferiblemente un radical alquilo iso- C_{13} , y con $x = 3, 5, 6, 6.5, 7, 8, 10, 12, 15$ o 20, preferiblemente $x = 10$. Comercialmente puede obtenerse un alcohol tal, ramificado con alquilo, que tiene grupos etoxilo, por ejemplo como Lutensol®TO10.

En una forma de operar, se emplean como por lo menos uno de los alcoholes usados, un alcohol de la fórmula general (4) de la EP 761780 A2, p. 4



40

o un alcohol de la fórmula general (5) de la EP 761780 A2, p. 4



donde

- R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ tienen, independientemente uno de otro, el significado descrito en EP 761780 A2, p. 4, filas 45 a 58; preferiblemente R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ son, independientemente uno de otro, radicales alquilo con al menos 4 átomos de carbono y el número total de átomos de carbono de los alcoholes es de máximo 30,

- R⁶ es un radical alquileo como por ejemplo -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-;

Por ejemplo, como alcohol adecuado se menciona aquí 2-decil-1-tetradecanol.

En una forma de ejecución de la invención se usan mezclas de alcoholes de cadena larga, lineales que tienen grupos etoxilo y ramificados que tienen grupos etoxilo, en particular mezclas de los tipos mencionados anteriormente.

En una forma de ejecución de la invención, los segmentos hidrofílicos S incluyen mezclas de unidades de EO y PO.

Así mismo, los segmentos S pueden contener radicales óxido de alquileo de cadena larga, con la condición de que los segmentos S tienen que ser en total hidrofílicos. La característica es hidrofílicos puede ser controlada por ejemplo sobre la fracción de unidades de EO en los segmentos S.

Segmentos hidrófobos D

A todo segmento hidrofílico S sigue por lo menos un segmento hidrófobo D. Al respecto, un segmento S puede estar presente también en el interior de la molécula de los poliuretanos de acuerdo con la invención. En este caso, este segmento S no está unido como un segmento S periférico con un segmento D y un segmento T, sino que está unido a por lo menos dos lados con segmentos D. Preferiblemente el segmento S en el interior de las moléculas está unido a ambos lados con cada segmento D.

Para todos los segmentos S periféricos aplica que ellos están unidos directamente a un segmento terminal T. Si un segmento S debiera estar ramificado en baja medida, entonces podría estar unido directamente a dos o más posiciones con segmentos hidrófobos D. Preferiblemente, a cada segmento hidrofílico S sigue en por lo menos un lado, un segmento hidrófobo D.

En una forma particularmente preferida de ejecución, todos los segmentos S son no ramificados y periféricos y están unidos a un segmento T a un lado y un segmento D al otro lado.

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano que contienen por lo menos dos segmentos hidrófobos D. Dependiendo de la forma de realización del método de acuerdo con la invención, se obtienen además también moléculas de poliuretano que contienen sólo un segmento hidrófobo D.

En las moléculas de poliuretano con por lo menos dos segmentos hidrófobos D, estos pueden ser iguales o, independientemente uno de otro, diferentes.

Los segmentos D pueden ser ramificados con ramificaciones hidrófobas cortas, o no ramificados. Preferiblemente, al menos una parte de los segmentos D es ramificada.

Preferiblemente los segmentos D contienen al menos una cadena hidrófoba de átomos de carbono, cuya longitud está en el rango de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 16 átomos de carbono y en particular en el rango de 4 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente los segmentos D contienen radicales diisocianato. De modo particularmente preferido, los segmentos D contienen radicales de diisocianatos alifáticos. De este modo por ejemplo un segmento hidrófobo D puede consistir en uno o varios radicales diisocianato alifáticos. Preferiblemente un segmento D consiste en uno a diez radicales diisocianato alifáticos, particularmente preferido uno a cinco radicales diisocianato alifáticos, preferido de modo muy particular él contiene uno, dos o tres radicales diisocianato alifáticos.

Los segmentos hidrófobos D pueden contener radicales diisocianato alifáticos con unidades alifáticas largas, de longitud media o cortas.

En una de las formas preferidas de ejecución, los segmentos D de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, son radicales diisocianato cicloalifáticos o alifáticos.

Particularmente preferidos como segmentos D son radicales diisocianato alifáticos. Como diisocianatos alifáticos se mencionan a modo de ejemplo: 1,4-butilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y en particular hexametilendiisocianato (HDI).

- 5 Como diisocianatos cicloalifáticos se mencionan a modo de ejemplo: isoforondiisocianato (IPDI), 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 4-metil-ciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI) y 1,3-bis-(isocianatometil)-ciclohexano.

- 10 También los diisocianatos denominados H₁₂-MDI o nombrados en inglés "MDI saturados", como por ejemplo 4,4'-metilenbis-(ciclohexilisocianato) (de modo alternativo nombrado también dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato) o 2,4'-metilenbis(ciclohexil)-diisocianato pueden estar presentes como radicales en segmentos D de los poliuretanos PU de acuerdo con la invención.

Evidentemente en el método de acuerdo con la invención, pueden emplearse mezclas de los diisocianatos previamente mencionados, para producir mezclas de diferentes poliuretanos.

- 15 En una forma preferida de ejecución, una parte de los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención contiene segmentos hidrófobos D con estructuras alofanato. Las estructuras alofanato surgen por adición de un grupo isocianato a una unidad uretano.

En una forma preferida de ejecución, una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contiene segmentos hidrófobos D con estructuras isocianurato. Las estructuras isocianurato surgen por la adición de 3 grupos isocianato (formación de trímeros).

- 20 En otra forma preferida de ejecución, una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, contiene tanto segmentos hidrófobos D con estructuras alofanato como también segmentos hidrófobos D con estructuras isocianurato.

- 25 En otra forma de ejecución, una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contiene segmentos hidrófobos D con estructuras biuret. Las estructuras biuret surgen por la adición de grupo isocianato a una unidad urea. Las unidades urea surgen nuevamente por adición de aminas primarias a grupos isocianato.

Segmentos hidrofílicos P

- 30 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano, que contienen por lo menos un segmento hidrofílico P diferente de los segmentos hidrofílicos S. Al respecto, aplica que a P siguen por lo menos dos segmentos hidrófobos D. Los segmentos P de los poliuretanos de acuerdo con la invención pueden ser, independientemente uno de otro, iguales o diferentes.

Dependiendo de la forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, se obtienen sin embargo adicionalmente también moléculas de poliuretano que no contienen segmentos hidrofílicos P.

- 35 Si en un poliuretano de acuerdo con la invención está presente más de un segmento P, entonces en cada caso entre los segmentos hidrofílicos P se encuentra por lo menos un segmento hidrófobo D. Si en los poliuretanos de acuerdo con la invención está presente más de un segmento P, entonces estos pueden ser iguales o diferentes.

- 40 Los poliuretanos de acuerdo con la invención pueden contener en una forma de ejecución, entre dos segmentos hidrofílicos P, una secuencia de segmentos de la sucesión de segmentos hidrófobos D, entonces segmentos hidrofílicos S, nuevamente entonces segmentos hidrófobos D. Si en un poliuretano de acuerdo con la invención están presentes por consiguiente más de un segmento P, entonces en tal caso los segmentos pueden exhibir en el interior de la molécula un arreglo de P-D-P o de P-D-SD-P. Si debieran estar presentes más de dos segmentos P, entonces son posibles ambos arreglos en una molécula.

Preferiblemente, en una molécula de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, están presentes sólo uno o dos segmentos P.

- 45 Los segmentos hidrofílicos P son incorporados en los poliuretanos preferiblemente mediante el uso de polioles hidrofílicos. Éstos contienen por molécula por lo menos dos grupos OH y por lo menos dos grupos funcionales, que son elegidos de entre las funciones -O- (grupos éter) y -COO- (grupos éster), donde el peso molecular de estos compuestos hidrofílicos es de por lo menos 300 y preferiblemente por lo menos 1200.

- 50 Una forma de ejecución de la invención es un método de acuerdo con la invención, caracterizado porque el por lo menos un segmento hidrofílico P exhibe un peso molecular promedio aritmético de 1500 a 20000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 12000 g/mol.

Son polioles hidrofílicos adecuados los productos de polimerización de óxido de etileno, sus mezclas o productos de polimerización por injerto y los poliéteres obtenidos por condensación de alcoholes polivalentes o sus mezclas y los poliéteres obtenidos por introducción de grupos etoxilo en alcoholes polivalentes, amidas, poliamidas y aminoalcoholes.

- 5 Son ejemplos de ello polietilenglicoles, productos de adición de óxido de etileno a trimetilolpropano, copolímeros de bloque EO-PO, poliésteres terminados en OH como por ejemplo aquellos del tipo de las policaprolactonas polifuncionales.

- 10 Son polioles hidrofílicos preferidos los poliéterpolioles. Estos son aquellos polioles hidrofílicos, que por molécula contienen por lo menos dos grupos OH y por lo menos dos funciones -O- (grupos éter). Estos poliéterpolioles son por regla general tan fuertemente hidrofílicos, que a temperatura ambiente (20°C) ellos son solubles en agua.

Para la producción de los poliuretanos según el método de acuerdo con la invención, son adecuados preferiblemente aquellos poliéterpolioles que contienen predominantemente polietilenglicol. Se prefiere particularmente cuando estos polietilenglicoles exhiben por molécula una cantidad promedio de unidades de EO en el rango de 30 a 450.

- 15 Se prefieren polioles de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, donde n puede asumir valores de 30 a 450. Para ello, los polietilenglicoles representan los productos de condensación de óxido de etileno con etilenglicol o agua. Preferiblemente se ajusta el peso molecular de estos polietilenglicoles en valores en el rango de 1500 a 20000 g/mol.

- 20 Pueden emplearse también copolímeros de bloque EO-PO, para incorporar los segmentos P en los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención. Por ejemplo pueden usarse copolímeros de bloque EO-PO de la fórmula general $\text{HO}-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n-(\text{EO})_o-\text{H}$, donde m y o son independientemente uno de otro números enteros en el rango de 10 a 100, preferiblemente de 20 a 80, n es un número entero en el rango de 5 a 50, preferiblemente de 20 a 40 y donde m, n y o son elegidos de modo que $\text{HO}-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n-(\text{EO})_o-\text{H}$ es soluble en agua.

- 25 Los radicales poliéter esencialmente lineales que forman los segmentos P, exhiben de acuerdo con la invención preferiblemente un peso molecular promedio aritmético M_n de por lo menos 1500 g/mol y máximo 20000 g/mol.

En una forma preferida de ejecución, los radicales poliéter esencialmente lineales tienen pesos moleculares promedio aritmético en el rango de 1500 g/mol a 15000 g/mol.

En otra forma preferida de ejecución, los radicales poliéter esencialmente lineales tienen pesos moleculares promedio aritmético en el rango de 4000 g/mol a 12000 g/mol.

- 30 En una forma de ejecución particularmente preferida, los radicales poliéter esencialmente lineales tienen pesos moleculares promedio aritmético en el rango de 6000 g/mol a 10000 g/mol.

En una forma particularmente preferida de ejecución, los radicales poliéter lineales tienen peso molecular promedio M_n de aproximadamente 10000 g/mol.

- 35 En otra forma de ejecución particularmente preferida, los radicales poliéter lineales tienen un peso molecular promedio aritmético M_n de aproximadamente 6000 g/mol.

Todos los segmentos hidrofílicos de los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención, es decir los segmentos S y P, pueden ser radicales poliéter.

En una forma preferida de ejecución, los segmentos hidrofílicos de los poliuretanos de acuerdo con la invención consisten en

- 40 - unidades de óxido de polialquileño (segmentos P) y

- unidades de óxido de polietileno (segmentos S).

En una forma de ejecución particularmente preferida de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, todos los segmentos P y S consisten en unidades de EO.

- 45 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano que contienen por lo menos tres segmentos hidrofílicos. En una forma preferida de ejecución, estos son dos segmentos S y por lo menos un segmento P.

