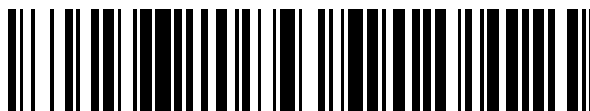


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 731**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2011** **PCT/EP2011/068072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012** **WO12052383**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011** **E 11770436 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2630175**

54 Título: **Espesante de poliuretano**

30 Prioridad:

22.10.2010 EP 10188540

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

22.12.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

TÜRK, HOLGER y
WENDEL, VOLKER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 594 731 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 de una etapa para la producción de poliuretanos, que contienen por lo menos tres secciones hidrofílicas, por lo menos cuatro secciones hidrófobas, dado el caso segmentos de alofanato y dado el caso segmentos de isocianurato, en presencia de carboxilatos de metales alcalino(térreos).

Además, la presente invención se refiere a los poliuretanos obtenibles de esta forma, su empleo como espesantes para preparaciones acuosas así como preparaciones acuosas que contienen tales poliuretanos.

Desde hace tiempo se usan los poliuretanos en numerosos campos 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 propiedades fisicoquímicas muy diferentes.

Los agentes espesantes se usan en gran extensión para la elevación de la viscosidad de preparaciones acuosas, por ejemplo en el campo de los cosméticos, alimentación humana y animal, farmacia y para detergentes, colores y lacas. Entre otros, como agentes espesantes se conocen también los poliuretanos.

Por ejemplo, los expertos denominan a las soluciones o dispersiones de poliuretano en fase acuosa o predominantemente acuosa que puede ser diluida con agua, como espesantes HEUR ("copolímeros de uretano modificados con óxido de etileno para que sean hidrófobos"), y se usan ya desde hace tiempo en los más diversos campos de aplicación para el espesamiento de colores en dispersión en base acuosa.

Como principio activo para la acción espesante de los espesantes HEUR se asume que el segmento de polietilenglicol asegura la compatibilidad con agua y el segmento hidrófobo, mediante una asociación mutua así como con partículas dispersas de agente aglutinante del colorante en dispersión que va a espesarse, construye en este una unión molecular tridimensional que aporta viscosidad.

También se usan espesantes en el ámbito de las preparaciones cosméticas. De los agentes espesantes para preparaciones cosméticas se espera una suficiente acción espesante, también en preparaciones fuertemente salinas. Además, tales agentes espesantes deberían generar preparaciones cosméticas con buena textura y agradable sensación sobre la piel. Debería darse la compatibilidad con otras numerosas sustancias auxiliares, en particular con sales y surfactantes, y también la capacidad de incorporarse del espesante en sí mismo y así como de las otras sustancias auxiliares.

Además, las preparaciones espesas tienen que exhibir también con almacenamiento de largo plazo, cambios en la temperatura y pH, una reología y calidad física y química esencialmente consistentes. Por último, estos espesantes deberían producirse aún de manera económica y sin una carga ambiental apreciable.

Los documentos US 4079028 y US 4155892 divulgan entre otros, espesantes de poliuretanos lineales. La producción de los poliuretanos allí mencionados ocurre en solución en dos etapas y es catalizada por el catalizador dibutilestañodilaurato (DBTL) común en la química de los poliuretanos.

Los documentos EP 1584331 y EP 1013264 describen espesantes de poliuretano para preparaciones cosméticas. Estos son producidos en un método de una etapa sin uso de un catalizador, a partir de polioliol, poliisocianato y alcohol graso, el cual puede estar etoxilado.

El documento WO 2006/002813 describe espesantes de poliuretano para diferentes aplicaciones en medios acuosos. Estos espesantes son producidos en un método de una etapa, 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 por lo menos difuncionales. Al respecto, se usa un exceso de grupos NCO. Como catalizador se usa 1,8-diazabicyclo-[5-4-0]undec-7-eno (DABCO).

El documento WO 02/88212 describe poliuretanos a partir de alcoholes etoxilados de cadena larga y oligómeros cíclicos de diisocianato, por ejemplo isocianuratos. Los poliuretanos descritos son producidos sin uso de polioles y catalizadores.

El documento EP 725097 describe un espesante de poliuretano, en cuya producción reacciona una mezcla de poliéter de poliéteroles y monoalcoholes alcoxilados con poliisocianatos, en una etapa, bajo catálisis con DBTL, diazabicyclooctano, o dioctoato de estaño, en el que la relación de NCO a OH equivalentes está en el intervalo de 0,9:1 a 1,2:1. Estos espesantes son sugeridos para el uso en el ámbito de bajas fuerzas de cizallamiento, por ejemplo para el proceso de colores en dispersión acuosa.

Los documentos EP 1241198, EP 1241199, y EP 1241200 describen la producción de espesantes de poliuretano bajo catálisis con DBTL y uso de polieterpolioles o bien polieterpolioles que tienen grupos uretano, con

funcionalidades mayores a 2, como por ejemplo azúcares o glicerina etoxilados.

Los documentos EP 761780 y EP 1111014 describen espesantes de poliuretano de polioli, diisocianato y alcoholes ramificados. La producción ocurre en una etapa, en seco sin uso de catalizadores.

- 5 Los documentos WO 2009/135856 y WO 2009/135857 describen poliuretanos que pueden dispersarse en agua, con una columna vertebral esencialmente lineal, construida de secciones alternativamente hidrofílicas e hidrófobas, y sus aplicaciones. La producción de poliuretanos ocurre en dos etapas y es catalizada por compuestos de titanio o zinc.

El uso de una combinación de catalizador de propiltitanato y acetato de zinc, para la producción de poliuretanos es descrito en EP 0 613 914 A1.

- 10 Fue un objetivo de la presente invención poner a disposición un método para la producción de un espesante novedoso para preparaciones que contienen agua, en particular preparaciones cosméticas. El método de producción debería poder ser ejecutado de manera simple y económica y los espesantes novedosos deberían exhibir un efecto espesante tan bueno como fuera posible.

- 15 Además, el efecto espesante de los espesantes novedosos al menos no debería reducirse por la presencia de sales en las preparaciones acuosas.

- 20 También es deseable una adherencia tan baja como sea posible del espesante sobre superficies como vidrio o acero, puesto que esto conduce a ventajas en la producción de las formulaciones. Así puede alcanzarse, para baja adherencia, un vaciamiento más fácil de los recipientes de producción en la fabricación de las preparaciones cosméticas. Además, es importante también una buena textura de las preparaciones cosméticas que contienen el espesante de acuerdo con la invención, en particular se pretende aquí una estructura lisa, no grumosa o arenosa.

Otro objetivo fue la preparación de espesantes de poliuretano con las propiedades descritas, que adicionalmente estén libres de estaño, puesto que esto es deseable para aplicaciones cosméticas.

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

- 25 I) por lo menos dos secciones S hidrofílicas,
II) por lo menos una sección P hidrofílica diferente de S,
III) por lo menos dos secciones T hidrófobas terminales,
IV) por lo menos dos secciones D hidrófobas diferentes de T, en las que
a) a cada sección T sigue inmediatamente una sección S,
30 b) a cada sección S en por lo menos un lado sigue por lo menos una sección D,
c) a cada sección P siguen por lo menos dos secciones D,

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 y metales alcalinotérreos, y porque el método es de una etapa.

- 35 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen también poliuretanos, que comprenden

- I) por lo menos dos secciones S hidrofílicas,
II) ninguna sección P hidrofílica diferente de S,
III) por lo menos dos secciones T hidrófobas terminales,
IV) una sección D hidrófoba diferente de T, en la que
40 a) a cada sección T sigue inmediatamente una sección S y
b) a cada sección S sigue una sección D.

Preferiblemente, los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención pueden dispersarse en agua. Esto abarca de acuerdo con la invención que ellos forman también emulsión en agua o son completa o parcialmente solubles en agua.

Los poliuretanos obtenibles 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.

5 Tales ramificaciones pueden estar presentes tanto en la sección hidrófoba como también en la sección hidrofílica.

En una forma de realización de la invención, al menos una parte de la sección T terminal hidrófoba es ramificada.

En una forma de realización de la invención al menos una parte de la sección D hidrófoba es ramificada.

10 Una ventaja del poliuretano que puede obtenerse 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 recurrirse a poliisocianatos con estructuras ensambladas previamente de isocianurato o alofanato, como compuestos de partida. Por un lado, mediante ello se ajustan los materiales de partida a un precio económico y por el otro pueden ajustarse a la medida deseada las cantidades deseadas de tales posiciones de ramificación, mediante la cantidad de catalizador. Además, el método de acuerdo con la invención conduce con menor rapidez a estructuras ramificadas, comparado con el uso de estructuras ensambladas previamente de isocianurato o alofanato.

15 La columna vertebral del poliuretano de acuerdo con la invención está construida de secciones hidrófobas e hidrofílicas alternantes, en la que las secciones hidrófobas e hidrofílicas se alternan concretamente en la secuencia, pero pueden ser diferentes en tamaño, longitud y naturaleza. En los poliuretanos de acuerdo con la invención preferiblemente una sección hidrofílica sigue en ambos lados a una sección hidrófoba. Estas secciones hidrófobas 20 pueden ser iguales o diferentes independientemente una de otra. Cada sección puede ser de cadena corta o ser un radical oligómero o un radical polímero. Se entiende por "sigue a una sección" que la conexión ocurre inmediatamente, es decir que las dos secciones en cuestión son directamente adyacentes en la molécula de polímero.

Secciones hidrofílicas

25 "Hidrofílica" denomina al respecto aquella sección, que muestra una interacción pronunciada con agua. En general, las secciones hidrofílicas consisten en radicales de sustancias que son hidrofílicas en sí mismas.

30 Son grupos hidrofílicos típicos conocidos por los expertos, por ejemplo los radicales poliéter no iónicos. Los radicales poliéter pueden ser radicales óxido de homo-alquileo, o contener mezclas de diferentes radicales óxido de alquileo. Estos radicales óxido de alquileo diferentes pueden estar distribuidos de manera aleatoria en los radicales poliéter o estar presentes en forma de bloque. Son radicales poliéter preferidos los radicales óxido de homo-etileno. A continuación, se denomina el óxido de etileno también como EO, el óxido de propileno también como PO.

35 Según otra forma de realización, los radicales poliéter contienen mezclas de radicales EO y radicales PO. Estos pueden estar distribuidos aleatoriamente en los radicales poliéter o estar presentes en forma de bloque. En una forma preferida de realización, los radicales EO y PO están presentes en forma de bloque.

A una forma particularmente preferida de realización pertenecen los 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 óxido de etileno y como otros radicales óxido de alquileo, exhiben radicales óxido de propileno. De modo muy particular, preferiblemente los radicales poliéter consisten en radicales óxido de etileno.

40 La hidrofilia de una sustancia puede ser determinada por ejemplo mediante una medición de turbidez en una solución acuosa.