Dependiendo de la conducción de la reacción, se obtienen adicionalmente sin embargo también moléculas de poliuretano con sólo dos segmentos hidrofílicos S y sin segmentos hidrofílicos P.

De acuerdo con la invención, mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen preferiblemente por consiguiente también poliuretanos, que incluyen

I) por lo menos dos segmentos hidrofílicos S,

II) ningún segmento hidrofílico P,

5 III) por lo menos dos segmentos hidrófobos terminales T,

IV) por lo menos un segmento hidrófobo D diferente de T,

donde

a) a cada segmento T sigue inmediatamente un segmento S,

b) a cada segmento S sigue un segmento D.

10 Los poliuretanos producidos mediante el método de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente estructuras alofanato, incluyen preferiblemente por lo menos tres segmentos S y por lo menos un segmento P.

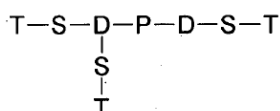
Dependiendo de la conducción de la reacción, se obtienen adicionalmente también poliuretanos, que contienen estructuras alofanato y por lo menos tres segmentos S, sin embargo ningún segmento P.

15 Los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente estructuras isocianurato, incluyen preferiblemente por lo menos tres segmentos S y por lo menos un segmento P.

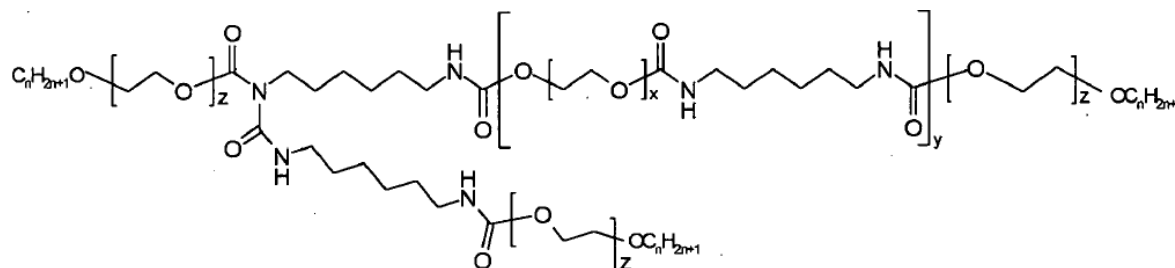
Dependiendo de la conducción de la reacción se obtienen sin embargo adicionalmente también poliuretanos, que contienen estructuras isocianurato y por lo menos tres segmentos S, sin embargo ningún segmento P.

20 Al menos una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención son lineales y exhiben la siguiente sucesión de segmentos: T-S-D-P-D-S-T o T-S-D-P-D-P-D-S-T. Dependiendo de la conducción de la reacción se obtienen adicionalmente también poliuretanos, que exhiben la sucesión T-S-D-S-T.

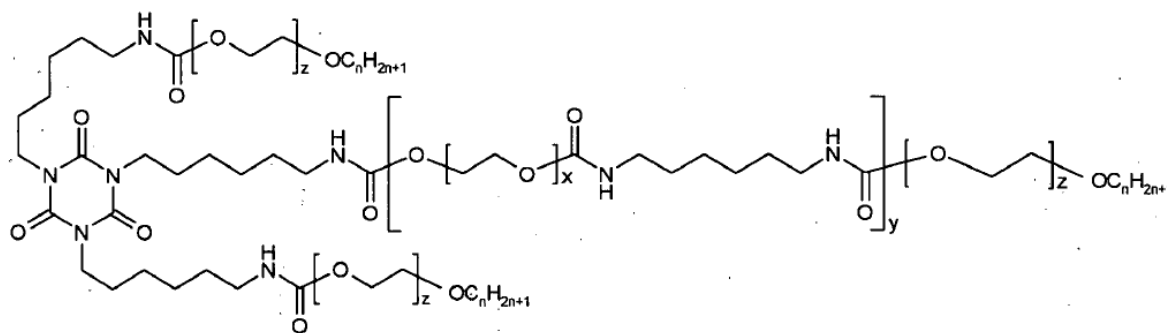
En una forma preferida de ejecución de la invención al menos una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contiene estructuras alofanato y/o isocianurato y exhibe la siguiente sucesión de segmentos:



25 Por ejemplo los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente estructuras alofanato, exhiben la siguiente estructura:



Por ejemplo los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención que contienen adicionalmente estructuras isocianurato, exhiben la siguiente estructura:



Por cada segmento P aplica que su peso molecular es mayor que el del respectivo segmento S presente en la misma molécula.

- 5 La relación de los pesos moleculares M_n de cada uno de los segmentos hidrofílicos S de los poliuretanos de acuerdo con la invención al peso molecular de cada segmento hidrofílico P está en el rango de 1 a 1,4 a 1 a 140, preferiblemente en el rango de 1 a 1,7 a 1 a 120.

- 10 En una forma preferida de operar, la relación es igual a 1 a x, donde x es igual o mayor a 2, preferiblemente igual o mayor 2,3 y particularmente preferido x es igual o mayor a 2,8. Particularmente preferido, la relación están en el rango de 1 - 2,8 a 1 - 115, preferido de modo muy particular en el rango de 1 - 3 a 1 - 95 y en particular preferiblemente en el rango de 1 - 3,4 a 1 - 80.

- 15 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen por regla general mezclas de diferentes poliuretanos. Una mezcla tal puede contener por ejemplo poliuretanos, que concretamente exhiben la misma secuencia de los segmentos T, S, D y /o P, donde ellas se diferencian estructuralmente una de otra en por lo menos uno de los segmentos. Como ejemplo de ello se mencionan una diferente construcción de segmentos o una diferente longitud de cadena de segmento. Así, en una mezcla de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, los segmentos T pueden ser diferentes. Por ejemplo, una mezcla de acuerdo con la invención puede contener poliuretanos, cuyos segmentos T son todos ramificados, y/o aquellos cuyos segmentos T son todos lineales, y/o tales poliuretanos, que contienen tanto al menos un segmento lineal T como también al menos un segmento ramificado T.

- 20 Una forma de operar, es mantener la suma de los pesos moleculares de todos los segmentos T, más los pesos moleculares de los segmentos D, inferior o igual a la suma de los pesos moleculares de todos los P.

Catalizador

- 25 Para la producción de los poliuretanos según el método de acuerdo con la invención, se emplean como catalizador sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos, sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinotérreos o mezclas de ellos.

Los ácidos carboxílicos cuyas sales de metales alcalino(térreos) son usadas como catalizadores en el método de acuerdo con la invención, son preferiblemente ácidos monocarboxílicos de la fórmula general $R-COOH$, donde R puede ser cualquier radical orgánico, por ejemplo uno alifático, uno aromático o uno heterocíclico.

- 30 Preferiblemente R un es un radical alifático, por consiguiente por ejemplo un radical alquilo, uno alquénilo o uno alquinilo. R puede contener también heteroátomos, por ejemplo el ácido carboxílico puede ser por consiguiente ácido hidroxicarboxílico.

En una forma de ejecución de la invención, R es un radical hidrocarburo con 1 a 20, preferiblemente con 1 a 12 átomos de carbono. R puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. En una forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido acético.

- 35 En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido octanoico.

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido 2-etil-hexanoico.

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico.

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido n-decanoico.

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido esteárico.

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es ácido ricinoleico (ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecenioco).

En otra forma de ejecución de la invención, el ácido carboxílico es un ácido hidroxicarboxílico como por ejemplo ácido cítrico o ácido láctico, en particular ácido láctico.

- 5 Si como catalizador se elige al menos una sal de ácido carboxílico de un metal alcalino, entonces el metal alcalino es elegido preferiblemente de entre sodio y potasio, particularmente preferido potasio.

Si como catalizador se elige al menos una sal de ácido carboxílico de un metal alcalinotérreo, entonces el metal alcalinotérreo es elegido preferiblemente de entre calcio y magnesio, particularmente preferido calcio.

- 10 En una forma preferida de ejecución de la invención, se usa acetato de potasio como catalizador para la producción de poliuretano según el método de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de ejecución de la invención, se usa lactato de potasio como catalizador para la producción de poliuretano según el método de acuerdo con la invención.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de dos o más sales de ácidos carboxílicos de metales alcalino(térreos), como catalizadores para la producción de poliuretanos de acuerdo con la invención PU.

- 15 En una forma preferida de ejecución, se usa un catalizador.

Adicionalmente a estos catalizadores, pueden emplearse otros catalizadores conocidos por los expertos en el campo de la producción de poliuretanos.

Tales catalizadores usados comúnmente en la química de los poliuretanos son aminas orgánicas, en particular aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y compuestos metálicos orgánicos que son ácidos Lewis.

- 20 Como compuestos metálicos orgánicos que son ácidos Lewis entran en consideración por ejemplo complejos metálicos como acetilacetonato de hierro, titanio, zinc, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y zirconio, como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio. Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, 35, 19 ss. describen otros compuestos metálicos adecuados.

- 25 También pueden usarse como catalizadores, catalizadores de bismuto, cobalto o zinc así como sales de cesio o titanio.

En una forma de ejecución de la invención, la cantidad de tales otros catalizadores, que no son sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos, sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinotérreos o mezclas de ellos, es de máximo

- 30 10 % en peso, preferiblemente máximo 5 % en peso, particularmente preferido máximo 1 % en peso y en particular máximo 0,1 % en peso de la cantidad total de catalizador.

Una forma de ejecución de la invención es el método de acuerdo con la invención que se caracteriza porque la producción ocurre en presencia de menos de 10 ppm de estaño.

En otra forma de ejecución de la invención, el método de acuerdo con la invención se caracteriza porque la producción ocurre en presencia de menos de 10 ppm de zinc.

- 35 En otra forma de ejecución de la invención, aparte de la por lo menos una sal del ácido carboxílico, por lo menos un metal elegido de entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos y sus mezclas, no se usan otros catalizadores para la producción de los poliuretanos.

- 40 Preferiblemente se usa el catalizador o la mezcla de catalizadores en una cantidad en el rango de 50 ppm a 5000 ppm, referida al peso total de todos los compuestos que reaccionan. Preferiblemente, el catalizador se usa en una cantidad en el rango de 50 a 2500 ppm, particularmente preferido en una cantidad en el rango de 100 a 1000 ppm, referida al peso total de todos los compuestos que reaccionan.

- 45 Dependiendo del estado del catalizador, éste puede ser añadido a la mezcla de reacción en forma sólida o líquida. Son solventes adecuados los solventes no acuosos como por ejemplo hidrocarburos aromáticos o alifáticos, entre otros tolueno, xileno, acetato de etilo, hexano y ciclohexano, así como ésteres de ácidos carboxílicos como por ejemplo acetato de etilo. Además, son solventes adecuados acetona, THF, DMSO, DMF, DMAc y N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona.

Preferiblemente el catalizador/la mezcla de catalizadores son usados en forma disuelta, particularmente preferido disuelta en los polioles de poliéter, con los cuales los segmentos hidrofílicos P son incorporados en los poliuretanos.

El catalizador puede estar presente al menos parcialmente ya en los poliuretanos empleados por el método de acuerdo con la invención, en tanto para su producción se usa en o surjan sales de ácidos carboxílicos de metales alcalino (térreos).

En una forma de ejecución de la invención, los poliéterdioles empleados en el método de acuerdo con la invención incluyen por consiguiente al menos una parte, dado el caso toda la cantidad requerida de catalizador.

En una forma de ejecución de la invención, los poliéterdioles empleados en el método de acuerdo con la invención incluyen ya antes del comienzo del método al menos una parte del catalizador requerido y la parte restante es añadida para la realización del método.

En el método de acuerdo con la invención para la producción de los poliuretanos se emplean preferiblemente los siguientes productos de partida:

A) compuestos que introducen los segmentos hidrofílicos P en los poliuretanos: preferiblemente polioles de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, donde n asume preferiblemente los valores 30 a 450; para ello, son polietilenglicoles, que representan productos de condensación de óxido de etileno con etilenglicol o agua. Los polietilenglicoles preferidos poseen un peso molecular promedio aritmético en el rango de 6000 a 12000 g/mol, particularmente preferido poseen un peso molecular promedio aritmético de 6000 a 10000 g/mol.

B) compuestos que introducen los segmentos hidrófobos terminales T y los segmentos hidrofílicos S adyacentes en cada caso a los segmentos T:

preferiblemente alcoholes grasos $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ que tienen grupos etoxilo, oxoalcoholes iso- C_{13} que tienen grupos etoxilo, alcoholes ramificados que tienen grupos etoxilo según los ejemplos de producción 1 a 24 de la EP 761780 A2 y mezclas de ellos;

C) compuestos que introducen segmentos hidrófobos D: diisocianatos alifáticos, en particular hexametilendiisocianato (HDI).

El método de acuerdo con la invención para la producción de los poliuretanos contiene en una forma de ejecución las siguientes etapas:

I) Producción de una mezcla que contiene

a. por lo menos un poliéterdiol con un peso molecular en el rango de 6000 a 12000 g/mol,

b. por lo menos un alcohol C_8-C_{30} , preferiblemente $\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$, ramificado con alquilo, que tiene grupos etoxilo con 10 a 100 mol, preferiblemente con 10 a 40 mol, las preferiblemente con 10 a 25 mol óxido de etileno por mol de alcohol,

c. por lo menos una sal de ácido carboxílico de por lo menos un metal alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente un carboxilato de potasio,

II) dado el caso calentamiento de la mezcla de la etapa I) a 60 a 120°C, preferiblemente a 80 a 100°C;

III) dado el caso reducción del contenido de agua de la mezcla hasta un contenido de agua de máximo 1000 ppm, preferiblemente máximo 300 ppm, referido en cada caso al peso total de la mezcla;

IV) adición de por lo menos un diisocianato, preferiblemente hexametilendiisocianato, a la mezcla;

V) reacción de la mezcla de reacción obtenida hasta dar un contenido de isocianato de máximo 0,1 % en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción.

Se entiende por mezcla de reacción la totalidad de todas las sustancias, que están presentes en el espacio de reacción después del punto de tiempo, en el cual la totalidad de la cantidad de catalizadores, isocianatos, sustancias reactivas frente a los isocianatos y todas otras sustancias, como por ejemplo solventes, habían sido añadidas completamente al espacio de reacción.

Se entiende por solventes las fases líquidas a 20°C y 1 bar de presión, en las cuales uno o varios de los productos de partida para los poliuretanos, por consiguiente las sustancias que introducen los segmentos hidrofílicos y/o hidrófobos en los poliuretanos o que actúan como catalizadores, son solubles a 20°C y 1 bar.

En una forma de ejecución de la invención, la cantidad de solventes que son diferentes de las sustancias que introducen segmentos hidrofílicos e hidrófobos en los poliuretanos o que actúan como catalizador, está en el rango de 0 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0 a 5 % en peso y en particular 0 a 1 % en peso, referida en cada caso al peso de la mezcla de reacción.

- 5 En una forma de ejecución de la invención, el método de acuerdo con la invención es realizado esencialmente en ausencia de solventes que son diferentes de las sustancias que introducen segmentos hidrofílicos y/o hidrófobos en los poliuretanos o que actúan como catalizador.

- 10 En una forma de ejecución de la invención, la cantidad de tales sustancias, que están presentes en el espacio de reacción después de la adición total de todas las sustancias durante la reacción, que ni son catalizadores ni son sustancias que están incorporadas en los poliuretanos que surgen y mediante ello introducen segmentos hidrofílicos e hidrófobos en los poliuretanos, ni son productos de reacción, está en máximo 10 % en peso, preferiblemente máximo 5 % en peso, más preferiblemente máximo 1 % en peso y particularmente preferido máximo 0,1 % en peso de la cantidad total de todas las sustancias presente en el espacio de reacción durante la reacción.

- 15 Expresado de manera simple, en una forma preferida de ejecución, además de las sustancias que introducen los segmentos hidrofílicos o bien hidrófobos en los poliuretanos, los productos de reacción, dado el caso pequeñas cantidades de agua y los catalizadores, la mezcla de reacción no contiene ninguna otra sustancia.

El método preferido en el cual, aparte de los productos de partida para la formación de poliuretano, no se usan otros solventes, conduce a una reacción más rápida y los solventes no tienen que ser separados.

- 20 Otra ventaja de renunciar al solvente, en particular a solventes orgánicos que son diferentes de las sustancias que introducen los segmentos hidrofílicos o bien hidrófobos en los poliuretanos o que actúan como catalizador, es la mejor aceptación de los poliuretanos resultantes como ingredientes de preparaciones cosméticas.

- 25 En tanto en el método de acuerdo con la invención se usen solventes que son diferentes de las sustancias que introducen los segmentos hidrofílicos o bien hidrófobos en los poliuretanos o que actúa como catalizador, entonces estos se eliminan de manera tan amplia como sea posible después de la reacción. "Después de la reacción" significa el punto de tiempo en el cual el contenido de grupos isocianato es de máximo 0,1 % en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción.

Método de una etapa

En una forma preferida de ejecución, el método es realizado como un método de una etapa.

- 30 "De una etapa" significa aquí de las sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato son puestas en contacto esencialmente de manera conjunta y al mismo tiempo con las sustancias que portan grupos isocianato.

En una forma preferida de ejecución de la invención se pone en contacto una mezcla de las sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato con las sustancias que portan grupos isocianato.

- 35 Al respecto, ya al comienzo de la reacción puede ponerse en contacto en el espacio de reacción la cantidad total de todas las sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato con las sustancias que portan grupos isocianato. En el ejemplo 10 de la EP 761780 A2 en p.14, filas 29 a 47 y los ejemplos siguientes 11 a 24 se describe por ejemplo un procedimiento tal.

Un indicador del método de una etapa es que todos los tipos de sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en cada punto de tiempo de la reacción, están presentes simultáneamente. Sin embargo, no es imperativo que la relación de cantidades de las diferentes sustancias sea constante en la mezcla.

- 40 A diferencia de la reacción en dos etapas, en la reacción de un etapa no se pone en contacto primero el polioliol con un exceso de poliisocianato, de modo que surge el prepolímero de la estructura -D-P-D- y -D-P-D-P-D- con isocianato en los extremos de la cadena y en la segunda etapa este reacciona con el alcohol que tiene grupos etoxilo, de modo que entonces surgen las estructuras T-S-D-P-D-S-T o T-S-D-P-D-P-D-S-T.

- 45 En la reacción preferida de una etapa se forman desde el comienzo, aparte de estructuras T-S-D-P-D-S-T y T-SD-P-D-P-D-S-T, también estructuras T-S-D-S-T.

- 50 Es para el método de una etapa pero no de modo imperativo que ya al comienzo de la reacción, en el espacio de reacción está presente la cantidad total de todas las sustancias con grupos reactivos hacia grupos isocianato. También es imaginable que al comienzo de la reacción, en el espacio de la reacción esté presente en cada caso sólo una parte de cada sustancia con grupos reactivos hacia grupos isocianato y el respectivo resto de sustancias sea añadido durante la reacción.

En el método de dos etapas, en la primera etapa se pone en contacto la parte mayoritaria de las sustancias con varios grupos reactivos hacia grupos isocianato, con las sustancias que portan grupos isocianato, y las sustancias con sólo un grupo reactivo hacia grupos isocianato reaccionan en la segunda etapa con los grupos isocianato remanentes y forman los extremos de las cadenas de los poliuretanos.

- 5 En el método de una etapa, la cantidad de polímeros de la estructura T-S-D-S-T es mayor que en el método de dos etapas, mientras que en el método de dos etapas la cantidad de polímero de la estructura T-S-D-P-D-S-T es mayor.

Los poliuretanos producidos mediante el método de acuerdo con la invención son transferidos en una forma preferida de ejecución a una fase acuosa, dado el caso después de que el solvente haya sido separado.

Es ventajoso estabilizar la mezcla acuosa obtenida después de la transferencia del producto de reacción al agua.

- 10 Como captos de radicales son adecuados Hydroxy-TEMPO, 2,6-di-tert.-butil-p-cresol (Kerobit®TBK), hidroquinonamonometiléter, tocoferol y mezclas de estos compuestos. Éstos estabilizantes son añadidos en una cantidad en el rango de 5-500 ppm, referida al peso de la mezcla acuosa.

Además, es ventajoso aplicar agentes conservantes. Son adecuados por ejemplo fenoxietanol, metilisotiazolinona, etilhexilglicerina, 3-acetil-6-metil-2H-piran-2,4(3H)-diona, ácido benzoico, parabeno y mezclas de estas sustancias.

- 15 Los agentes conservantes son empleados en cantidades en el rango de 0,1 a 1 % en peso, referidas a la mezcla acuosa.

Preferiblemente en el método de acuerdo con la invención se emplean sustancias con grupos reactivos hacia grupos isocianato, que son esencialmente anhídras, para impedir una reacción de competencia de los grupos isocianato con agua. La eliminación del agua de estas sustancias puede ocurrir en el método de acuerdo con la invención, mediante destilación azeotrópica, secado bajo vacío u otro método conocido por los expertos. Por ejemplo, el agua es eliminada hasta un contenido de agua en las sustancias de máximo 500 ppm, preferiblemente máximo 300 ppm.

- 20 La preparación de la verdadera reacción puede ser por ejemplo tal que las sustancias con grupos reactivos hacia grupos isocianato son dejadas bajo presión reducida, preferiblemente vacío y de este modo el agua es eliminada ampliamente.

La preparación de la verdadera reacción puede ser por ejemplo tal que las sustancias con grupos reactivos hacia grupos isocianato son dejadas bajo presión reducida, preferiblemente vacío y de este modo el agua es eliminada ampliamente.

- 25 Las sustancias que contienen agua pueden ser mezcladas también con un solvente como xileno, tolueno o acetona y el agua eliminada conjuntamente con el solvente añadido, mediante destilación azeotrópica.

En el método de acuerdo con la invención, la relación (mol a mol) de los poliéterdioles empleados a diisocianatos usados puede estar en el rango de 1 a 1,1 a 1 a 2. Preferiblemente la relación está en el rango de 1 a 1,1 a 1 a 1,9. Particularmente preferido, la relación está en el rango de 1 a 1,1 a 1 a 1,8. De modo particularmente preferido la relación está en el rango de 1 a 1,2 a 1 a 1,75. Evidentemente en la relación puede ser también 1 a x, con x mayor o igual a 1,3, preferiblemente x mayor o igual a 1,5.

- 30 En una forma de operar, de allí surge que en una molécula de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, preferiblemente están presentes sólo uno o dos segmentos P.

En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, adicionalmente a los mencionados rangos de relación de poliéterdioles a diisocianatos, se elige adicionalmente la relación de poliéterdioles a alcoholes que tienen grupos etoxilo, de modo que la relación de cantidades molares de poliéterdioles empleados a alcoholes que tienen grupos etoxilo empleados está en el rango de 5 a 1 a 1 a 2. Preferiblemente esta relación está en el rango de 2 a 1 a 1 a 2, particularmente preferido en el rango de 1,5 a 1 a 1 a 2 y mayormente preferiblemente en aproximadamente 1 a 1.

- 35 En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, adicionalmente a los mencionados rangos de relación de poliéterdioles a diisocianatos, se elige adicionalmente la relación de poliéterdioles a alcoholes que tienen grupos etoxilo, de modo que la relación de cantidades molares de poliéterdioles empleados a alcoholes que tienen grupos etoxilo empleados está en el rango de 5 a 1 a 1 a 2. Preferiblemente esta relación está en el rango de 2 a 1 a 1 a 2, particularmente preferido en el rango de 1,5 a 1 a 1 a 2 y mayormente preferiblemente en aproximadamente 1 a 1.