45 Las secciones hidrofílicas preferidas son solubles en agua. Para el propósito 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 a 20°C y 1 bar de presión son solubles en 1 litro de agua, con aspecto claro para el ojo humano, es decir sin turbidez visible. Con ello, son solubles en agua sustancias que son solubles en 1 litro de agua, preferiblemente agua desmineralizada, en una cantidad de por lo menos 1 g, preferiblemente por lo menos 10 g a 20°C y 1 bar de presión, de manera clara para el ojo humano, es decir sin turbidez visible.

Secciones hidrófobas

50 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano que contienen en cada caso al menos dos secciones T terminales hidrófobas y al menos dos secciones D adicionales hidrófobas.

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen también moléculas de poliuretano, que contienen al

menos dos secciones T terminales hidrófobas y sólo una sección D hidrófoba.

En general, las secciones hidrófobas consisten en radicales de sustancias, que son solo poco miscibles en agua o no lo son y preferiblemente son simultáneamente lipofílicas, es decir son bien solubles en solventes apolares, como por ejemplo grasas y aceites.

- 5 Son secciones T hidrófobas típicas por ejemplo radicales hidrocarburo, en particular radicales hidrocarburo de cadena larga.

En una forma de realización de la invención, los radicales hidrocarburo son no ramificados. En otra forma de realización de la invención, los radicales hidrocarburo son ramificados.

- 10 En otra forma de realización 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 las secciones hidrófobas de los poliuretanos de acuerdo con la invención.

- 15 Los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contienen por lo menos dos secciones (T) terminales hidrófobas, que independientemente una de otra pueden ser iguales o diferentes.

En una forma preferida de realización, al menos una parte del poliuretano de acuerdo con la invención contiene más de dos secciones (T) terminales hidrófobas.

Las secciones T terminales hidrófobas pueden ser ramificadas o no ramificadas. Preferiblemente por lo menos una de las dos secciones T terminales hidrófobas es ramificada.

- 20 En una forma preferida de realización, las secciones T terminales hidrófobas contienen al menos un radical alquilo. En una forma particularmente preferida de realización, este radical alquilo comprende 4 a 30 átomos de carbono, de modo particular 6 a 26 y de modo muy particular preferiblemente 8 a 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización, este radical alquilo comprende 4 a 30 átomos de carbono, de modo particular 8 a 30 y de modo muy particular preferiblemente 12 a 30 átomos de carbono.

- 25 Preferiblemente la longitud de cadena de la cadena principal de un radical alquilo, el cual está presente en las secciones T, es de 4 a 30 átomos de carbono. Al respecto, son por ejemplo radicales 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, henicoso, docosano, tricosano, isotricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, 2-octildodecano, 2-dodecilhexadecano, 2-tetradeciloctadecano, 2-deciltetradecano, o isooctadecano ramificado con monometilo.
- 30

Así mismo, las secciones T hidrófobas comprenden también radicales de cicloalcanos y cicloalquenos como se describen por ejemplo en EP 761780 A2, p.4, f. 56-58, radicales de alquenos como se describen por ejemplo en EP 761780 A2, p.4, f. 51-52, o radicales alquilarilo como se describen por ejemplo en EP 761780 A2, p.4, f. 53-55.

- 35 De modo particular, preferiblemente las secciones T contienen los radicales alquilo descritos anteriormente con un número de átomos de carbono en el intervalo de 8 a 30, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 12 a 30 átomos de carbono.

Las secciones T consisten preferiblemente en radicales alifáticos, pero pueden contener también radicales aromáticos.

- 40 Preferiblemente por lo menos una sección T es un radical alquilo ramificado.

Preferiblemente las cadenas laterales son también radicales alquilo o radicales alquilenos, de modo particular preferiblemente radicales alquilo, en particular radicales alquilo no ramificados.

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

- 45 En una forma de realización, las ramificaciones son claramente más cortas que la cadena principal. En una forma de realización cada ramificación de la sección T del poliuretano de acuerdo con la invención tiene una longitud de cadena, que corresponde a máximo la mitad de la longitud de cadena de la cadena principal de esta sección T. En una forma de realización las ramificaciones son claramente más cortas que la cadena principal. En una forma

preferida de realización, los radicales alquilo ramificados son radicales isoalquilo y/o neoalquilo. En una forma preferida de realización, como radicales alquilo ramificados se usan radicales de iso-alcanos. De modo particular se prefiere un radical alquilo C₁₃, en particular un radical isoalquilo-C₁₃.

5 En otra forma de realización, la sección T comprende radicales alquilo ramificados, cuyas cadenas laterales poseen una longitud de cadena de por lo menos 4, preferiblemente de por lo menos 6 átomos de carbono.

La introducción de la sección T en el poliuretano de acuerdo con la invención puede ocurrir de diferentes formas.

En una forma preferida de realización, las secciones T son introducidas simultáneamente y conjuntamente con secciones S hidrofílicas, mediante el uso de alcoholes alcoxilados.

Son alcoholes adecuados por ejemplo los alcoholes alcoxilados

10 - alcoholes lineales de fuentes naturales o de la reacción de construcción de Ziegler de etileno en presencia de catalizadores de alquilaluminio. Son ejemplos de alcoholes lineales adecuados C₆-C₃₀ lineales, en particular alcoholes C₁₂-C₃₀. Como alcoholes particularmente preferidos se mencionan: 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

15 NAFOL® 22+(Sasol).

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

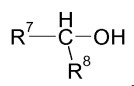
20 - Alcoholes, que están ramificados en la posición 2; al respecto son alcoholes Guerbet conocidos por los expertos, que están disponibles por formación de dímeros de alcoholes primarios mediante la denominada reacción de Guerbet. Como alcoholes particularmente preferidos se mencionan aquí: Isofol®12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

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

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



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



en las que

30 - R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ independientemente uno de otro tienen 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 los átomos de carbono de los alcoholes es máximo 30,

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

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

35 En una forma de realización se usan mezclas de alcoholes grasos C₁₆-C₁₈ etoxilados, para introducir sección T en el poliuretano.

En una forma de realización se usa como por lo menos uno de los alcoholes usados, un compuesto lineal no iónico de la fórmula estructural RO(CH₂CH₂O)_xH, en la que R representa un radical alquilo C₁₆-C₁₈ lineal, y con x = 3, 5, 7, 8, 11, 13, 18, 25 o 80, preferiblemente x = 11. Un alcohol graso etoxilado lineal así es obtenible comercialmente por ejemplo como Lutensol®AT11.

40 En una forma de realización de la invención se usan mezclas de alcoholes de cadena larga lineales etoxilados y ramificados etoxilados, en particular mezclas de los tipos previamente mencionados.

En otra forma de realización, se usan iso-oxoalcoholes C₁₃ etoxilados o mezclas de ellos, para introducir secciones

T en el poliuretano.

5 En una forma de realización, como por lo menos uno de los alcoholes empleados se usa un compuesto no iónico ramificado de la fórmula estructural $RO(CH_2CH_2O)_xH$, en la que R representa un radical alquilo C_{13} , preferiblemente un radical isoalquilo C_{13} , con $x = 3, 5, 6, 6.5, 7, 8, 10, 12, 15$ o 20 , preferiblemente $x = 10$. Comercialmente tal alcohol etoxilado, ramificado con alquilo es obtenible por ejemplo como Lutensol®TO10.

En otra forma de realización se usan mezclas que comprenden alcoholes grasos $C_{16}-C_{18}$ etoxilados e oxoisoalcoholes C_{13} etoxilados, para introducir secciones T en los poliuretanos.

En otra forma de realización se usan los alcoholes descritos anteriormente de las fórmulas generales (4) o (5) del EP 761780 A2, p.4, en su forma etoxilada, para introducir secciones T en los poliuretanos.

10 Evidentemente pueden introducirse también adicionalmente otras secciones T en los poliuretanos.

Evidentemente pueden incorporarse también en los poliuretanos, las secciones T hidrófobas mediante cualquier mezcla de los alcoholes etoxilados previamente mencionados.

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen, como es común en las reacciones de polimerización, mezclas de diferentes polímeros, disponibles también como mezclas de diferentes poliuretanos.

15 El concepto "poliuretano" usado aquí puede denominar tanto cada molécula individual de poliuretano, como también la totalidad de las moléculas de poliuretano obtenibles mediante el método de acuerdo con la invención.

Los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son preferiblemente mezclas que contienen las estructuras descritas de poliuretano.

20 En consecuencia, está de acuerdo con la invención también la producción de mezclas de poliuretanos, cuyas secciones T terminales hidrófobas son radicales alquilo ramificados y/o no ramificados. Está de acuerdo con la invención también la producción de mezclas que contienen poliuretano, que contienen tanto secciones T terminales hidrófobas ramificadas como también no ramificadas.

Preferiblemente al menos una parte de las moléculas de poliuretano obtenibles según el método de acuerdo con la invención, contiene segmentos alofanato.

25 Es por consiguiente un objetivo de la invención también un método de acuerdo con la invención, en el que al menos una parte del poliuretano obtenido contiene segmentos alofanato.

Preferiblemente al menos una parte de las moléculas de poliuretano obtenibles según el método de acuerdo con la invención, contiene segmentos isocianurato.

30 Es por consiguiente un objetivo de la invención también un método de acuerdo con la invención, en el que al menos una parte del poliuretano contiene segmentos isocianurato.

Secciones S hidrofílicas

En los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, a las secciones T terminales hidrófobas siguen secciones S hidrofílicas.

En los poliuretanos, las secciones S pueden ser independientemente una de otra iguales o diferentes.

35 Las secciones S contienen preferiblemente radicales de óxido de alquileo. Preferiblemente el número de radicales óxido de alquileo está en el intervalo de 2 a 150, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 100 radicales óxido de alquileo y de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 radicales óxido de alquileo.

40 Las secciones S hidrofílicas comprenden o consisten preferiblemente en radicales óxido de etileno. En una forma preferida de realización, las secciones S hidrofílicas contienen radicales óxido de etileno (unidades EO), cuyo número está en el intervalo de 2 a 150 unidades de EO, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 100 unidades de EO y de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 unidades de EO.

En una forma preferida de realización, las secciones S consisten en 2 a 50, preferiblemente 2 a 25 unidades de EO.

45 En otra forma preferida de realización, las secciones S consisten en 25 a 100, preferiblemente 40 a 100 unidades de EO.

El número de las unidades de EO por molécula de alcohol etoxilado es denominado también el grado de etoxilación.

Así mismo las secciones S pueden contener radicales óxido de alquileo de cadena larga, con la condición de que las secciones S tienen que ser en total hidrofílicas. La hidrofilia puede ser modulada por ejemplo mediante la cantidad de unidades de EO en las secciones S.

Secciones D hidrófobas

- 5 A cada sección S hidrofílica sigue por lo menos una sección D hidrófoba. Al respecto, una sección S puede estar presente también en el interior de la molécula de los poliuretanos de acuerdo con la invención. En este caso, esta sección S no está unida como una sección S periférica inmediatamente con una sección D y una sección T, sino que está unida en por lo menos dos lados con secciones D. Preferiblemente una sección S está unida en el interior de la molécula en ambos lados con en cada caso una sección D.
- 10 Para todas las secciones S periféricas es válido que ellas están unidas de manera inmediata con una sección T terminal.

Si una sección S es ramificada en menor medida, entonces puede estar unida en dos o más posiciones inmediatamente con secciones D hidrófobas. Preferiblemente a cada sección S hidrofílica sigue en por lo menos un lado, una sección D hidrófoba.
- 15 En una forma particularmente preferida de realización, las secciones S son no ramificadas y periféricas y están unidas inmediatamente con una sección T terminal hidrófoba en un lado y una sección D hidrófoba en el otro lado.

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano que contienen por lo menos dos secciones D hidrófobas. Además, se obtienen también moléculas de poliuretano que contienen sólo una sección D hidrófoba.
- 20 En las moléculas de poliuretano con por lo menos dos secciones D hidrófobas, estas pueden ser iguales o independientemente una de otra, diferentes.

Las secciones D pueden ser ramificadas con ramificaciones hidrófobas de cadena corta, o no ramificadas. Preferiblemente al menos una parte de la sección D es ramificada.
- 25 Preferiblemente la sección D contiene al menos una cadena hidrófoba de átomos de carbono, cuya longitud está en el intervalo de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 16 átomos de carbono y en particular en el intervalo de 4 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente las secciones D contienen radicales diisocianato. De modo particular preferiblemente las secciones D contienen radicales de diisocianatos alifáticos. De este modo por ejemplo una sección D hidrófoba puede consistir en uno o varios radicales diisocianato alifáticos. Preferiblemente una sección D consiste en uno a diez
- 30 radicales diisocianato alifáticos, de modo particular preferiblemente de uno a cinco radicales diisocianato alifáticos, de modo muy particular preferiblemente contiene uno, dos o tres radicales diisocianato alifáticos.

Las secciones D hidrófobas pueden contener radicales diisocianato alifáticos con unidades alifáticas largas, de longitud media o cortas.
- 35 En una de las formas preferidas de realización, las secciones D de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, son radicales diisocianato cicloalifáticos o alifáticos.

De modo particular se prefieren como secciones D, radicales diisocianato alifáticos.

Como diisocianatos alifáticos se mencionan por 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).
- 40 Como diisocianatos cicloalifáticos se mencionan por ejemplo: isoforondiisocianato (IPDI), 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 4-metil-ciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI) y 1,3-bis-(isocianatometil)-ciclohexano. También los denominados H₁₂-MDI o diisocianatos llamados en inglés "saturated MDI", como por ejemplo 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (de modo alternativo llamado también dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato) o 2,4'-metilenbis(ciclohexil)-diisocianato, pueden estar presentes como radicales en las secciones D
- 45 de los poliuretanos PU de acuerdo con la invención.

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

En una forma preferida de realización, una parte del poliuretano obtenible de acuerdo con la invención contiene secciones D hidrófobas con estructuras de alofanato. Las estructuras de alofanato surgen por adición de un grupo

isocianato a una unidad de uretano.

En una forma preferida de realización, los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contienen secciones D hidrófobas con estructuras de isocianurato. Las estructuras de isocianurato surgen por la adición de 3 grupos isocianato (trimerización).

- 5 En otra forma preferida de realización se obtienen poliuretanos mediante el método de acuerdo con la invención, los cuales contienen tanto secciones D hidrófobas con estructuras de alofanato como también secciones D hidrófobas con estructuras de isocianurato.

- 10 En otra forma de realización, una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contiene secciones D hidrófobas con estructuras de Biuret. Las estructuras Biuret surgen por la adición de un grupo isocianato a una unidad urea. A su vez, las unidades urea surgen por adición de aminas primarias a grupos isocianato.

Secciones P hidrofílicas

- 15 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano, que contienen por lo menos una sección P hidrofílica diferente de las secciones S hidrofílicas. A una sección P siguen inmediatamente por lo menos dos secciones D hidrófobas. Las secciones P de poliuretano de acuerdo con la invención puede ser, independientemente una de otra, iguales o diferentes.

Según el método de acuerdo con la invención se obtienen adicionalmente también poliuretanos, que no contienen secciones P hidrofílicas.

- 20 Si en un poliuretano de acuerdo con la invención está presente más de una sección P, entonces entre dos secciones P hidrofílicas, se localiza en cada caso por lo menos una sección D hidrófoba.

Si en un poliuretano de acuerdo con la invención está presente más de una sección P, entonces estas pueden ser iguales o diferentes.

- 25 En una forma de realización, los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención pueden contener entre dos secciones P hidrofílicas una secuencia de secciones de la sucesión de secciones D hidrófobas, después sección S hidrofílica, después nuevamente sección D hidrófoba. Si en un poliuretano de acuerdo con la invención está presente por consiguiente más de una sección P, entonces en tal caso las secciones en el interior de la molécula pueden exhibir una secuencia de P-D-P o de P-D-S-D-P. Si debieran estar presentes más de dos secciones P, entonces son posibles ambas secuencias en una molécula.

- 30 Preferiblemente en una molécula de los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, están presentes sólo una o dos secciones P.

Las secciones P hidrofílicas son incorporadas en el poliuretano preferiblemente mediante el uso de polioles hidrofílicos. Estos 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), en los que el peso molar de estos compuestos hidrofílicos es por lo menos 300 y preferiblemente por lo menos 1200.

- 35 Una forma de realización de la invención es un método de acuerdo con la invención, caracterizado porque la por lo menos una sección P hidrofílica exhibe un peso molecular promedio aritmético M_n de 1500 a 20000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 12000 g/mol.

- 40 Son polioles hidrofílicos adecuados por ejemplo los productos de polimerización de óxido de etileno, sus productos de polimerización mixta o injerta, así como los poliéteres obtenidos por condensación de alcoholes polivalentes o mezclas de ellos y los obtenidos por etoxilación de alcoholes, amidas, poliamidas y aminoalcoholes polivalentes. Son ejemplos de ellos polietilenglicoles, productos de adición de óxido de etileno sobre trimetilolpropano, copolímeros de bloque de EO-PO, poliésteres terminados en OH como por ejemplo aquellos descritos en las policaprolactonas polifuncionales.

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

- 50 Para la producción de los poliuretanos según el método de acuerdo con la invención, son adecuados preferiblemente aquellos polieterpolioless, que contienen predominantemente polietilenglicol. De modo particular se prefiere cuando estos polietilenglicoles exhiben por molécula una cantidad promedio de unidades de EO en el intervalo de 30 a 450.

Se prefieren polioles de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n puede tomar los valores de 30 a 450. Con esto, son polietilenglicoles que representan productos de condensación de óxido de etileno con etilenglicol o agua. Preferiblemente se ajusta el peso molar de estos polietilenglicoles en valores en el intervalo de 1500 a 20000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 12000 g/mol.

5 Pueden usarse también copolímeros de bloque de EO-PO, para incorporar la sección P en el poliuretano obtenible de acuerdo con la invención. Por ejemplo pueden usarse copolímeros de bloque de EO-PO de la fórmula general $\text{HO}-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n-(\text{EO})_o-\text{H}$, en la que m y o son independientemente uno de otro números enteros en el intervalo de 10 a 100, preferiblemente de 20 a 80, n es un número entero en el intervalo de 5 a 50, preferiblemente de 20 a 40 y en el que 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.

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

En una forma de realización estos radicales poliéter tienen un promedio aritmético de pesos moleculares M_n en el intervalo de 1500 g/mol a 15000 g/mol.

15 En una forma preferida de realización, estos radicales poliéter tienen un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 4000 g/mol a 12000 g/mol.

En una forma de realización particularmente preferida, estos radicales poliéter tienen un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 6000 g/mol a 12000 g/mol. De modo particular se prefiere el peso molecular M_n de la sección P menor o igual a 10000 g/mol y en particular preferiblemente en el intervalo de 6000 g/mol a 10000 g/mol.

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

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

25 En otra forma de realización particularmente preferida, los radicales poliéter lineales tienen un promedio aritmético de peso molecular M_n de aproximadamente 9000 g/mol.

Todas las secciones S y P hidrofílicas de los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención pueden ser radicales poliéter.

30 En una forma preferida de realización, las secciones hidrofílicas del poliuretano de acuerdo con la invención consisten en

- unidades de óxido de polialquileño (secciones P) y
- unidades de óxido de polietileno (secciones S).

En una forma de realización particularmente preferida del poliuretano obtenible según el método de acuerdo con la invención, todas las secciones P y S consisten en unidades de EO.

35 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen moléculas de poliuretano que contienen por lo menos tres secciones hidrofílicas. En una forma de realización preferida estas son dos secciones S y por lo menos una sección P.

Se obtienen adicionalmente también moléculas de poliuretano con sólo dos secciones S hidrofílicas y sin sección P hidrofílica.

40 De acuerdo con la invención, mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen preferiblemente también poliuretanos, que comprenden

- I) por lo menos dos secciones S hidrofílicas,
- II) ninguna sección P hidrofílica,
- III) por lo menos dos secciones T terminales hidrófobas,
- 45 IV) por lo menos una sección D hidrófoba diferente de T, en los que
 - a) a cada sección T sigue inmediatamente una sección S,

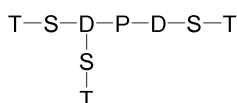
b) a cada sección S sigue una sección D.

Los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente estructuras alofanato, comprenden preferiblemente por lo menos tres secciones S y preferiblemente también por lo menos una sección P.

- 5 Los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente estructuras isocianurato, comprenden preferiblemente por lo menos tres secciones S y preferiblemente también por lo menos una sección P.

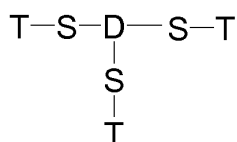
Al menos una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención son lineales y exhibe la siguiente secuencia de secciones: T-S-D-P-D-S-T o T-S-D-P-D-P-D-S-T o T-S-D-S-T.

- 10 En una forma de realización de la invención, al menos una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención, tiene estructuras alofanato y/o isocianurato y exhibe la siguiente secuencia de secciones:

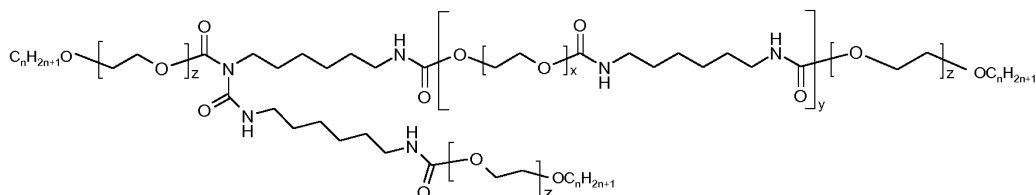


En una forma de realización de la invención, al menos una parte de los poliuretanos producidos según el método de acuerdo con la invención contiene estructuras alofanato y/o isocianurato y exhibe la siguiente secuencia de secciones:

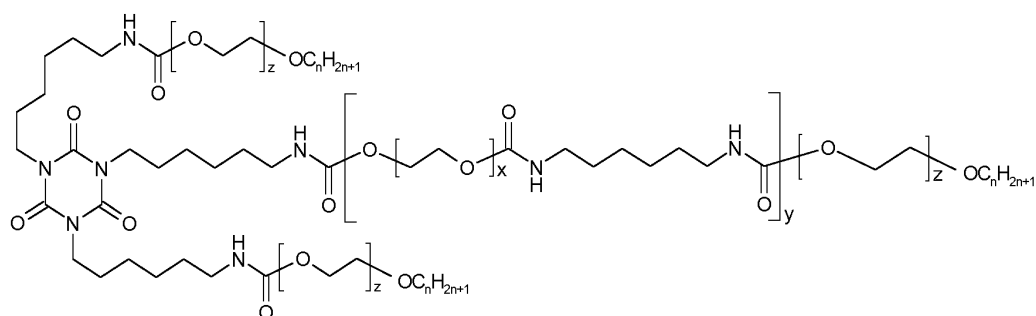
15



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



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



Para cada sección P es válido que su peso molecular M_n es mayor que el de cada sección S presente en la misma molécula.