Para un método de acuerdo con la invención particularmente preferido, aplica que se usa una relación de cantidades molares de poliéterdioles a diisocianatos a alcoholes que tienen grupos etoxilo de 1 - 1,2 a 1,75 - 1 a 2 y en particular de 1 a 1,5 a 1.

- 40 Es también objetivo de la invención el método de acuerdo con la invención, caracterizado porque para la producción de los poliuretanos se usan en cada caso por lo menos un alcohol con alcoxilo C₄-C₃₀, un poliéterdiol y un diisocianato.

Es también objetivo de la invención el método de acuerdo con la invención, caracterizado porque para la producción de los poliuretanos se usan en cada caso por lo menos un alcohol con alcoxilo C₄-C₃₀, un poliéterdiol y un diisocianato.

- 45 Preferiblemente, es un método tal que se caracteriza porque al menos un alcohol C₄-C₃₀ es un alcohol ramificado C₁₂-C₃₀, al menos un poliéterdiol exhibe un peso molecular Mn en el rango de 4000 a 12000 g/mol y al menos un diisocianato es un diisocianato alifático.

Preferiblemente, es un método tal que se caracteriza porque al menos un alcohol C₄-C₃₀ es un alcohol ramificado C₁₂-C₃₀, al menos un poliéterdiol exhibe un peso molecular Mn en el rango de 4000 a 12000 g/mol y al menos un diisocianato es un diisocianato alifático.

- 50 También es objetivo de la invención el uso de los poliuretanos de acuerdo con la invención para la producción de preparaciones acuosas. Al respecto se prefieren preparaciones, que contienen por lo menos 5 % en peso, en

particular por lo menos 20 % en peso, preferido de modo muy particular por lo menos 30 % en peso y al máximo preferiblemente por lo menos 70 % en peso de agua.

Se prefieren preparaciones, que contienen máximo 95 % en peso, particularmente preferido máximo 90 % en peso y en particular máximo 85 % en peso de agua.

- 5 Las preparaciones que contienen agua pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones.

- 10 Adicionalmente a los poliuretanos que pueden ser obtenidos mediante el método de acuerdo con la invención, pueden usarse otras sustancias para la producción de las preparaciones, como por ejemplo sustancias auxiliares comunes (por ejemplo agentes dispersantes y/o estabilizantes), surfactantes, agentes conservantes, agentes antiespumantes, polvos, humectantes, filtros UV, pigmentos, emolientes, principios activos, otros espesantes, colorantes, suavizantes, agentes para la retención de humedad y/u otros polímeros.

- 15 Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención y sus mezclas, son usados preferiblemente para espesar de manera eficaz y estable preparaciones con un contenido de sales y pigmentos mayor a 1 % en peso, referido a la preparación. "Estable" significa aquí la preservación de una elevada viscosidad respecto al estado no espeso, durante un periodo de tiempo de varias semanas y/o por elevación de la temperatura de la preparación, por ejemplo hasta 50°C.

Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención muestran su acción espesante también a elevadas temperaturas de aproximadamente 50°C.

- 20 Además, los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención muestran efecto espesante en un amplio valor de pH de 2 a 13.

Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención tienen además una influencia sobre la estructura de las preparaciones, en las cuales ellos aumentan la característica de partícula fina de las partículas allí dispersas, es decir reducen el tamaño de partícula.

- 25 Los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención y sus mezclas, pueden ser empleados también para producir preparaciones que contienen agua, que contienen por lo menos una sal o por lo menos un surfactante o mezclas de ellos. En relación con la presente invención, se entiende por surfactantes también emulsificantes así como mezclas de surfactantes y emulsificantes. En relación con la presente invención se entiende por sal, sales y también estructuras salinas también con bajos valores pKs, y mezclas de las mismas.

- 30 De modo particularmente preferido los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, son empleados para producir preparaciones que contienen por lo menos 0,05 % en peso de sal y/o por lo menos 0,5 % en peso de surfactante, muy particularmente preferido por lo menos 0,1 % (p/p) de sal y/o por lo menos 1 % en peso de surfactante.

- 35 En otra forma de ejecución se emplean los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención, para producir preparaciones que contienen por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso de sal.

En otra forma de ejecución se emplean los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención para producir preparaciones que contienen hasta 25 % en peso de surfactante, preferiblemente hasta 20 % en peso y de modo particular preferiblemente 15 % en peso o menos de surfactante.

- 40 En otra forma de ejecución, se emplean los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención, para producir preparaciones que contienen por lo menos 1 % en peso de sal y hasta 20 % en peso de surfactante, preferiblemente hasta 15 % en peso de surfactante.

Particularmente preferido, los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención son empleados para producir preparaciones que son emulsiones aceite en agua.

- 45 Típicamente, las emulsiones aceite en agua contienen aceite en el rango de más de 0 a 40 % en peso. Preferiblemente se producen emulsiones aceite en agua de acuerdo con la invención, que contienen una fracción de aceite en el rango de 5 a 40 % en peso, de modo particular en el rango de 10 a 35 % en peso y en particular de 15 a 30 % en peso de aceite.

- 50 Preferido de modo muy particular, se emplean los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención para producir preparaciones que son emulsiones aceite en agua y además contienen por lo menos una sal.

Las preparaciones de acuerdo con la invención, que contienen un poliuretano que puede ser obtenido según el método de acuerdo con la invención, pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones.

- 5 En una forma de ejecución, una preparación de acuerdo con la invención es una dispersión, preferiblemente una dispersión acuosa de los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención, como pueden ser obtenidos según el proceso de producción mediante acondicionamiento de los productos de reacción. Para ello se añade por ejemplo agua a la mezcla de reacción después de la reacción y se genera una dispersión. En caso de desearse, puede ocurrir también la adición de un agente conservante y/o estabilizante.

En una forma de ejecución, una dispersión de acuerdo con la invención contiene hasta 50 % en peso de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 10 En otra forma de ejecución, una dispersión de acuerdo con la invención contiene 25 % en peso de fracción sólida.

Son preferidas de modo muy particular dispersiones acuosas que contienen hasta 25 % en peso de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, por lo menos uno de los agentes conservantes adecuados para aplicaciones cosméticas previamente descritos y opcionalmente por lo menos uno de los estabilizantes adecuados para aplicaciones cosméticas previamente descritos.

- 15 En otra forma de ejecución, el poliuretano que puede ser obtenido de acuerdo con la invención está presente como polvo. Un polvo así puede ser obtenido por ejemplo mediante secado por atomización o secado por congelación de la dispersión acuosa.

- 20 Para la producción de las preparaciones de acuerdo con la invención que pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones, los poliuretanos de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente en forma de dispersiones acuosas o como polvo, como se pueden obtener por ejemplo del proceso de producción mediante la correspondiente modificación.

Dependiendo del uso planeado, en las preparaciones de acuerdo con la invención pueden estar presentes otros ingredientes.

- 25 Las preparaciones que contienen los poliuretanos de acuerdo con la invención pueden contener otros agentes espesantes. Tales otros agentes espesantes son conocidos por los expertos. Por ejemplo en "Kosmetik und Hygiene von Kopf bis Fuß", editor W. Umbach, 3ª edición, Wiley-VCH, 2004, p. 235-236 se mencionan espesantes adecuados. Otros agentes espesantes adecuados para las preparaciones de acuerdo con la invención son descritos por ejemplo también en la página 37, fila 12 a página 38, fila 8 de la WO 2006/106140. Aquí se hace referencia en toda su extensión al contenido de las posiciones de texto mencionadas.

- 30 En una forma de ejecución de esta invención, para la producción de las preparaciones de acuerdo con la invención, aparte de los poliuretanos de acuerdo con la invención, no se emplean sin embargo otros agentes espesantes.

- 35 Se prefieren poliuretanos de acuerdo con la invención, cuyas dispersiones acuosas al 10 % en peso para una velocidad de corte de 100 1/s, muestran una viscosidad dinámica (medida como se describe a continuación) de por lo menos 100 mPa*s, particularmente preferido de por lo menos 200 mPa*s y preferido de modo muy particular de por lo menos 300 mPa*s.

- 40 Al respecto, las dispersiones acuosas de los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención pueden mostrar comportamiento newtoniano o de estructura viscosa. Las dispersiones acuosas al 10 % en peso, de estructura viscosa que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención exhiben, para una velocidad de corte de 100 1/s, viscosidades dinámicas de por lo menos 1000 mPa*s, particularmente preferido de por lo menos 3000 mPa*s.

Es conocido por los expertos que en preparaciones que contienen agua, muchos agentes espesantes pierden su efecto, es decir la viscosidad de las preparación baja, tan pronto las preparaciones contienen sales o surfactantes. Por otro lado, los poliuretanos de acuerdo con la invención hacen posible una viscosidad estable de preparaciones acuosas también por adición de sales y/o surfactantes.

- 45 Particularmente se prefieren los poliuretanos de acuerdo con la invención que, para una concentración de sal de por lo menos 0,5 % en peso, después de la adición conducen a una estabilización de la viscosidad dinámica, medida como se describe a continuación, de las preparaciones acuosas que los contienen.

En particular se prefieren aquellos poliuretanos, que hacen posible una viscosidad dinámica estable, también por adición de por lo menos 0,5 % en peso de sal y adición de por lo menos 1 % en peso de surfactante.

En otra forma de ejecución la presencia de los poliuretanos de acuerdo con la invención en preparaciones acuosas que contienen sal, conduce a la elevación de la viscosidad, en comparación con preparaciones que sólo contienen sal o sólo poliuretanos de acuerdo con la invención.

Al respecto, el orden en el que el poliuretano y la sal son añadidos, no juega ningún papel.

- 5 Particularmente preferidos son poliuretanos de acuerdo con la invención que conducen a una elevación de la viscosidad dinámica de preparaciones acuosas que contienen sal y/o surfactantes.

Se prefieren de modo particular los poliuretanos de acuerdo con la invención que, para una concentración de sal mayor o igual a 0,5 % en peso, conducen a una elevación de la viscosidad dinámica de la preparación acuosa.

- 10 Se prefieren los poliuretanos de acuerdo con la invención que, para una concentración de sal en la preparación acuosa de por lo menos 0,05 % en peso, conducen a un aumento de la viscosidad dinámica. Son particularmente preferidos aquellos poliuretanos que conducen a una elevación de la viscosidad dinámica, en comparación con preparaciones que contienen menos de 0,05 % en peso, preferiblemente menor o igual a 0,01 % en peso de sal, o menos de 0,5 % en peso, preferiblemente menor o igual a 0,1 % en peso de surfactante.

- 15 Otra ventaja de los poliuretanos que pueden ser obtenidos según el método de acuerdo con la invención es la formación de micelas en agua. La concentración crítica de sustancia para la formación de micelas, también denominada concentración crítica de micelas (en inglés "*Critical Micelle Concentration*" CMC), indica la concentración de una sustancia, mayormente que tiene una sustancia de los segmentos hidrófobos y hidrofílicos, en la cual se forman de manera espontánea micelas con un tamaño promedio de partícula menor o igual a 200 nm, en particular menor o igual a 100 nm (que puede ser determinado por medio de difracción dinámica de luz, como se explica a continuación). La CMC en agua de los poliuretanos de acuerdo con la invención, determinada como se describe a continuación, es preferiblemente menor o igual a 1 g/L, particularmente preferido menor o igual a 0,5 g/L, de modo particular preferiblemente menor o igual a 0,25 g/L y preferido de modo muy particular menor o igual a 0,1 g/L.

- 20 Otra ventaja del método de acuerdo con la invención, de los poliuretanos que pueden ser obtenidos a través de él y de las preparaciones de acuerdo con la invención, es el uso de catalizadores carboxilatos alcalino(térreos) y con ello la renuncia simultánea a catalizadores que causan preocupación desde el punto de vista cosmético en la producción der poliuretanos.

En el ámbito de las preparaciones cosméticas ya no son deseables los métodos conocidos con estaño, puesto que también en los productos y las preparaciones que resultan de ellos puede estar presente el estaño.