- 25 La relación de peso molecular M_n de cada una de las secciones S hidrofílicas del poliuretano de acuerdo con la invención al peso molecular M_n de cada una de las secciones P hidrofílicas, está en el intervalo de 1 hasta 1,4 a 1 hasta 140, preferiblemente en el intervalo de 1 hasta 1,7 a 1 hasta 120.

En una forma preferida de realización, la relación es igual a 1 hasta x, en la que x es igual o mayor a 2, preferiblemente igual o mayor a 2,3 y de modo particular preferiblemente x es igual o mayor a 2,8.

De modo particular preferiblemente la relación está en el intervalo de 1 hasta 2,8 a 1 hasta 115, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 3 hasta 1 a 110 y en particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 3,4 hasta 1 a 105.

5 En el método de acuerdo con la invención, la relación (mol a mol) de los polioles usados a los diisocianatos usados está en el intervalo de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,9. Preferiblemente la relación está en el intervalo de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,8. De modo particular preferiblemente la relación está en el intervalo de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,75. En particular preferiblemente la relación está en el intervalo de 1 a 1,2 hasta 1 a 1,75. Evidentemente la relación puede ser también 1 a x con x mayor o igual a 1,3, preferiblemente x mayor o igual a 1,5.

10 En una forma de realización surge de ello que preferiblemente en una molécula del poliuretano de acuerdo con la invención está presente ninguna, una o dos secciones P.

En una forma de realización se obtienen mediante el método de acuerdo con la invención, una mezcla que comprende poliuretano sin, poliuretano con una y poliuretano con dos secciones P.

15 En una forma de realización del método de acuerdo con la invención, adicionalmente a los intervalos mencionados de relación de polieterdioles a diisocianatos, adicionalmente se elige la relación de polieterdioles a alcoholes etoxilados de modo que la relación de cantidades molares de polieterdioles usados a alcoholes etoxilados usados está en el intervalo de 5 a 1 hasta 1 a 2. Preferiblemente esta relación está en el intervalo de 2 a 1 hasta 1 a 1,8, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 1 hasta 1 a 1,6 y con máxima preferencia en aproximadamente 1 a 1,5.

20 Para un método de acuerdo con la invención particularmente preferido, es válido que se usa una relación de cantidades molares de polieterdioles a diisocianatos a alcoholes etoxilados 1 a 1,75 a 1,5.

Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen por regla general mezclas de diferentes poliuretanos. Una mezcla así puede contener por ejemplo poliuretano, que exhibe concretamente la misma secuencia de las secciones T, S, D y/o P, en las que ellas se diferencian una de otra estructuralmente en por lo menos una de las secciones. Como ejemplo de ello se mencionan una diferente construcción de secciones o una diferente longitud de cadena de secciones. De este modo en una mezcla de los poliuretanos producidos de acuerdo con la invención, pueden ser diferentes las secciones T. Por ejemplo una mezcla de acuerdo con la invención puede contener poliuretano, cuyas secciones T son ramificadas todas, y/o aquellas cuyas secciones T son lineales todas, y/o aquellos poliuretanos, que contienen tanto al menos una sección T lineal como también contienen al menos una sección T ramificada.

30 En una forma de realización la suma de los pesos moleculares de todas las secciones T, más los pesos moleculares de las secciones D se mantiene inferior o igual a la suma de los pesos moleculares de todas las secciones P.

Catalizador

35 Para la producción de los poliuretanos según el método de acuerdo con la invención, se usan como catalizadores sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos y sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinotérreos.

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

40 Preferiblemente R es un radical alifático, por consiguiente por ejemplo un radical alquilo, un radical alquenilo o un radical alquinilo. R puede contener también heteroátomos, por ejemplo el ácido carboxílico puede ser por consiguiente un ácido hidroxicarboxílico.

En una forma de realización 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.

45 En una forma de realización de la invención, el ácido carboxílico es ácido acético. En otra forma de realización de la invención, el ácido carboxílico es ácido octanoico.

En otra forma de realización de la invención, el ácido carboxílico es ácido 2-etilhexanoico.

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

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

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

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

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

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, de modo particular preferiblemente potasio.

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

10 Una forma preferida de realización de la invención es el método de acuerdo con la invención, caracterizado porque la producción del poliuretano ocurre en presencia de carboxilato de potasio, preferiblemente acetato de potasio.

Otra forma preferida de realización de la invención es el método de acuerdo con la invención, caracterizado porque la producción del poliuretano ocurre en presencia de lactato de potasio.

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

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

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 ácidos Lewis.

20 Como compuestos metálicos orgánicos ácidos Lewis entran en consideración por ejemplo complejos metálicos como acetilacetato de hierro, titanio, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y circonio, como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de circonio. Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, 35, 19 ff. Describen otros compuestos metálicos adecuados.

También como catalizadores pueden usarse catalizadores de bismuto o cobalto así como sales de cesio o titanio.

25 En una forma de realización de la invención, la cantidad de tales otros catalizadores, que no son sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos ni sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinotérreos, es máximo de 10 % en peso, preferiblemente máximo de 5 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo de 1 % en peso y en particular máximo de 0,1 % en peso de la cantidad total de catalizador.

30 Una forma de realización de la invención es el método de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque la producción del poliuretano ocurre en presencia de menos de 10 ppm de estaño, referido a la mezcla de reacción.

En una forma de realización de la invención, además de la por lo menos una sal de ácido carboxílico de un metal elegido de entre metales alcalinos y metales alcalinotérreos, no se usan otros catalizadores para la producción del poliuretano.

35 Se usa el catalizador o la mezcla de catalizadores preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 50 ppm a 5000 ppm, referida al peso total de todos los compuestos que reaccionan. Preferiblemente se usa el catalizador en una cantidad en el intervalo de 50 a 2500 ppm, de modo particular preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 100 a 1000 ppm, referida al peso total de todos los compuestos de reaccionan.

40 Dependiendo del estado del catalizador, puede añadirse éste a la mezcla de reacción en forma sólida o líquida. Los solventes adecuados son solventes no acuosos como por ejemplo hidrocarburos aromáticos o alifáticos, entre otros tolueno, xileno, etilacetato, hexano y ciclohexano, así como ésteres de ácidos carboxílicos como por ejemplo etilacetato. Otros solventes adecuados son acetona, THF, DMSO, DMF, DMAc y N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona.

45 Preferiblemente se emplean el catalizador/la mezcla de catalizadores en forma disuelta, de modo particular preferiblemente disuelta en los polieterdioles, con los que se incorporan las secciones P hidrofílicas en el poliuretano.

El catalizador puede estar presente, al menos parcialmente, ya en los polieterpolioles usados para el método de acuerdo con la invención, en tanto para su producción se hayan usado o se formen sales de ácidos carboxílicos de metales alcalino(térreos).

En una forma de realización de la invención, los polieterpolioles usados en el método de acuerdo con la invención comprenden por consiguiente al menos una parte, dado el caso la cantidad total requerida de catalizador.

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

En el método de acuerdo con la invención para la producción del poliuretano se usan preferiblemente los siguientes productos de partida:

10 A) Compuestos que incorporan las secciones P hidrofílicas en el poliuretano: preferiblemente polioles de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n toma preferiblemente los valores 30 a 450; con ello, se trata de polietilenglicoles, que representan productos de condensación de óxido de etileno con etilenglicol o agua. Los polietilenglicoles poseen un promedio aritmético de peso molar en el intervalo de 6000 a 12000 g/mol, de modo particular preferiblemente poseen un promedio aritmético de peso molar de 6000 a 10000 g/mol.

15 B) Compuestos que incorporan las secciones T terminales hidrófobas y las secciones S hidrofílicas en cada caso adyacentes a las secciones T: preferiblemente alcoholes grasos $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ etoxilados, oxoisoalcoholes C_{13} etoxilados, alcoholes etoxilados ramificados según los ejemplos de producción 1 a 24 del documento EP 761780 A2 y mezclas de ellos;

C) compuestos que incorporan las secciones D hidrófobas: diisocianatos alifáticos, en particular hexametilendiisocianato (HDI).

D) Catalizador: carboxilato de potasio.

20 Un objetivo de la invención es un método de acuerdo con la invención, caracterizado porque para la producción del poliuretano se usa en cada caso por lo menos un alcohol C_4-C_{30} etoxilado con 2 a 100 mol de óxido de etileno por mol, un polieterdiol con un peso molecular M_n en el intervalo de 4000 a 12000 g/mol y un diisocianato.

En una forma de realización, el método de acuerdo con la invención para la producción del poliuretano contiene las siguientes etapas:

25 I) preparación de una mezcla que contiene

a. por lo menos un polieterdiol con un peso molecular M_n en el intervalo de 1500 a 12000 g/mol,

b. por lo menos un alcohol C_8-C_{30} , preferiblemente $\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$ dado el caso ramificado con alquilo, el cual está etoxilado con 2 a 150 mol, preferiblemente con 2 a 100 mol, más preferiblemente con 2 a 50 mol, en particular con 2 a 25 mol de óxido de etileno por mol de alcohol,

30 c. por lo menos una sal de ácido carboxílico de por lo menos un metal elegido de entre metales alcalinos y metales alcalinotérreos, preferiblemente 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 disminución del contenido de agua de la mezcla hasta máximo 1000 ppm, preferiblemente máximo 300 ppm, referido al peso total de la mezcla,

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

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

40 Se entiende por mezcla de reacción la totalidad de todas las sustancias que están presentes en el espacio de reacción después del momento, en que ha sido añadida completamente al espacio de reacción la cantidad total de catalizadores, isocianatos, sustancias reactivas frente a los isocianatos y todas las otras sustancias, como por ejemplo solventes.

Solventes

45 Se entiende por solventes a las fases líquidas a 20°C y 1 bar de presión, en las cuales son solubles uno o varios de los productos de partida para el poliuretano, por consiguiente las sustancias que incorporan las secciones hidrofílicas y/o hidrófobas en el poliuretano o que actúan como catalizador, a 20°C y 1 bar.