- 30 El uso de los carboxilatos alcalino(térreos) como catalizadores para el método de acuerdo con la invención, hace posible la generación in-situ de estructuras de alofanato e isocianurato y con ello la generación ventajosamente económica de segmentos hidrófobos ramificados D de los poliuretanos. Mediante segmentos ramificados D pueden obtenerse espesantes de poliuretano con elevada eficiencia.

- 35 Los poliuretanos de acuerdo con la invención, debido su tolerancia frente a un elevado contenido de sal y simultáneamente elevado contenido de surfactante, pueden ser usados como espesantes también a valores extremos de pH ventajosamente también en preparaciones para cuidado en el hogar, como por ejemplo agentes líquidos de limpieza.

En particular los poliuretanos de acuerdo con la invención son adecuados también con agentes que modifican la reología para preparaciones que contiene peróxido de hidrógeno.

- 40 Preparaciones cosméticas

Los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención son usados preferiblemente en preparaciones cosméticas. Por consiguiente, un objetivo de la invención son preparaciones cosméticas que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 45 Una forma de ejecución de la invención son preparaciones cosméticas que contienen agua, que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 50 Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden estar presentes como soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas, emulsiones O/W (preferiblemente) así como emulsiones W/O, formulaciones de hidrodispersiones, formulaciones son sólidos estabilizados, formulaciones para barras, formulaciones PIT, en forma de cremas, espumas, atomizados (atomizados por bomba o aerosol), geles, atomizados de gel, lociones, aceites, geles de aceite o aireados, y de acuerdo con ello ser formulados con otras sustancias auxiliares comunes.

Preferiblemente las preparaciones de acuerdo con la invención están presentes en forma de un gel, espumas, aireados, atomizados, una pomada, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta.

La invención se refiere preferiblemente preparaciones cosméticas son elegidas de entre geles, cremas de gel, leches, hidroformulaciones, formulaciones para barras, aceites cosméticos y geles de aceite, mascarillas, autobronceadores, agentes para el cuidado facial, agentes para el cuidado corporal, preparados para después de la exposición al sol. Bajo el concepto de preparaciones cosméticas se entienden también preparaciones para el cuidado bucal.

Otras preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención son preparaciones cosméticas para la piel, en particular

aquellas para el cuidado de la piel. Éstas están presentes en particular como cremas para la piel W/O o preferiblemente cremas para la piel O/W, cremas para el día y noche, cremas para ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas para expresión facial, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

Otras preparaciones preferidas de acuerdo con la invención son máscaras para la cara, lociones cosméticas y preparaciones para el uso en los cosméticos decorativos, por ejemplo para barras de cobertura, colorantes para teatro, mascarillas y sombras para ojos, lápices labiales, contornos de ojos, delineadores de ojos, maquillaje, capas base, rubores, polvos y lápices para las cejas.

Otras preparaciones de acuerdo con la invención son agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes para la depilación, agentes para el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como productos para la protección de bebés.

Otras preparaciones preferidas de acuerdo con la invención son preparados de baño, ducha y bañera. En el marco de esta invención, preparados de baño, ducha y bañera son jabones de consistencia líquida a gelatinosa, jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones para el cuidado de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones suaves y pastas de lavado, preparados de baño, ducha y bañera líquidos, como lociones de baño, baños y geles para ducha, baños de espuma, baños de aceite y preparados de burbujas, espuma, lociones y cremas de afeitar.

En WO 2009/135857 se describen por ejemplo preparaciones cosméticas que contienen poliuretanos especiales. Los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención de la presente invención son generalmente también adecuados para el uso en las preparaciones descritas en WO 2009/135857. Se hace aquí expresa referencia a la manifestación de la WO 2009/135857.

En el marco de la presente invención, se sustituyen los poliuretanos empleados en las preparaciones de la WO 2009/135857 por los poliuretanos de esta invención. Por consiguiente los poliuretanos de acuerdo con la invención son usados en las preparaciones de la WO 2009/135857 preferiblemente en lugar de los poliuretanos allí empleados.

En WO 2009/135857, p. 24 a p. 35 se describen ingredientes adecuados para las preparaciones de acuerdo con la invención, sobre lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Por ejemplo, están de acuerdo con la invención los agentes cosméticos protectores contra la luz UV que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención. En el marco de esta invención se entiende por agentes cosméticos protectores contra la luz, las preparaciones cosméticas que contienen al menos una, preferiblemente varias sustancias que son filtro UV.

Los agentes protectores contra la luz UV correspondientes a las preparaciones de agentes protectores contra la luz UV de acuerdo con la invención son descritos en WO 2009/135857, p. 35 a p. 42, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

La invención se refiere también a preparaciones cosméticas, preferiblemente en forma líquida o pastosa, para el uso sobre la piel, sobre pieles semimucosas, sobre mucosas y en particular sobre materiales de queratina como cabello, pestañas y cejas, en particular para dar forma, decorar, dar color, embellecer los mismos así como para el cuidado de la piel y el apéndice dérmico. Básicamente, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden usarse para ajuste y coloreado adecuados también como maquillaje, corrector, camuflaje, sombras de ojos, delineadores de ojos, delineadores labiales, rubor, colorete labial, brillo labial, agentes protectores contra el sol, bloqueadores contra el sol, tatuajes temporales, protectores contra el sol que dan efecto de color para surfistas y similares.

Una forma preferida de ejecución de la presente invención son por consiguiente preparaciones cosméticas para cosméticos decorativos.

En WO 2009/135857, p. 43 a p. 46 se describen preparaciones correspondientes a las preparaciones de acuerdo con la invención para cosméticos decorativos, a lo cual se hace referencia en toda la extensión.

Un objetivo de la presente invención son preparaciones acuosas que, aparte de los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, contienen además al menos una sal o un surfactante o ambos.

- 5 Otra forma de ejecución de la invención son champú y agentes para la limpieza cosmética que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

Las preparaciones correspondientes a los champú y agentes para la limpieza cosmética de acuerdo con la invención, son descritos de manera análoga en WO 2009/135857, p. 46 a p. 55, a lo cual se hace referencia en toda la extensión.

- 10 Otra forma de ejecución de la invención son los desodorantes o antitranspirantes que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, en particular lociones desodorantes y barras desodorantes o barras antitranspirantes, a base de dispersión o emulsión aceite en agua para la aplicación sobre la piel de principios activos, en particular de principios activos solubles en agua.

- 15 En WO 2009/135857, p. 55 a p. 59, se describen de manera análoga las preparaciones correspondientes a los desodorantes y antitranspirantes de acuerdo con la invención, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Otra forma de ejecución de la invención son los agentes colorantes para el cabello que contienen poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 20 Las preparaciones correspondientes a los agentes colorantes para el cabello que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en WO 2009/135857, p. 59 a p. 65, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Otra forma de ejecución de la invención son los agentes para el cuidado del cabello en particular agentes acondicionadores del cabello, que contienen poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 25 Los agentes para el cuidado del cabello correspondientes a los agentes para el cuidado del cabello que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención son descritos de manera análoga en WO 2009/135857, p. 59 a p. 67, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Otra forma de ejecución de la invención son las preparaciones ácidas que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

- 30 Numerosas preparaciones cosméticas incluyen principios activos, que desarrollan su efecto deseado en particular en valores ácidos de pH. A ellas pertenecen por ejemplo preparaciones, que incluyen ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (AHA) y ácidos beta-hidroxicarboxílicos (BHA), puesto que en estado neutralizado estos son entre poco efectivos y no efectivos. Las preparaciones ácidas correspondientes a las preparaciones ácidas que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, son descritas de manera análoga en WO 2009/135857, p. 67 a p. 69, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

- 35 Otra forma de ejecución de la invención son los productos autobronceadores que contienen poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

Los productos autobronceadores comunes en el comercio representan en general emulsiones O/W. En éstas, la fase acuosa está estabilizada mediante emulsificantes comunes en los cosméticos.

- 40 Mediante la aplicación de productos autobronceadores de acuerdo con la invención se alcanza no sólo un coloreado uniforme en la piel, se colorean también de manera uniforme áreas de la piel coloreadas de manera diferente por cambios patológicos o naturales

- 45 Como sustancias para el autobronceado se emplean de acuerdo con la invención de manera ventajosa entre otros glicerolaldehído, hidroximetilglioxal, γ -dialdehído, eritrosa, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (Jug Ion) así como la 2-hidroxil ,4-naftoquinona que se encuentra en las hojas de la Henna. Se prefiere de modo muy particular la 1,3-dihidroxiacetona (DHA), un azúcar trivalente que se encuentra en el cuerpo humano. También pueden usarse como sustancias para el autobronceado de acuerdo con la invención 6-aldo-D-fructosa y ninhidrina. En el sentido de la invención, se entienden como sustancias para el autobronceado también sustancias que provocan un color de piel derivado de tono marrón.

- 50 En una forma preferida de ejecución de la invención, tales preparaciones contienen sustancias para el autobronceado en una concentración de 0,1 a 10 % en peso y particularmente preferido de 0,5 a 6 % en peso, referida en cada caso al peso total de la preparación.

Preferiblemente estas preparaciones contienen 1,3-dihidroxiacetona como sustancia para el autobronceado. De modo más preferido, estas composiciones contienen filtros protectores contra la luz, orgánicos y/o inorgánicos. Las preparaciones pueden contener también pigmentos inorgánicos y/u orgánicos y/o modificados para que sean inorgánicos.

- 5 Otros ingredientes presentes preferiblemente en las preparaciones de acuerdo con la invención son mencionados por ejemplo en la DE 103 21 147 en los párrafos [0024] a [0132], a lo cual se hace referencia aquí en toda su extensión.

10 Un objetivo de la invención es también el uso de tales preparaciones para colorear la piel de organismos multicelulares, en particular la piel de humanos y animales, en particular también para armonizar el color de sitios de la piel pigmentados de manera diferente.

Otra forma de ejecución de la invención son las preparaciones para la limpieza y el cuidado de la boca y los dientes, que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

15 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para el cuidado y limpieza de la boca y los dientes, que contienen poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en WO 2009/135857, p. 69 a p. 70, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Otra forma de ejecución de la invención son las preparaciones para la depilación que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

20 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para la depilación que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en WO 2009/135857, p. 70 a p. 71, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Otra forma de ejecución de la invención son las preparaciones para dar forma duradera al cabello, que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención.

25 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para dar forma duradera al cabello que contienen los poliuretanos que pueden ser obtenidos de acuerdo con la invención, son descritas de manera análoga en WO 2009/135857, p. 71 a p. 73, a lo cual se hace referencia en toda su extensión.

Ejemplos

La invención es ilustrada mediante los siguientes ejemplos que no son limitantes.

En tanto no se indique de otro modo, los datos en porcentajes son porcentaje en peso.

Determinación de la viscosidad dinámica

30 Las viscosidades dinámicas de los poliuretanos de acuerdo con la invención fueron medidas en cada caso en una solución acuosa al 10 % en peso a 23°C. En los ejemplos citados abajo se determinó siempre la viscosidad dinámica a velocidades de corte de 100 1/s y 350 1/s. Estos dos valores permiten una declaración sobre si los poliuretanos de acuerdo con la invención muestran en dispersión acuosa un comportamiento de espesante de estructura viscosa o newtoniana.

35 Para la determinación de la viscosidad dinámica según DIN 53019 se emplearon:

- viscosímetro de rotación Physica Rheolab MCI Portable (firma Anton Paar);
- sistema de medida de cilindro, cilindro Z4 DIN (diámetro 14 mm)

Los polioles, alcoholes que tienen grupos etoxilo e isocianatos empleados a continuación fueron usados en la forma esencialmente libre de alcalinos (contenido de potasio <5 ppm).

40 Ejemplo de síntesis 1: Producción de un espesante asociativo PUR

A.1 Catalizador: 300 ppm de K como acetato de potasio

45 Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000 (BASF SE, peso molecular 6000 g/mol), 9,60 g de Lutensol®T010 (BASF SE), 11,10 g de Lutensol®AT11 (BASF SE), y 106 mg de acetato de potasio (= 300 ppm de potasio referido a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante la aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 6 horas se eliminaron las trazas de agua, hasta que finalmente el contenido de agua de la carga era de 230 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C.

Mediante adición de 5,88 g de hexametilendiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por 50 minutos, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 586,3 g de agua y de inmediato se añadió a la solución acuosa 7,33 g de Euxil®K701 (Schülke&Mayr) así como 70 mg del estabilizante 4-hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.1 ($M_n = 11700$ g/mol; $M_w = 26900$ g/mol) en forma de una solución clara con débil color amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,8 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.1 fue de 1550 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 1360 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de síntesis 2: Producción de un espesante asociativo PUR A.2

Catalizador: 600 ppm K como acetato de potasio

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 9,60 g de Lutensol®TO10, 11,10 g de Lutensol®AT11, y 212 mg de acetato de potasio (= 600 ppm de potasio al referido a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 5 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 225 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametilendiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por 50 minutos; hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 586,3 g de agua y de inmediato se añadieron a la solución 7,33 g de Euxil®K701 así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.2 ($M_n = 12300$ g/mol; $M_w = 29700$ g/mol) en forma de una solución clara, con débil color amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,1 %. La viscosidad de una solución al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.2 fue de 3700 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 3000 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de síntesis 3: Producción de un espesante asociativo PUR A.3

Catalizador: 900 ppm K como acetato de potasio

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 9,60 g de Lutensol®TO10, 11,10 g de Lutensol®AT11, y 318 mg de acetato de potasio (= 900 ppm de potasio referido a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 4 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 242 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametilendiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por 55 minutos, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 586,3 g de agua y de inmediato se añadieron a la solución acuosa 7,33 g del agente conservante Euxyl®K701 así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.3 ($M_n = 12700$ g/mol; $M_w = 33000$ g/mol) en forma de una solución clara, con débil color amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,6 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.3 fue de 6000 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 4400 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de síntesis 4: Producción de un espesante asociativo PUR A.4

Catalizador: 2000 ppm K como acetato de potasio

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 90,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 7,20 g de Lutensol®TO10, 8,33 g de Lutensol®AT11, y 530 mg de acetato de potasio (= 2000 ppm de potasio referido a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 5 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 210 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 4,41 g de hexametilendiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por 55 minutos, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 439,7 g de agua y de inmediato se añadieron a la solución acuosa 5,50 g del conservante Euxyl®K701 así como 50 mg del estabilizante 4-hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.4 ($M_n = 12500$ g/mol; $M_w = 31300$ g/mol) en forma de una solución clara, de color débilmente amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,6 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.4 fue de 5200 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 3800 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de síntesis 5: Producción de un espesante asociativo PUR A.5

Catalizador: 200 ppm K como acetato de potasio

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 100,00 g de polietilenglicol (Merck KGaA, peso molecular 10000 g/mol), 10,02 g de 2-decil-1-tetradecanol-20 EO, y 55 mg de acetato de potasio (= 200 ppm

de potasio referido a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 6 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 190 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80°C. Mediante adición de 2,52 g de hexametildisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80°C por 40 minutos, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 450,2 g de agua y de inmediato se añadieron a la solución acuosa 5,63 g del conservante Euxil®K701 así como 60 mg del estabilizante 4-hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.5 ($M_n = 19100$ g/mol; $M_w = 48500$ g/mol) en forma de una solución clara, de color débilmente amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,7 %. La viscosidad de una solución acuosa al 5 % en peso del polieterpoliuretano A.5 fue de >20000 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien >20000 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 1: Producción de un espesante asociativo PUR A.6 sin catalizador

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 9,60 g de Lutensol®TO10, y 11,10 g de Lutensol®AT11, y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 5 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 250 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por en total 32 horas, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 586,3 g de agua y de inmediato se añadieron a la solución acuosa 7,33 g de conservante Euxil®K701 así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.6 ($M_n = 10000$ g/mol; $M_w = 23200$ g/mol) en forma de una solución clara de débil color amarillo, la cual exhibía un contenido de sólidos de 18,8 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.6 fue de 100 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 100 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 2: Producción de un espesante asociativo PUR A.7 sin catalizador

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 100,00 g de polietilenglicol (Merck KGaA, peso molecular 10000 g/mol), y 10,02 g de 2-decil-1-tetradecanol-20 EO, y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 6 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 185 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 2,52 g de hexametildisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por en total 12 horas, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 450,2 g de agua y se añadieron a la solución acuosa de inmediato 5,63 g del agente conservante Euxil®K701 así como 60 mg del estabilizante 4-hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.7 ($M_n = 5200$ g/mol; $M_w = 14500$ g/mol) en forma de una solución clara, de color amarillo débil, la cual exhibía un contenido de sólidos de 18,5 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.7 fue de <100 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien <100 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 3: Producción de un espesante asociativo PUR A.8

Catalizador: Dibutilestano dilaurato

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 90,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 7,20 g de Lutensol®TO10, 8,33 g de Lutensol®AT11, y 144 mg de dibutilestano dilaurato (DBTL) (= 300 ppm de Sn referidos a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 5 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 250 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 4,41 g de hexametildisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por 60 minutos, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 440,3 g de agua y se añadieron de inmediato a la solución acuosa 5,50 g del agente conservante Euxil®K701 así como 60 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.8 ($M_n = 10100$ g/mol; $M_w = 22000$ g/mol) en forma de una solución clara de color amarillo débil, la cual exhibía un contenido de sólidos de 20,4 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.8 fue de 720 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 660 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 4: Producción de un espesante asociativo PUR A.9

Catalizador: DABCO

Se colocaron bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 9,60 g de Lutensol®TO10, 11,10 g de Lutensol®AT11, y 36 mg de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO; = 300 ppm referidas a la carga total) y a continuación se calentó a 100 °C. Mediante aplicación de un vacío de aproximadamente 10 mbar por 5 horas se eliminaron las trazas de agua hasta que finalmente el contenido de agua de la carga fue de 230 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de

- 5 hexametilendiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por un total de 13 horas, hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 0,0 %. Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 586,5 g de agua y se añadieron de inmediato a la solución acuosa 7,33 g del agente conservante Euxil®K701 así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo así el polímero A.9 ($M_n = 8500$ g/mol; $M_w = 17400$ g/mol) en forma de una solución clara de color amarillo débil, la cual exhibía un contenido de sólidos de 18,7 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10 % en peso del polieterpoliuretano A.9 fue de 105 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) o bien 105 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s).

Ejemplo de formulación 1:

Formulaciones cosméticas a base de un Cremophor® A6/ Cremophor® A25

- 10 Las formulaciones cosméticas mostradas a continuación fueron producidas mediante adición de la fase acuosa B a la fase oleosa A y subsiguiente adición a la emulsión O/W obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las siguientes formulaciones a partir de una base de Cremophor® A6/ Cremophor®A25.

Tabla 1.

Formulaciones a base de Cremophor® A6/ Cremophor® A25							
Fase	Ingredientes	F.1.1	F.1.2	F.1.3	F.1.4	F.1.6	F.1.8
Fase A	Cremophor®A 6	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Cremophor®A 25	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Lanette®O	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
	Aceite de parafina	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Luvitol®EHO	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
Fase B	Espesante PUR	A.1	A.2	A.3	A.4	A.6	A.8
		0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
	1,2-propilenglicol	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Agua	77,5 g	77,5 g	77,5 g	77,5 g	77,5 g	77,5 g
Fase C	Euxil®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

15 Ejemplo de formulación 2:

Formulación cosmética a base de éster de estearato

Las siguientes formulaciones cosméticas fueron producidas mediante adición de la fase acuosa B a la fase oleosa A y subsiguiente adición a la emulsión O/W obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las siguientes formulaciones a partir de una base de éster de estearato.

20

Tabla 2.

Formulaciones cosméticas basadas en una base de ésteres de estearato							
Fase	Ingredientes	F.2.1	F.2.2	F.2.3	F.2.4	F.2.6	F.2.8
Fase A	Cutina®GMS	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Lanette®18	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Dow Corning 345 Fluid	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g

Formulaciones cosméticas basadas en una base de ésteres de estearato							
	Cetiol®OE	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
	Abil®350	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Dry Flo PC	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g
	Myrj 52	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Fase B	Espesante PUR	A.1	A.2	A.3	A.4	A.6	A.8
		0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
	Glicerina	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Agua	79,0 g	79,0 g	79,0 g	79,0 g	79,0 g	79,0 g
Fase C	Euxy®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

Viscosidades de las formulaciones cosméticas F.1.1 a F.1.8. como una función de la concentración de sal

Tabla 3.

Formulación	Viscosidad [mPa*s] con adición de 2,0 % NaCl
F.1.1	12100
F.1.2	17100
F.1.3	26200
F.1.4	17000
F.1.6	6800
F.1.8	11400

5 Viscosidades de las formulaciones cosméticas F.2.1 - F.2.8 como una función de la concentración de sal

Tabla 4.

Formulación	Viscosidad [mPa*s] con adición de 2,0 % NaCl
F.2.1	16700
F.2.2	21800
F.2.3	21200
F.2.4	18100
F.2.6	10000
F.2.8	14700

Viscosidades der Poliuretanos A.1 - A.9 en agua, en función de velocidad de corte y concentración

Tabla 5.

Polímero	Concentración de polímero en agua [% en peso]	Viscosidad [mPa*s]	
		Velocidad de corte 100 1/s	Velocidad de corte 350 1/s
A.1	10	1550	1360
A.2	10	3700	3000
A.3	10	6000	4400
A.4	10	5200	3800
A.5	5	>20000	>20000
A.6	10	100	100
A.7	10	<100	<100
A.8	10	720	660
A.9	10	105	105

Ilustración 1. Cromatograma GPC de los poliuretanos A.5 y A.7.

5 Ejemplos de aplicación:

En este sitio se hace referencia en toda su extensión a los ejemplos industriales de aplicación, que se manifiestan en la WO 2009/135857 en las páginas 87 a 114.

Los poliuretanos PU.1 a PU.11 usados en los ejemplos de allí, son reemplazados para el propósito de esta invención por los poliuretanos A.1, A.2, A.3, A.4 o A.5 de la presente invención, de modo que las preparaciones cosméticas correspondientes son obtenidas de modo análogo.

A continuación se describen otras preparaciones típicas de la invención, sin embargo sin que estos ejemplos limiten la invención.

Aparte de la producción descrita aquí de las preparaciones cosméticas, pueden añadirse los poliuretanos A.1, A.2, A.3, A.4 o A.5 así como combinaciones de ellos a las emulsiones que se surgen también después de unificación de las fases de agua y aceite a 60-80°C o añadirse a la emulsión fría a aproximadamente 40°C.

Es también objetivo de la invención la adición subsiguiente de los poliuretanos que pueden obtenerse de acuerdo con la invención a una preparación cosmética, para ajustar la viscosidad deseada.

Los datos en porcentaje son % en peso, en tanto no se describa de modo expreso de otra forma.

Emulsión O/W

Fase	Ingrediente/ INCI	F.3.1	F.3.2	F.3.3	F.3.4	F.3.5
A	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.3.1	F.3.2	F.3.3	F.3.4	F.3.5
	Glicerina	3,0	5, 50	4,50	5,00	3,5
	Espesante PUR A.1	3,0	1,5	0,8	2,0	2,5
	Copolímero de hidroxietilacrilato/acriloldimetiltaurato de sodio, esqualeno, Polisorbato 60		1,0		0,5	
B	Gliceril estearato citrato	1,80	2,00	3,00	1,50	2
	Estearato de sacarosa	1,00	1,20	2,00	2,20	1,5
	Cetearilalcohol	1,80	2,00	1,50	2,40	2,8
	Etilhexilpalmitato	6,00	5,00	3,50	3,00	5,5
	Triglicérido caprílico/cáprico	5,00	5,00	1,00	2,00	3,5
	Octildodecanol	1,50	3,00	2,40	5,0	4,6
	Dimeticona	0,20	0,50	2,00	1,80	1,4
C	Copolímero de amonio acriloldimetiltaurato/ VP			0,5	0,1	
	Carbomer	0,05				0,1
D	Hidróxido de sodio	0,02				0,04
E	Bisabolol	0,5	0,3	0,20	0,35	1,0
	Mezcla de fenoxietanol, parabeno	1,00	0,60	0,70	0,60	0,5
	Perfume	0,05	0,10	0,10	0,05	0,05

Producción:

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C. Incorporar agitando la fase C en la fase B y a continuación incorporar agitando la fase A en la fase B/C y homogenizar brevemente.