Una forma de realización preferida de la invención es un método de acuerdo con la invención, caracterizado porque la cantidad de solventes referida a la mezcla de reacción, que son diferentes a las sustancias que incorporan las

secciones hidrofílicas e hidrófobas en el poliuretano o que actúan como catalizador, está en el intervalo de 0 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0 a 5 % en peso y en particular 0 a 1 % en peso.

5 En una forma de realización de la invención, se ejecuta el método de acuerdo con la invención esencialmente en ausencia de solventes, que son diferentes a las sustancias que incorporan las secciones hidrofílicas y/o hidrófobas en el poliuretano o que actúan como catalizador.

10 En una forma de realización de la invención, la cantidad de sustancias que están presentes en el espacio de reacción durante la reacción después de la adición completa de todas las sustancias, y que no son catalizadores ni sustancias que se incorporan en el poliuretano formado y por ello se incorporan en las secciones hidrofílicas e hidrófobas en el poliuretano, ni son productos de reacción, es de máximo 10 % en peso, preferiblemente máximo 5 % en peso, más preferiblemente máximo 1 % en peso y de modo particular preferiblemente máximo 0,1 % en peso de la cantidad total de todas las sustancias presentes en el espacio de reacción durante la reacción.

En una forma preferida de realización, la mezcla de reacción no contiene además de las sustancias que incorporan las secciones hidrofílicas o bien hidrófobas en el poliuretano, los productos de reacción, dado el caso pequeñas cantidades de agua y catalizadores, ninguna otra sustancia.

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

Otra ventaja de la renuncia al uso de solvente, en particular de solventes orgánicos que son diferentes de las sustancias que incorporan las secciones hidrofílicas o bien hidrófobas en el poliuretano, es la mejor aceptación del poliuretano resultante como ingrediente de preparaciones cosméticas.

20 En tanto en el método de acuerdo con la invención se usen solventes, que son diferentes de los productos de partida para la formación de poliuretano, se eliminan estos después de la reacción tan ampliamente como sea posible. "Después de la reacción" significa el momento 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

25 El método de acuerdo con la invención es de una etapa. "Una etapa" significa que las diferentes sustancias con grupos reactivos frente a los grupos isocianato, por consiguiente por ejemplo los polioles y los alcoholes etoxilados, son puestos en contacto esencialmente no después uno de otro y de forma separada, sino que son puestos en contacto simultáneamente y conjuntamente con las sustancias que portan grupos isocianato, por ejemplo los poliisocianatos.

30 Un distintivo del método de una etapa, es que todos los tipos de sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a los grupos isocianato, están presentes juntos en la mezcla en cada momento de la reacción.

35 Sin embargo, no es imperativo que la relación de cantidades de las diferentes sustancias en esta mezcla sea constante. De este modo, por ejemplo en determinados momentos de la reacción, las cantidades de sustancias con varios grupos reactivos frente a los grupos isocianato, referidas a la cantidad total de estas sustancias que van a ser polimerizadas, pueden ser mayores que la cantidad de las sustancias que van a ser polimerizadas con un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, referidos a su cantidad total. En otros momentos las relaciones de cantidades de ellos pueden ser diferentes.

Una forma de realización de la invención es el método de acuerdo con la invención que comprende las siguientes etapas sucesivas

40 1) preparación de una mezcla que comprende en cada caso al menos una parte de la cantidad total de todas las sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a los grupos isocianato,

2) adición de al menos una parte de las sustancias que van a ser polimerizadas, que portan grupos isocianato, a la mezcla preparada en la etapa 1),

45 3) adición de las cantidades de las sustancias que van a ser polimerizadas, que no había sido añadida ya en las etapas 1) y 2).

50 En la reacción de una etapa ya desde el comienzo, adicionalmente a las sustancias con varios grupos reactivos frente a isocianato, por ejemplo los polioles, también al menos una parte de las sustancias con sólo un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, por ejemplo los alcoholes etoxilados, reacciona con las sustancias que portan grupos isocianato. Por ello en la reacción de una etapa desde el principio, además de los productos de reacción con las secuencias de secciones T-S-D-P-D-S-T y T-S-D-P-D-P-D-S-T, también se forman aquellos con las secuencias de secciones T-S-D-S-T.

Sin embargo, para el método de una etapa no es imperativo que ya al comienzo de la reacción, se suministre la cantidad total de todas las sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a los grupos isocianato. También es posible que al comienzo de la reacción en el espacio de reacción se suministre en cada caso sólo una parte de cada sustancia con grupos reactivos frente a los grupos isocianato, y el resto se agregue durante la reacción.

En una forma de realización preferida de la invención, se suministran como mezcla las cantidades totales de todas las sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a isocianato, y se añaden a esta mezcla las sustancias que portan grupos isocianato. Preferiblemente están presentes como mezcla por consiguiente, por ejemplo, las cantidades totales de polioles y alcoholes alcoxilados y a esta mezcla se añaden los isocianatos.

La mezcla que comprende las sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a isocianato, incluyen preferiblemente el o los catalizadores y dado el caso solventes.

Una forma de realización preferida de la invención es el método de acuerdo con la invención que comprende las siguientes etapas sucesivas

1) suministro de una mezcla que comprende la cantidad total de todas las sustancias que van a ser polimerizadas con grupos reactivos frente a grupos isocianato,

2) adición de las sustancias que portan grupos isocianato que van a ser polimerizadas, a la mezcla suministrada en la etapa 1).

Un método de una etapa así es descrito por ejemplo también en el ejemplo 10 del documento EP 761780 A2 en la p.14, filas 29 a 47 y los siguientes ejemplos 11 a 24. En otra forma de realización de la invención está presente como mezcla la cantidad total de las sustancias que van a ser polimerizadas con varios grupos reactivos frente a isocianato y una parte de las sustancias con un grupo reactivo frente a isocianato, y se añade a esta mezcla la cantidad total de las sustancias que portan grupos isocianato. La cantidad parcial restante de las sustancias que van a ser polimerizadas con un grupo reactivo frente a isocianato es añadida a la mezcla así mismo después de la adición de las sustancias que portan grupos isocianato.

En otra forma de realización de la invención, se coloca como mezcla previamente en cada caso sólo una parte de las sustancias con varios grupos reactivos frente a isocianato y una parte de las sustancias con un grupo reactivo frente a isocianato, y se añaden a esta mezcla las sustancias que portan grupos isocianato. Las cantidades restantes de las sustancias que van a ser polimerizadas con varios o bien un grupo reactivo hacia isocianato son agregadas así mismo a la mezcla después de la adición de las sustancias que portan grupos isocianato.

En una forma de realización de la invención, la relación molar de los grupos reactivos frente a isocianato a los grupos isocianato, después de la adición de la cantidad total de sustancias que portan grupos isocianato, está en el intervalo de 0,7 hasta 1 a 1,3 hasta 1, preferiblemente de 0,8 hasta 1 a 1,2 hasta 1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,9 hasta 1 a 1,1 hasta 1.

En una forma de realización preferida, los productos de reacción producidos según el método de acuerdo con la invención, son transformados en una fase acuosa. Antes de esta transformación, es ventajoso separar en la fase acuosa los solventes dado el caso presentes.

Es ventajoso además estabilizar la mezcla acuosa obtenida después de la transformación de los productos de reacción en agua, por ejemplo mediante adición de estabilizantes (captoreadores de radicales) y agentes conservantes.

Como captoreadores de radicales son adecuados por ejemplo hidroxil-TEMPO, 2,6-di-tert.-butil-p-cresol (Kerobit®TBK), hidroquinonometiléter, tocoferol y mezclas de estos compuestos. Estos compuestos son añadidos preferiblemente en una cantidad de 5 a 500 ppm, referida al peso de la mezcla acuosa.

Además, es ventajoso usar agentes conservantes. Son adecuados por ejemplo fenoxietanol, metilisotiazolinona, etilhexilglicerina, 3-acetil-6-metil-2H-piran-2,4(3H)-diona, ácido benzoico, parabenos y mezclas de estas sustancias. Los agentes conservantes son agregados preferiblemente en cantidades de 0,1 a 1 % en peso, referidas a la mezcla acuosa.

Preferiblemente en el método de acuerdo con la invención se usan sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato, esencialmente anhídras para impedir una reacción competidora de los grupos isocianato con agua.

Puede separarse el agua de éstas sustancias de manera ventajosa mediante destilación azeotrópica, secado bajo vacío u otros métodos conocidos por los expertos. Por ejemplo se elimina el agua hasta un contenido de agua en las sustancias de máximo 500 ppm, preferiblemente máximo 300 ppm, referido al peso total de las sustancias.

La preparación de la verdadera reacción puede ser por ejemplo de modo que las sustancias con grupos reactivos

frente a grupos isocianato son dejadas bajo presión reducida, preferiblemente vacío, y dado el caso temperatura elevada y de este modo se elimina el agua ampliamente.

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

5 Además es objetivo de la invención un método de acuerdo con la invención caracterizado porque las sustancias con grupos reactivos frente a grupos isocianato comprenden por lo menos por cada alcohol C_4 - C_{30} alcoxlado, preferiblemente un alcohol C_{12} - C_{30} ramificado, y por lo menos por cada polieterdiol, preferiblemente un polieterdiol con un peso molecular M_n en el intervalo de 4000 a 12000 g/mol, y las sustancias que portan grupos isocianato por lo menos un diisocianato, preferiblemente hexametilendiisocianato.

10 Es objetivo de la invención también el uso del poliuretano 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, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso y con máxima preferencia por lo menos 50 % en peso de agua. Se prefieren preparaciones que contienen como máximo 95 % en peso, de modo particular preferiblemente como máximo 90 % en peso y en particular como máximo 85 % en peso de agua. Las preparaciones que contienen agua pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones.

Adicionalmente a los poliuretanos obtenibles 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, antiespumantes, sustancias aromáticas, tensoactivos, filtros UV, pigmentos, emolientes, principios activos, otros espesantes, colorantes, plastificantes, humectantes y/u otros polímeros.

Los poliuretanos obtenibles 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, referida a la preparación. "Estable" significa aquí el mantenimiento de una viscosidad elevada respecto al estado sin espesante, durante un periodo de tiempo de varias semanas y/o ante aumento en la temperatura en la preparación, por ejemplo hasta 50°C.

Los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención muestran su efecto espesante también a temperaturas elevadas de aproximadamente 50°C.

Además, los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención muestran efecto espesante en un amplio valor de pH de 2 a 13.

Los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención tienen además una influencia en la estructura de las preparaciones, en la cual ellos incrementan la finura de partícula de las partículas allí dispersas, es decir reducen el tamaño de las partículas. Además, los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención hacen posible la producción de preparaciones cosméticas con buena textura, es decir que pueden ser obtenidas estructuras en particular lisas, no grumosas o arenosas.

Debido a la adherencia reducida de los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención sobre superficies como vidrio o acero, pueden usarse los espesante de manera ventajosa en recipientes de producción comunes en el mercado para la producción de preparaciones cosméticas.

Los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención y sus mezclas pueden ser usados 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 las sales y también estructuras salinas también con bajos valores pK y mezclas de ellas.