- 5 Añadir (cuando sea necesario) la fase D y bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir los componentes de la fase E sucesivamente a la emulsión y bajo agitación enfriar a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

En lugar de la emulsión O/W que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también emulsiones O/W que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

10 Hidrodispersión

Fase	Ingrediente/ INCI	F.4.1	F.4.2	F.4.3	F.4.4	F.4.5
A	Estearilalcohol	0,5	1,5			2,0
	Cetilalcohol			1,00	2,5	
	Alquil C ₁₂₋₁₅ Benzoato		2,5		4,0	
	Dicapriléter		4,0			6,0
	Butilenglicol dicaprilato/dicaprato	4,0		2,0	1,0	
	Dicaprilcarbonato		2,0	3,0		4,0

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.4.1	F.4.2	F.4.3	F.4.4	F.4.5
	Ciclopentasiloxano, ciclohexasiloxano				2,0	0,5
	Aceite de Prunus Amygdalus Dulcis (almendra dulce)	2,0		0,5		
	Manteca de carité		2,0		1,0	
	Poliisobuteno hidrogenado	3,0	1,0	7,0	0,5	2,0
	Esqualeno				2,0	0,5
	Acetato de vitamina E	0,50		2,25		1,00
B	Polímero cruzado de acrilato/alquil C ₁₀₋₃₀ acrilato Crosspolimer	0,3	0,1	0,2	0,15	0,2
C	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
	Poliacrilamida, isoparafina C13-14, Laureth-7		1,0	1,5	0,75	
	Espesante PUR A.1	2,5	2,0	0,9	1,5	3,0
	Propilenglicol	3,00	5,0	2,5	7,50	10,0
D	Hidróxido de sodio	0,12	0,04	0,08	0,06	0,08
E	Niacinamida	0,30	3,0	1,5	0,5	0,20
	Agua	2,0	10,0	5,0	2,0	2,0
F	DMDM hidantoina		0,60	0,45	0,25	
	Metilparabeno	0,50		0,25	0,15	
	Fenoxietanol	0,50	0,40		1,00	
	Etilhexilglicerina			1,00		0,80
	Etanol	3,00	2,00	1,50		7,00
G	Fragancia	0,20		0,05		0,40

Producción:

Calentar por separado las fases A y C a aproximadamente 80°C.

- 5 Incorporar agitando la fase B en la fase A y a continuación homogenizar brevemente la fase C en la fase A/B. Añadir la fase D y bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir la fase E y bajo agitación enfriar a aproximadamente 30°C. Añadir las fases F y G a la emulsión y bajo agitación enfriar a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

En lugar de la hidrodispersión que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también hidrodispersiones que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

- 10 Emulsión de sólidos estabilizados

Fase	Ingrediente/ INCI	F.5.1	F.5.2	F.5.3	F.5.4	F.5.5
A	Aceite mineral	4,0	6,0	16,0	10,0	6,0

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.5.1	F.5.2	F.5.3	F.5.4	F.5.5
	Octildodecanol	9,0	9,0	5,0		
	Etilhexilisononanoato	9,0	9,0	6,0	5,0	8,0
	Isohexadecano	9,0	5,0		4,0	8,0
	Dimeticona	0,5	2,0	1,0		1,5
	Cera microcristalina, Paraffinum Liquidum		0,35		0,75	3,0
	Fenil trimeticona	2,0		1,0	2,5	3,0
	Silica	2,5			6,0	2,5
	Aluminio almidón octenilsuccinato	2,0	1,0	0,5		
	Almidón de yuca		0,5			
B	Dióxido de titanio, recubierto	1,0	0,5	3,0	2,0	4,0
	Óxido de zinc	5,0	10,0	2,0	3,0	
C	Polímero cruzado de amonio acriloidimetiltaurato/ Beheneth-25 metacrilato	0,2		1,0	0,5	
D	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
	Hidroxipropilmetilcelulosa			0,1		0,05
	Sorbitol	5,0	7,0	8,5	3,0	4,5
	Espesante PUR A.1	3,0	5,0	0,9	1,4	2,0
E	Parabenos mezclados	0,3	0,6	0,2		0,4
	Fenoxietanol	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4
	Diazolidinil urea			0,23	0,2	
F	Perfume	0,2		0,3	0,1	

Producción:

Calentar la fase A a 80°C.

Añadir la fase B a la fase A y homogenizar por 3 min. Incorporar agitando la fase C.

- 5 Dejar hinchar celulosa (cuando sea necesario) en agua, después añadir los ingredientes restantes de la fase D y calentar a 80°C.

Incorporar agitando la fase D en la fase A+B+C y homogenizar. Enfriar la emulsión bajo agitación a aproximadamente 40°C y añadir las fases E y F. Enfriar bajo agitación a temperatura ambiente y homogenizar.

- 10 En lugar de la emulsión de sólidos estabilizados que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también emulsiones de sólidos estabilizados que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

Crema protectora contra el sol

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente /INCI	F.6.1	F.6.2	F.6.3	F.6.4	F.6.5
A	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
	EDTA disódico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Glicerina	3,00	7,50	8,0	7,50	5,00
	Benzofenona-4	2,0			4,0	
	Acido fenilbenzimidazol sulfónico		0,50	4,00		8,0
	Trietanolamina	1,0	0,25	2,0	2,0	4,0
	Pantenol	0,5		0,75		1,0
	Espesante PUR A.1	2,5 g	0,5 g	2,0 g	4,0	1,5
	Goma xantan		0,3	0,15		0,2
B	Octocrileno	8,0			7,5	
	Etilhexilmetoxicinamato, dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato	5,0	10,0	8,0	3,0	7,0
	Steareth-21	2,0	3,0		2,5	
	Steareth-2	1,5				
	PEG-40 Estearato			1,0		2,0
	Glicerínmonoestearato SE		1,0	3,0	1,5	1,5
	Dibutil adipato	3,0	5,0	3,5	2,5	2,0
	Cetearil alcohol	2,0			0,5	3,0
	Estearil alcohol	1,5	3,0	2,5	0,6	2,0
	Butyrospermum Parkii (manteca de carité)	1,0	0,5		1,0	1,5
	Dimeticona	1,0	0,5	1,5	0,8	2,0
	Copolímero de PVP hexadeceno	0,20		0,50	0,8	1,00
	Bisabolol	0,2	0,1			0,3
C	DMDM hidantoina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75
	Agua, jugo de hoja de Aloe Barbadensis			0,5	1,0	
	Alfa-glucosilrutina	0,60	0,5	0,4	0,25	0,3
	Perfume	0,10	0,25	0,30	0,40	0,20

Producción:

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C.

ES 2 545 814 T3

Incorporar agitando la fase A en la fase B y homogenizar brevemente.

Bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir los componentes de la fase C sucesivamente a la emulsión y bajo agitación enfriar a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

- 5 En lugar de la crema protectora contra el sol que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen cremas protectoras contra el sol que contienen uno o varios de los A.2, A.3, A.4 o A.5.

Crema para la cara con ascorbilfosfato de sodio

Fase	Ingrediente/ INCI	F.7.1	F.7.2	F.7.3	F.7.4	F.7.5
A	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
	Butilenglicol	5,0	6,5	5,5	3,5	4,0
	Espesante PUR A.1	3,5	1,5	2,5	5,0	2,0
	Goma xantan	0,25		0,2	0,1	
	Sorbato de potasio	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Imidazolidinil Urea	0,3		0,2		
B	Cetil fosfato de potasio	1,5	2,0	1,9	2,5	1,0
	Triglicérido caprílico/cáprico	2,0	5,0	3,0	4,0	2,5
	Estearilalcohol	0,5	1,5	2,0	1,0	3,0
	Cetearilalcohol, Dicetilfosfato, Ceteth-10 fosfato	1,5	2,0	1,8	1,9	2,1
	Aceite de semilla de Simmondsia Chinensis (Jojoba)	3,0	1,5	0,5	1,0	2,5
	Aceite mineral	2,0	5,0	10,0	7,5	4,0
	Mezcla de parabenos	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C	Ascorbilfosfato de sodio	5,0	2,0	3,0	4,0	1,5
	Ácido láctico	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Agua	10,0	4,0	5,0	10,0	3,0
D	Tocoferol	0,1			0,2	
	Retinol		0,03	0,025		0,05
E	Fragancia	0,1	0,05	0,05	0,1	0,15

Producción

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C.

- 10 Incorporar agitando la fase A en la fase B y homogenizar.

Incorporar agitando la fase C en la fase A+B y homogenizar. Bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Ajustar el valor de pH de la fase C con ácido láctico a <6,5. Añadir la fase C y bajo agitación enfriar a aproximadamente 30°C. Añadir las fases D y E. Bajo agitación enfriar a temperatura ambiente y homogenizar brevemente.

ES 2 545 814 T3

Indicación: ajustar el valor de pH de la emulsión a < 6,5 con ácido láctico

En lugar de la crema para la cara que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también cremas para la cara que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

Crema de ácido hidroxicarboxílico

Fase	Ingrediente/ INCI	F.8.1	F.8.2	F.8.3
A	Ceteareth-6, estearilalcohol	2,0		2,5
	Ceteareth-25	2,0		2,5
	PEG-100 estearato, gliceril estearato		3,5	0,5
	Poligliceril-3 diestearato		2,0	
	Aceite mineral	8,0	3,5	5,0
	Cetearil etilhexanoato	7,0	5,5	4,0
	Sorbitano estearato	0,5	1,5	0,5
	Cera Alba		0,5	1,0
	Cetilalcohol	1,5	3,5	4,0
	Dimeticona	0,2	2,0	0,5
B	Pantenol	1,0	0,5	0,3
	Propilenglicol	3,0	2,0	5,0
	Espesante PUR A.1	1,0	3,0	5,0
	Hidroxiácido	3,0	7,0	10,0
	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
C	Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.
D	Bisabolol	0,2	0,1	0,3
	Conservante	q.s.	q.s.	q.s.
	Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.

5

Indicación

Alfa-hidroxiácidos: ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido glicólico

Di-hidroxiácidos: ácido tartárico

Beta-hidroxiácidos: ácido salicílico

10 Ajustar el valor de pH a > 3

Producción

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80°C. Dado el caso, ajustar el valor de pH de la fase B con NaOH a >3. Incorporar agitando la fase B en la fase A, homogenizar brevemente.

ES 2 545 814 T3

Enfriar a aproximadamente 40°C bajo agitación, añadir sucesivamente los componentes de la fase D, homogenizar una vez más.

En lugar de las cremas de ácido hidroxicarboxílico que contienen espesante de poliuretano A.1, se producen también cremas de ácido hidroxicarboxílico que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

5 Emulsión con principio activo desodorante

Fase	Ingrediente/ INCI	F.9.1	F.9.2	F.9.3	F.9.4	F.9.5
	Ceteareth-6, Estearil Alcohol	1,5	2,0			1,0
	Ceteareth-25	1,5	0,5			1,0
	Aceite hidrogenado de castor PEG-40	0,5	1,0	2,0		
	Gliceril estearato		0,5	2,0	1,0	
	Cetilalcohol	2,0	1,0	0,5	2,5	0,2
	Glicéridos hidrogenados de coco	2,0			1,0	0,5
	Poliisobuteno hidrogenado		10,0	20,0	5,0	3,0
	Deciloleato	3,0	2,0		8,0	5,0
	Bis-PEG/PPG-14/14 Dimeticona, ciclopentasiloxano	3,0	3,5	4,0	2,0	1,5
	Talco	3,0	2,5			1,5
	Silicato de magnesio y aluminio	1,0		0,5	1,0	1,5
B	Propilenglicol	10,0	5,0	7,5	20,0	15,0
	Espesante PUR A.1	0,5	1,0	3,0	3,5	2,0
	Goma xantan	0,2	0,1			0,05
	Cetil hidroxietilcelulosa	0,3			0,1	
	Clorhidrato de aluminio	5,0	10,0	20,0		
	Aluminio zirconio Tetrachlorohydrex GLY		15,0		50,0	20,0
	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
C	Agente neutralizante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
D	Alcohol	5,0	10,0	25,0	7,5	6,0
	Alantoina	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Conservante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Producción

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C.