45 De modo particularmente preferido se usan los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención 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, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 0,1 % (p/p) de sal y/o por lo menos 1 % en peso de surfactante.

En otra forma de realización, se usan los poliuretanos obtenibles 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 realización, se usan los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, para producir preparaciones que contienen hasta 25 % en peso de surfactante, preferiblemente a 20 % en peso y de modo particular preferiblemente 15 % en peso o menos de surfactante.

5 En otra forma de realización, se usan los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, para producir preparaciones que contienen por lo menos 1 % en peso de sal y a 20 % en peso de surfactante, preferiblemente a 15 % en peso de surfactante.

De modo particular preferiblemente se usan los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, para producir preparaciones que son emulsiones aceite-en-agua.

10 Típicamente las emulsiones aceite-en-agua contienen aceite en el intervalo 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 intervalo de 5 a 40 % en peso, de modo particular en el intervalo de 10 a 35 % en peso y en particular de 15 a 30 % en peso de aceite.

15 De modo muy particular, preferiblemente se usan los poliuretanos obtenibles 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 al menos un poliuretano obtenible según el método de acuerdo con la invención, pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones.

20 En una forma de realización, una preparación de acuerdo con la invención es una dispersión, preferiblemente una dispersión acuosa de los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, como pueden obtenerse según el proceso de producción mediante procesamiento 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 realización la dispersión de acuerdo con la invención contiene hasta 50 % en peso del poliuretano obtenible de acuerdo con la invención.

25 En otra forma de realización, la dispersión de acuerdo con la invención contiene 25 % en peso del poliuretano obtenible de acuerdo con la invención.

30 De modo muy particular se prefieren dispersiones acuosas que contienen hasta 25 % en peso del poliuretano obtenible de acuerdo con la invención, por lo menos una de las sustancias conservantes adecuadas para aplicaciones cosméticas descritas anteriormente y opcionalmente por lo menos uno de los estabilizantes (captoreadores de radicales) adecuados para preparaciones cosméticas descritos anteriormente.

En otra forma de realización, el poliuretano obtenible 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.

35 Para la producción de las preparaciones de acuerdo con la invención, que pueden ser por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones, se usan los poliuretanos de acuerdo con la invención preferiblemente en forma de dispersiones acuosas o como polvo, como pueden obtenerse por ejemplo del proceso de producción mediante el correspondiente procesamiento.

En las preparaciones de acuerdo con la invención, dependiendo del uso planteado, pueden estar presentes otros ingredientes.

40 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 se mencionan espesantes adecuados, Wiley-VCH, 2004, pp. 235-236. Por ejemplo en la página 37, fila 12 a página 38, fila 8 del documento WO 2006/106140 se describen otros agentes espesantes adecuados para las preparaciones de acuerdo con la invención. Aquí se hace referencia
45 en toda la extensión al contenido de los mencionados pasajes de texto.

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

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

Las dispersiones acuosas de los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención pueden mostrar comportamiento newtoniano o pseudoplástico.

Las dispersiones acuosas al 10 % en peso pseudoplásticas que contienen los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención, exhiben a una velocidad de corte de 100 1/s viscosidades dinámicas de por lo menos 1000 mPa*s, de modo particular preferiblemente de por lo menos 3000 mPa*s.

El experto sabe que la eficacia de muchos agentes espesantes en preparaciones acuosas cesa, una vez 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 con adición de sales y/o surfactantes.

De modo particular 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 con 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 preferida de realización, la presencia del poliuretano de acuerdo con la invención en preparaciones acuosas salinas conduce a la elevación de la viscosidad, en comparación con preparaciones que sólo contienen sal o sólo contienen poliuretano de acuerdo con la invención.

Al respecto, el orden en que se añaden el poliuretano y la sal no es esencial.

De modo particular se prefieren poliuretanos de acuerdo con la invención, que conducen a una elevación de la viscosidad dinámica de preparaciones acuosas salinas y/o que contienen surfactante.

Se prefieren poliuretanos de acuerdo con la invención, que para una concentración de sal de la preparación acuosa de por lo menos 0,05 % en peso, referida a la preparación acuosa, conducen a una elevación de la viscosidad dinámica.

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

De modo particular se prefieren aquellos poliuretanos, que conducen a un aumento de la viscosidad dinámica con preparaciones que contienen menos de 0,05 % en peso, preferiblemente menos de 0,01 % en peso de sal, o menos de 0,5 % en peso, preferiblemente menos de o igual a 0,1 % en peso de surfactante.

Otra ventaja de los poliuretanos obtenibles según el método de acuerdo con la invención es la formación de micelas en agua. La concentración crítica de sustancias para la formación de micelas, también denominada concentración crítica de micelas (en inglés "Critical Micelle Concentration" CMC), indica la concentración de una sustancia, mayormente una sustancia que ocupa secciones hidrófobas e hidrofílicas, a la cual se forman de manera espontánea micelas con un tamaño promedio de partícula inferior o igual a 200 nm, en particular inferior o igual a 100 nm (que puede determinarse por medio de dispersión dinámica de luz). La CMC en agua de los poliuretanos de acuerdo con la invención es preferiblemente menor o igual a 1 g/L, de modo particular preferiblemente menor o igual a 0,5 g/L, en particular preferiblemente menor o igual a 0,25 g/L y de modo muy particular preferiblemente menor o igual a 0,1 g/L.

Otra ventaja del método de acuerdo con la invención, de los poliuretanos obtenibles mediante él y de las preparaciones de acuerdo con la invención, es el uso de catalizadores de carboxilatos alcalino(térreos) y con ello la simultánea renuncia a catalizadores cosméticos sospechosos en la producción de los poliuretanos.

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

Además, el uso de los carboxilatos alcalino(térreos) como catalizadores hace posible la generación in-situ de estructuras de alofanato e isocianurato y con ello la generación económicamente ventajosa de secciones D hidrófobas ramificados del poliuretano. Mediante secciones D parcialmente ramificadas pueden obtenerse espesantes de poliuretano con mayor eficiencia.

Debido a su tolerancia frente a elevados contenidos de sal y simultáneamente elevados contenidos de surfactante también a valores extremos de pH, se pueden usar de modo ventajoso como espesantes también los poliuretanos de acuerdo con la invención en preparaciones para el cuidado del hogar, como por ejemplo detergentes líquidos.

En particular son adecuados los poliuretanos de acuerdo con la invención, también como agentes modificadores de

reología para preparaciones que contienen peróxido de hidrógeno.

Preparaciones cosméticas

Los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son usados preferiblemente en preparaciones cosméticas. Un objetivo de la invención son por consiguiente preparaciones cosméticas que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención.

Una forma de realización de la invención son preparaciones cosméticas que contienen agua, que contienen poliuretano obtenible de acuerdo con la invención.

Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden estar presentes como soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas, emulsiones aceite-en-agua (preferiblemente) así como emulsiones agua-en-aceite, formulaciones de hidrodispersión, formulaciones estabilizadas de sólidos, formulaciones para lápiz, formulaciones PIT, en forma de cremas, espumas, atomizados (atomizados con bomba o aerosol), geles, atomizados en gel, lociones, aceites, geles en aceite o aireados y de modo correspondiente ser formuladas con otras sustancias auxiliares comunes.

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

La invención se refiere preferiblemente a preparaciones cosméticas que son elegidas de entre geles, cremas de gel, leches, hidroformulaciones, formulaciones para lápiz, aceites y geles de aceite cosméticos, rimel, agentes de autobronceado, agentes para el cuidado de la cara, agentes para el cuidado del cuerpo, preparaciones para después de la exposición al sol. Bajo el concepto de preparaciones cosméticas se entienden también preparaciones para el cuidado de la boca.

Otras preparaciones cosméticas de acuerdo con la invención son preparaciones cosméticas para la piel, en particular aquellas para el cuidado de la piel. Estas están presentes en particular como cremas para la piel agua-en-aceite o preferiblemente aceite-en-agua, cremas para noche y para día, cremas para ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas para mímica, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.

Otras preparaciones preferidas de acuerdo con la invención son máscaras faciales, lociones cosméticas y preparaciones para el uso en los cosméticos decorativos, por ejemplo para lápices correctores, colores para teatro, rimel y sombras de ojos, lápices labiales, lápices de ojos, delineadores de ojos, maquillaje, bases, coloretes, polvos y lápices para 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 el cuidado de los bebés.

Otras preparaciones preferidas de acuerdo con la invención son preparadas para el lavado, ducha y baño. En el marco de esta invención, los preparados para el lavado, ducha y baño son jabones de consistencia líquida a gelatinosa, jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones para la protección de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones untuosos y pastas para el lavado, preparados líquidos para el lavado, ducha y baño, como lociones para el lavado, baños y geles para ducha, baños espumosos, baños de aceite y preparados para restregar, espumas, lociones y cremas para la afeitada.

En el documento WO 2009/135857 se describen preparaciones cosméticas que contienen poliuretanos especiales. Los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención de la presente invención son en general también adecuados para el uso en las preparaciones descritas en el documento WO 2009/135857. Sobre la divulgación del documento WO 2009/135857 se hace aquí con ello referencia expresa.

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

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

Están de acuerdo con la invención también agentes cosméticos protectores contra la luz UV que contienen los poliuretanos obtenibles 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 protectoras contra la luz UV de acuerdo con la invención se describen en el documento WO 2009/135857, p.35 a p.42, sobre el que se hace referencia en toda extensión.

- 5 La invención se refiere también a preparaciones cosméticas, preferiblemente en forma líquida o pastosa, para el uso en la piel, en la piel semimucosa, en la piel mucosa y en particular en materiales de queratina como cabello, pestañas y cejas, en particular para dar forma, decorar, colorear, embellecer los mismos así como para el cuidado de la piel y de los anexos de la piel. Básicamente, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden usarse en el ajuste y tinción también como maquillaje, ayuda para disimular, camuflaje, sombras de ojos, delineador de ojos, delineador de labios, colorete, colorete labial, brillo labial, protector solar, bloqueador solar, tatuaje temporal, protector solar con efecto de color para surfistas y similares.

Una forma preferida de realización de la presente invención es por consiguiente preparaciones cosméticas para los cosméticos decorativos.

- 15 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones de acuerdo con la invención para los cosméticos decorativos son descritas en el documento WO 2009/135857, p.43 a p.46, a lo cual se hace referencia en toda extensión.

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

- 20 Otra forma de realización de la invención son los champú y agentes cosméticos de limpieza que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención. Las preparaciones cosméticas correspondientes a los champú y agentes cosméticos de limpieza de acuerdo con la invención, son descritos de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.46 a p.55, al cual se hace referencia en toda su extensión.

- 25 Otra forma de realización de la invención son los desodorantes o antitranspirantes que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, en particular lociones desodorantes y barras desodorantes o antitranspirantes, a base de dispersiones o emulsiones aceite-en-agua, para la aplicación de principios activos, en particular de principios activos solubles en agua, sobre la piel.

Las preparaciones correspondientes a los desodorantes y antitranspirantes de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.55 a p.59, al cual se hace referencia en toda su extensión.