Incorporar agitando la fase B bajo homogenización en la fase A. Dado el caso, con la fase C ajustar a pH 4-5. Enfriar a aproximadamente 40°C, añadir la fase D y bajo agitación dejar enfriar a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

Indicación: ajustar el valor de pH de la emulsión a 4-5

- 5 En lugar de la emulsión con principio activo desodorante que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también emulsiones con principio activo desodorante que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

Cremas para la depilación

Fase	Ingrediente/ INCI	F.10.1	F.10.2	F.10.3
A	Gliceril estearato	1,0		
	Ceteareth-12		1,0	2,0
	Ceteareth-20		1,0	2,0
	Estearilalcohol		4,0	1,0
	Cetilalcohol	4,0		1,0
	Aceite mineral		6,0	4,0
	Aceite semilla de Prunus Armeniaca (albaricoque)	3,0	1,0	2,0
B	Propilenglicol	1,0	2,0	10,0
	Carbonato de calcio	10,0		
	Hidróxido de calcio	7,0		
	Hidróxido de sodio		0,4	0,6
	Tioglicolato de calcio	5,0	3,0	5,0
	Espesante PUR A.1	3,0	1,5	2,0
	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
C	Tocoferol	0,1	0,2	0,15
	Bisabolol	0,2	0,1	0,3
	Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.

10 Producción

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80°C.

Incorporar agitando bajo homogenización la fase B en la fase A, homogenizar brevemente.

Enfriar a aproximadamente 40°C, añadir la fase C, enfriar bajo agitación a temperatura ambiente y homogenizar una vez más.

15 Indicación: ajustar el valor de pH de la emulsión a > 10

En lugar de las cremas para depilación que contienen espesante de poliuretano A.1, se producen también cremas para depilación que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 y A.5.

Emulsión para autobronceado

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.11.1	F.11.2	F.11.3	F.11.4
A	Isohexadecano	4,0	2,0	3,0	1,0
	Dimeticona	1,0	1,0	0,5	1,5
	Cetearilalcohol	2,0	2,5	1,5	2,5
	Isopropil miristato	1,0		2,0	3,0
	Aceite de semilla de Simmondsia Chinensis (Jojoba)	2,0	1,0	0,5	0,5
	Poligliceril-3 metilglucosa diestearato	3,0		3,5	
	PEG-40 estearato		2,5		2,0
	Lecitina	0,5			1,0
	Cetearil glucósido	0,5		0,5	
	Sorbitano oleato		0,5	0,5	0,3
B	Glicerina	4,0			5,0
	Butilenglicol		4,0	3,0	
	Espesante PUR A.1	1,0	3,0	1,5	2,5
	Goma xantan	0,1			0,1
	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
C	Dihidroxiacetona	1,5	5,0		
	Eritrulosa			2,0	4,0
	Agua	5,0	10,0	5,0	8,0
	Ácido cítrico	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
D	Bisabolol	0,3	0,5	0,2	0,4
	Tocoferil acetato	0,7	0,5	0,6	1,0
	Conservante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Producción

Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C.

- 5 Incorporar agitando la fase B en la fase A y homogenizar brevemente.

Bajo agitación, enfriar a aproximadamente 40°C, añadir la fase C y bajo agitación enfriar a aproximadamente 30°C. Añadir sucesivamente los componentes de la fase D y enfriar bajo agitación a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

Indicación: ajustar el valor de pH de la emulsión a 4-5,5

En lugar de la emulsión para autobronceado que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también emulsiones para autobronceado que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

Champú acondicionador

Ingrediente/ INCI	F.12.1	F.12.2	F.12.3	F.12.4
Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
Laureth sulfato de sodio	35,7		30,0	12,0
Cocamidopropil Betaína	13,5	15,0		
Cocoanfodiacetato de disodio		10,0		
Cocoanfoacetato de sodio			6,0	
Polisorbato 20		5,0		
Decilglucósido		5,0		1,5
Laureth-3		2,0		
Laureth sulfato de sodio, Glicol diestearato, Cocamida MEA, Laureth-10			3,0	2,0
Coco-Glucósido, gliceril oleato				5,0
Dimeticona			2,0	
Polímero acondicionador	2,0	0,5	0,75	0,4
Espesante PUR A.1	0,75	1,2	0,5	1,0
PEG-150 diestearato		3,0		
Ácido cítrico		q.s.	q.s.	
Conservante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Pigmento	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Cloruro de sodio			1,0	1,0

- 5 Se entiende por polímero acondicionador Polyquaternium-7, PQ-10, PQ-16, PQ-39, PQ-44, PQ-46, PQ-67, cloruro de guarhidroxipropiltrimonio, PQ-87 así como combinaciones de estos.

En lugar del champú acondicionador que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también champú acondicionadores que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 y A.5.

Acondicionador para el cabello

Fase	Ingrediente/ INCI	F.13.1	F.13.2	F.13.3	F.13.4	F.13.5
A	Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
	Espesante PUR A.1	2,5	1,5	3,0	0,6	2,0

ES 2 545 814 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.13.1	F.13.2	F.13.3	F.13.4	F.13.5
	Hidroxietilcelulosa	0,05	0,1		0,2	
	Propilenglicol	1,0	2,0		0,8	0,5
	Pantenol	0,5		0,75	0,25	0,3
B	Quaternium-91, Cetearilalcohol, metosulfato de cetrimonio	2,0				1,5
	Diestearoiletil hidroxietilmonio metosulfato, Cetearilalcohol			3,0	4,0	
	Poliisobuteno hidrogenado	1,0	1,5		1,0	
	Ciclopentasiloxano			2,0	1,0	0,5
	Isopropilpalmitato		1,0		2,0	
	Aceite de Persea Gratissima (aguacate)					2,5
	Steareth-2	0,75		0,5		
	Ceteareth-6, Estearilalcohol		1,5			0,5
	Ceteareth-25		1,5			
	Cetearilalcohol	2,0	1,5	0,5	4,0	
C	Copolímero de acrilato/alquil C ₁₀₋₃₀ acrilato	0,1			0,2	0,15
D	Cloruro de cetrimonio	1,5		3,0		
	Polímero acondicionador	2,0	6,0	3,0	1,5	0,8
E	Conservante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Fragancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Se entiende por polímero acondicionador Polyquaternium-7, PQ-10, PQ-16, PQ-39, PQ-44, PQ-46, PQ-67, cloruro de guarhidroxipropiltrimonio, PQ-87 así como combinaciones de estos

Producción

- 5 Calentar por separado las fases A y B a aproximadamente 80 °C.

Incorporar agitando la fase C en la fase B, a continuación incorporar agitando la fase A en la fase B/C y homogenizar brevemente.

- 10 Bajo agitación enfriar a aproximadamente 50°C, añadir sucesivamente los componentes de la fase D y bajo agitación enfriar a aproximadamente 30°C. Añadir sucesivamente los componentes de la fase E y enfriar bajo agitación a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

En lugar del acondicionador para el cabello que contiene espesante de poliuretano A.1, se producen también acondicionadores para el cabello que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4 o A.5.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de poliuretanos que incluye
 - I) por lo menos dos segmentos hidrofílicos S,
 - II) por lo menos un segmento hidrofílico P diferente de S,
 - 5 III) por lo menos dos segmentos hidrófobos terminales T,
 - IV) por lo menos dos segmentos hidrófobos D diferentes de T,donde
 - a) a cada segmento T sigue inmediatamente un segmento S,
 - b) a cada segmento S en por lo menos un lado sigue por lo menos un segmento D,
 - 10 c) a cada segmento P siguen por lo menos dos segmentos D,caracterizado porque
la producción ocurre en presencia de por lo menos una sal de ácido carboxílico de por lo menos un metal elegido de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y sus mezclas.
2. Método según la reivindicación 1, donde al menos una parte de los poliuretanos contiene segmentos de alofanato.
- 15 3. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 o 2, donde al menos una parte de los poliuretanos contiene segmentos de isocianurato.
4. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de solventes que son diferentes de la sustancia que introduce los segmentos hidrofílicos e hidrófobos en los poliuretanos, referido a la mezcla de reacción, está en el rango de 0 a 10 % en peso.
- 20 5. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el método es de una etapa.
6. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque adicionalmente se obtienen también poliuretanos que incluyen
 - I) por lo menos dos segmentos hidrofílicos S,
 - II) ningún segmento hidrofílico P,
 - 25 III) por lo menos dos segmentos hidrófobos terminales T,
 - IV) por lo menos un segmento hidrófobo D diferente de T,donde
 - a) a cada segmento T sigue inmediatamente un segmento S,
 - b) a cada segmento S sigue un segmento D.
- 30 7. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el por lo menos un segmento hidrofílico P exhibe un peso molecular promedio aritmético de 4000 a 12000 g/mol.
8. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la producción ocurre en presencia de por lo menos un carboxilato de potasio.
- 35 9. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la producción ocurre en presencia de menos de 10 ppm de estaño.
10. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la producción ocurre en presencia de menos de 10 ppm de zinc.

11. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque para la producción de los poliuretanos se emplea en cada caso por lo menos

- un alcohol C_4 - C_{30} que tiene grupos alcóxido,

- un poliéterdiol y

5 - un diisocianato.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque

- al menos un alcohol C_4 - C_{30} es un alcohol C_{12} - C_{30} ramificado,

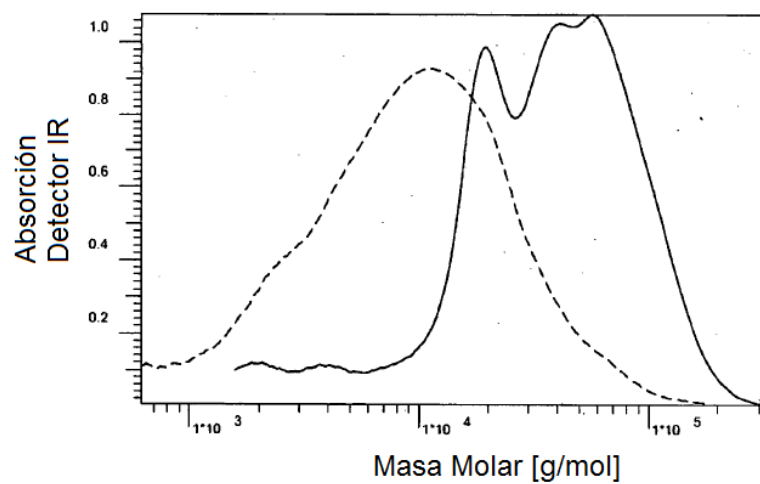
- al menos un poliéterdiol exhibe un peso molecular M_n en el rango de 4000 a 12000 g/mol y

- al menos un diisocianato es un diisocianato alifático.

10 13. Uso de poliuretanos que pueden ser obtenidos según un método según las reivindicaciones 1 a 12 en preparaciones acuosas.

14. Preparaciones que contienen por lo menos un poliuretano que puede ser obtenido según un método según las reivindicaciones 1 a 12.

FIG 1



Línea continua: **A.5** (de acuerdo con la invención 200 ppm K como KOAc): Masa Molar alta

Línea punteada **A.7** (no de acuerdo con la invención, sin KOAc): Masa Molar baja