- 30 Otra forma de realización de la invención son los tintes para el cabello que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención.

Las preparaciones correspondientes a los tintes para el cabello que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.59 a p.65, al cual se hace referencia en toda su extensión.

- 35 Otra forma de realización de la invención son los agentes para el cuidado del cabello que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, en particular acondicionadores para el cabello.

Los agentes para el cuidado del cabello correspondientes a los agentes para el cuidado del cabello que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son descritos de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.59 a p.67, al cual se hace referencia toda extensión.

- 40 Otra forma de realización de la invención son las preparaciones ácidas que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención.

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

Otra forma de realización de la invención son los productos de autobronceado que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención.

- 50 Los productos de autobronceado comunes en el mercado representan en general emulsiones aceite-en-agua. En

estos, la fase acuosa es estabilizada mediante emulsificantes comunes en los cosméticos.

Mediante la aplicación de los productos de autobronceado de acuerdo con la invención se alcanza no sólo un coloreado uniforme de la piel, se colorean de manera uniforme también zonas de la piel coloreadas de manera diferente por naturaleza o por cambios patológicos.

- 5 Como sustancias que dan autobronceado se usan de acuerdo con la invención de manera ventajosa entre otros gliceraldehído, hidroximetilgloxal, γ -dialdehído, eritrosa, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (ión jug) así como 2-hidroxi,4-naftoquinona que se encuentra en las hojas de la henna. De modo muy particular se prefiere 1,3-dihidroxiacetona (DHA), un azúcar trivalente que se encuentra en el cuerpo humano. También pueden usarse como sustancias de autobronceado 6-aldo-D-fructosa y ninhidrina. En el sentido de la invención, se entienden también como sustancias de autobronceado las sustancias que provocan un color en la piel que difiere del tono marrón.

En una forma preferida de realización de la invención, tales preparaciones contienen sustancias de autobronceado en una concentración de 0,1 a 10 % en peso y de modo particular preferiblemente de 0,5 a 6 % en peso, referida en cada caso al peso total de la preparación.

- 15 Preferiblemente estas preparaciones contienen 1,3-dihidroxiacetona como sustancia que da autobronceado. Más preferiblemente, estas composiciones contienen filtros orgánicos y/o inorgánicos protectores contra la luz. Las preparaciones pueden contener también pigmentos inorgánicos y/u orgánicos y/o inorgánicos modificados.

Otros ingredientes presentes preferiblemente en las preparaciones de acuerdo con la invención son mencionados por ejemplo en el documento DE 103 21 147 en las secciones [0024] a [0132], al cual se hace referencia en ese pasaje en toda su extensión.

- 20 Un objetivo de la invención es también el uso de tales preparaciones para dar color a la piel de organismos multicelulares, en particular la piel de humanos y animales, en particular también para dar homogeneidad al color de sitios de la piel pigmentados de manera diferente.

Otra forma de realización de la invención son las preparaciones que contienen poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, para el cuidado y limpieza de la boca y dientes.

- 25 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para el cuidado y limpieza de la boca y dientes, que contienen poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.69 a p.70, al cual se hace referencia en toda extensión.

Otra forma de realización de la invención son las preparaciones que contienen poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, para la depilación.

- 30 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para la depilación, que contienen poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, son descritas de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.70 a p.71, a lo cual se hace referencia en toda extensión.

Otra forma de realización de la invención son las preparaciones que contienen poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención, para dar forma de manera permanente el cabello.

- 35 Las preparaciones correspondientes a las preparaciones para dar forma de manera permanente el cabello, que contienen los poliuretanos obtenibles de acuerdo con la invención son descritas de manera análoga en el documento WO 2009/135857, p.71 a p.73, al cual se hace referencia en toda su extensión.

Ejemplos

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

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

Determinación de la viscosidad dinámica

Se midieron a 23 °C las viscosidades dinámicas del poliuretano de acuerdo con la invención, en forma de una dispersión acuosa al 10 por ciento en peso. En los ejemplos citados abajo se determinó para ello siempre la viscosidad dinámica a velocidades de corte de 100 1/s y 350 1/s. Estos dos valores dan una señal sobre si el poliuretano de acuerdo con la invención en dispersión acuosa, muestra un comportamiento espesante pseudoplástico o newtoniano.

Para la determinación de la viscosidad dinámica según DIN 53019 se usaron:

- viscosímetro de rotación portátil Physica Rheolab MCI (compañía Anton Paar);

- sistema de medición cilíndrico, cilindro Z4 DIN (diámetro 14 mm)

Los polioles, alcoholes etoxilados e isocianatos usados a continuación fueron empleados en forma esencialmente libre de álcalis. Los datos de ppm para potasio se refieren en cada caso a la cantidad total de sustancias reactivas frente a grupos isocianato más el correspondiente carboxilato de potasio.

Ejemplo de síntesis 1: Producción de un espesante asociativo A.1 PUR

Catalizador: 300 ppm de K como acetato de potasio

Se colocaron 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000 (BASF SE, peso molecular 6000 g/mol), 9,60 g de Lutensol®TO10 (BASF SE), 11,10 g de Lutensol®AT11 (BASF SE), y 106 mg de acetato de potasio (= 300 ppm de potasio) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 230 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 7,33 g de Euxyl®K701 (Schülke&Mayr) así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). El polímero A.1 ($M_n = 11700$ g/mol; $M_w = 26900$ g/mol) fue obtenido así en forma de una solución clara, con leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 20,8 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso del polieterpoliuretano A.1 fue 1550 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 1360 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

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

Catalizador: 600 ppm de K como acetato de potasio

Se colocaron 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) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 225 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 7,33 g de Euxyl®K701 así como 70 mg del estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). El polímero A.2 ($M_n = 12300$ g/mol; $M_w = 29700$ g/mol) fue obtenido entonces en forma de una solución clara, con leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 20,1 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso de polieterpoliuretano A.2 fue 3700 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 3000 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

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

Catalizador: 900 ppm de K como acetato de potasio

Se colocaron 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) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 242 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 7,33 g del agente conservante Euxyl®K701 así como 70 mg del [0305] estabilizante 4-Hidroxi-TEMPO.

Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (25 °C). Se obtuvo el polímero A.3 ($M_n = 12700$ g/mol; $M_w = 33000$ g/mol) así en forma de una solución clara, de leve color amarillo, que 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 (rata de corte 100 1/s) o bien 4400 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

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

Catalizador: 2000 ppm de K como acetato de potasio

Se colocaron 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) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 210 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 4,41 g de hexametildiisocianato 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 %.

5 Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 439,7 g de agua y a la solución acuosa se añadieron de inmediato 5,50 g del agente 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 con leve color amarillo, que 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 (rata de corte 100 1/s) o bien

10 3800 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

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

Catalizador: 200 ppm de K como acetato de potasio

Se colocaron 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) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 190 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80°C. Mediante adición de 2,52 g de hexametildiisocianato 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 %.

15 Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 450,2 g de agua y a la solución acuosa se añadieron de inmediato 5,63 g del agente conservante Euxyl®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 leve color amarillo, que 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 (rata de corte 100 1/s) o bien >20000 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

20

Ejemplo de síntesis 6: Producción de un espesante asociativo A.6 PUR

Catalizador: neodecanoato de zinc; reacción de una etapa (no de acuerdo con la invención)

Se colocaron 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000 (BASF SE, peso molecular 6000 g/mol), desalcalinizado, 9,60 g de Lutensol®TO10 (BASF SE), desalcalinizado, y 11,10 g de Lutensol®AT11 (BASF SE), desalcalinizado, bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 200 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Se añadió a la carga 675 mg de TIB®Kat 616 (TIB Chemicals, Mannheim; = neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos; = 900 ppm de zinc). Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 %.

30 Ahora se disolvió el residuo de color amarillo en 589,0 g de agua y a la solución acuosa se añadieron de inmediato 7,36 g del agente conservante Euxyl®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 ($M_n = 11200$ g/mol; $M_w = 26400$ g/mol) en forma de una solución clara de leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 21,0 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% de polieterpoliuretano A.6 fue de 2550 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 2050 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

35

40

Ejemplo de comparación 1: Producción de un espesante asociativo A.7 PUR

Sin catalizador, reacción de una etapa

Se colocaron 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 9,60 g de Lutensol®TO10, y 11,10 g de Lutensol®AT11, bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 250 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 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.6 ($M_n = 10000$ g/mol; $M_w = 23200$ g/mol) en forma de una solución clara con leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 18,8 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso del polieterpoliuretano A.7 fue de 100 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 100 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

45

50

Ejemplo de comparación 2: Producción de un espesante asociativo A.8 PUR

Sin catalizador, reacción de una etapa

Se colocaron 100,00 g de polietilenglicol (Merck KGaA, peso molecular 10000 g/mol), y 10,02 g de 2-decil-1-tetradecanol-20 EO, bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 185 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 2,52 g de hexametildiisocianato se inició la polimerización y se agitó la carga a una temperatura de 80 °C por un total de 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 5,63 g del agente conservante Euxyl®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, con leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 18,5 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso del polieterpoliuretano A.8 fue de <100 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien <100 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 3: Producción de un espesante asociativo A.9 PUR

Catalizador: Dibutilestañodilaurato, reacción de una etapa

Se colocaron 90,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000, 7,20 g de Lutensol®TO10, 8,33 g de Lutensol®AT11, y 144 mg de dibutilestañodilaurato (DBTL) (= 300 ppm de Sn referidos a la carga total) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 250 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 4,41 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 5,50 g del agente conservante Euxyl®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 leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 20,4 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso del polieterpoliuretano A.9 fue de 720 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 660 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 4: Producción de un espesante asociativo A.10 PUR

Catalizador: DABCO, reacción de una etapa

Se colocaron 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 referido a la carga total) bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 litros 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 en la carga era de 230 ppm. Ahora se enfrió la mezcla a 80 °C. Mediante adición de 5,88 g de hexametildiisocianato 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 a la solución acuosa se añadieron de inmediato 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.9 ($M_n = 8500$ g/mol; $M_w = 17400$ g/mol) en forma de una solución clara con leve color amarillo, que exhibía un contenido de sólidos de 18,7 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% en peso del polieterpoliuretano A.10 fue de 105 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 660 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

Ejemplo de comparación 5: Producción de un espesante asociativo A.11 PUR

Catalizador: neodecanoato de zinc; reacción en dos etapas

Se disolvieron 120,00 g de polietilenglicol Pluriol®E6000 (BASF SE, peso molecular 6000 g/mol) en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno en un reactor de polimerización de 2 L (recipiente de vidrio con rectificación de plano con agitador de ancla). Después del calentamiento de la solución a aproximadamente 140 °C (temperatura interior) se separaron por destilación exactamente 200 g de xileno. El contenido de agua de la carga de reacción fue a continuación de sólo aproximadamente 50 ppm. Ahora se enfrió la solución de polimerización a 50 °C (temperatura interior) y se le añadieron 107 mg de ácido acético, disueltos en 5 ml de xileno, para neutralizar la cantidad determinada cuantitativamente anteriormente de acetato de potasio en el polietilenglicol. Mediante adición de 360 mg de TIB Kat 616 (TIB Chemicals, Mannheim; = neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos; = 400 ppm de zinc referido a la carga total), disueltos en 5 ml de xileno, y 5,88 g de hexametildiisocianato, disueltos en 10 ml de xileno, se inició la polimerización y se llevó la carga a una temperatura interior de 50 °C hasta un contenido de isocianato de 0,25 %. Después se agregó una mezcla de 9,60

- 5 g de Lutensol®TO10 (BASF SE) y 11,10 g de Lutensol®AT11 (BASF SE), disuelta en 20 ml de xileno y se calentó la mezcla de reacción a 50 °C hasta que el contenido de isocianato fue de 0 %. A continuación se eliminó ampliamente el solvente xileno mediante destilación al vacío a alta temperatura (60 °C) (contenido residual <100 ppm) y se disolvió el residuo en 586,3 g de agua. Después del enfriamiento a temperatura ambiente (25 °C) se agregaron a la solución acuosa finalmente 3,67 g del agente conservante Euxyl®K500. El polímero A.11 ($M_n = 17700$ g/mol; $M_w = 31800$ g/mol) fue obtenido en forma de una dispersión acuosa, que exhibía un contenido de sólidos de 19,8 %. La viscosidad de una solución acuosa al 10% de polieterpoliuretano A.11 fue de 6400 mPa*s (rata de corte 100 1/s) o bien 4600 mPa*s (rata de corte 350 1/s).

Ejemplo de formulación 1:

- 10 Formulaciones cosméticas a base de Cremophor® A6/ Cremophor® A25

Las formulaciones cosméticas fueron producidas mediante adición de la fase B acuosa a la fase A oleosa y a continuación adición a la emulsión aceite-en-agua obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las siguientes formulaciones, a base 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.1.5
Fase A	Cremophor®A 6	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
	Lanette®O	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
	Luvitol®EHO	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Espesante PUR	A.1 0,5 g	A.2 0,5 g	A.3 0,5 g	A.4 0,5 g	A.5 0,5 g
	1,2-propilenglicol	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
Fase C	Euxyl®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

15

Tabla 2.

Formulaciones a base de Cremophor®A6/ Cremophor®A25					
Fase	Ingredientes	F.1.7	F.1.8	F.1.9	F.1.10
Fase A	Cremophor®A 6	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
	Lanette®O	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
	Luvitol®EHO	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Espesante PUR	A.7 0,5 g	A.8 0,5 g	A.9 0,5 g	A.10 0,5 g
	1,2-propilenglicol	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
Fase C	Euxyl®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

Ejemplo de formulación 2:

Formulaciones cosméticas a base de éster de estearato

Las formulaciones cosméticas fueron producidas mediante adición de la fase B acuosa a la fase A oleosa y a continuación adición a la emulsión aceite-en-agua obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las siguientes formulaciones a base de una base de éster de estearato.

5 Tabla 3.

Formulaciones a base de éster de estearato						
Fase	Ingredientes	F.2.1	F.2.2	F.2.3	F.2.4	F.2.5
Fase A	Cutina®GMS	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
	Dow Corning 345 Fluid	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
	Cetiol®OE	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
	Dry Flo PC	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
Fase B	Espesante PUR	A.1 0,5 g	A.2 0,5 g	A.3 0,5 g	A.4 0,5 g	A.5 0,5 g
	Glicerina	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
Fase C	Euxyl®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

Tabla 4.

Formulaciones a base de éster de estearato					
Fase	Ingredientes	F.2.7	F.2.8	F.2.9	F.2.10
Fase A	Cutina®GMS	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
	Dow Corning 345 Fluid	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
	Cetiol®OE	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
	Dry Flo PC	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
Fase B	Espesante PUR	A.7 0,5 g	A.8 0,5 g	A.9 0,5 g	A.10 0,5 g
	Glicerina	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
Fase C	Euxyl®K300	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

Viscosidades en función de la concentración de sal

Tabla 3.

Formulación	Viscosidad [mPa*s] con adición de NaCl al 2,0 %
F.1.1	12100
F.1.2	17100
F.1.3	26200
F.1.4	17000
F.1.7	6800
F.1.9	11400

Viscosidades en función de la concentración de sal

Tabla 4.

Formulación	Viscosidad [mPa*s] con adición de NaCl 2,0 %
F.2.1	16700
F.2.2	21800
F.2.3	21200
F.2.4	18100
F.2.7	10000
F.2.9	14700

5

Viscosidades en función de la rata de corte y concentración

Tabla 5.

Polímero	Concentración de polímero en agua [% en peso]	Viscosidad [mPa*s]	Viscosidad [mPa*s]
		Rata de corte 100 1/s	Rata 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.7	10	100	100
A.8	10	<100	<100
A.9	10	720	660
A.10	10	105	105

Ejemplo de formulación 3:

10 Formulaciones cosméticas con espesantes asociativos A.6 y A.11

Se produjeron las formulaciones cosméticas mediante adición de la fase B acuosa a la fase A oleosa y a continuación adición a la emulsión aceite-en-agua obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las siguientes formulaciones a base de una base de Cremophor® A6/ Cremophor® A25 (Tab. 8).

Tabla 8.

Formulaciones cosméticas a base de Cremophor® A6/A25-Grundlage				
Fase	Ingredientes	F.1.6		F.1.11
Fase A	Cremophor A 6	2,0 g		2,0 g
	Cremophor A 25	2,0 g		2,0 g
	Lanette O	2,5 g		2,5 g
	Aceite de parafina	5,0 g		5,0 g
	Luvitol EHO	5,0 g		5,0 g
Fase B	Espesante PUR	A.6 0,5 g		A.11 0,5 g
	1,2-propilenglicol	5,0 g		5,0 g
	Agua	77,5 g		77,5 g
Fase C	Euxyl K300	0,5 g		0,5 g

5

Ejemplo de formulación 4:

Formulaciones cosméticas con Espesantes asociativos A.6. y A.11

Se produjeron las formulaciones cosméticas mediante adición de la fase B acuosa a la fase A oleosa y a continuación adición a la emulsión aceite-en-agua obtenida del agente conservante (Fase C). Se obtuvieron las formulaciones F.2.6 y VF.2.5. a base de una base de éster de estearato (Tab. 9).

10

Tabla 9.

Parámetros de receta para las formulaciones cosméticas a base de una base de éster de estearato F.2.6 y F.2.11.				
Fase	Ingredientes	F.2.6		F.2.11
Fase A	Cutina GMS	2,0 g		2,0 g
	Lanette 18	2,0 g		2,0 g
	Dow Corning 345 Fluid	3,0 g		3,0 g
	Cetiol OE	3,0 g		3,0 g
	Abil 350	2,0 g		2,0 g
	Dry Flo PC	1,0 g		1,0 g
	Myrj 52	2,0 g		2,0 g
Fase B	Espesante PUR	A.6 0,5 g		A.11 0,5 g
	Glicerina	5,0 g		5,0 g
	Agua	79,0 g		79,0 g
Fase C	Euxyl K300	0,5 g		0,5 g

Viscosidades y propiedades de las formulaciones cosméticas

Tabla 10. Viscosidades de las formulaciones cosméticas añadidas con 2 % de NaCl.

Formulación	Viscosidad [Pa*s]	Propiedades
F.1.6	14,0	Polímero claro disuelto en la fase (B) acuosa, no adhesivo
F.1.11	18,0	Polímero turbio disuelto en la fase (B) acuosa, adhesivo
F.2.6	22,2	Polímero claro disuelto en la fase (B) acuosa, no adhesivo
F.2.11	18,7	Polímero turbio disuelto en la fase (B) acuosa, adhesivo

Para propiedades comparativas de espesamiento, la estructura obtenible con el poliuretano A.6 es siempre mejor en su capacidad para ser procesada (clara soluble en agua, polímero no adhesivo) que el poliuretano A.11.

5 Ejemplos de aplicación:

En este pasaje se hace referencia en toda extensión a los ejemplos técnicos de aplicación que son divulgados en el documento 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, A.5 o A.6 obtenibles de acuerdo con la invención, de modo que se obtienen las preparaciones cosméticas correspondientes.

A continuación se describen otras preparaciones de acuerdo con la invención típicas, sin limitar sin embargo la invención a estos ejemplos.

Aparte de la producción descrita aquí de las preparaciones cosméticas, pueden añadirse los poliuretanos A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6 así como combinaciones de ellos a las emulsiones que surgen también después de la combinación de la fase acuosa y oleosa a 60-80°C o de la emulsión enfriada a aproximadamente 40°C.

Es también objetivo de la invención la adición subsiguiente del poliuretano obtenible de acuerdo con la invención a una preparación cosmética, para ajustar la viscosidad deseada.

Los datos de porcentaje son % en peso, en tanto no se describa expresamente de otro modo.

Emulsión aceite-en-agua

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
	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
	Hidroxietil acrilato/ acriloldimetil sodio Copolímero de taurato, escualeno, Polisorbato 60		1,0		0,5	
B	Gliceril estearato Citrato	1,80	2,00	3,00	1,50	2
	Sacarosa estearato	1,00	1,20	2,00	2,20	1,5
	Cetearil alcohol	1,80	2,00	1,50	2,40	2,8
	Etilhexil palmitato	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	Acriloldimetiltaurato de amonio/Copolímero VP			0,5	0,1	
	Carbomer	0,05				0,1
D	Hidróxido de sodio	0,02				0,04

Fase	Ingrediente/INCI	F.3.1	F.3.2	F.3.3	F.3.4	F.3.5
E	Bisabolol	0,5	0,3	0,20	0,35	1,0
	Fenoxietanol, mezcla de parabeno	1,00	0,60	0,70	0,60	0,5
	Perfume	0,05	0,10	0,10	0,05	0,05

Producción:

Calentar las fases A y B por separado 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 la fase D (cuando sea necesario) y bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir sucesivamente a la emulsión los componentes de la fase E y bajo agitación enfriar a temperatura ambiente. Homogenizar brevemente.

En lugar de la emulsión aceite-en-agua que contiene el espesante A.1 de poliuretano, se producen también emulsiones aceite-en-agua que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

10

Hidrodispersión

Fase	Ingrediente / INCI	F.4.1	F.4.2	F.4.3	F.4.4	F.4.5
A	Estearil alcohol	0,5	1,5			2,0
	Cetil alcohol			1,00	2,5	
	Alquil benzoato C ₁₂₋₁₅		2,5		4,0	
	Dicapril éter		4,0			6,0
	Butilenglicol Dicaprilato/dicaprato	4,0		2,0	1,0	
	Dicapril carbonato		2,0	3,0		4,0
	Ciclopentasiloxano, Ciclohexasiloxano				2,0	0,5
	Aceite de Prunus Amygdalus Dulcis (almendra dulce)	2,0		0,5		
	Manteca de karité		2,0		1,0	
	Poliisobuteno hidrogenado	3,0	1,0	7,0	0,5	2,0
	Escualeno				2,0	0,5
	Acetato de vitamina E	0,50		0,25		1,00
B	Polímero cruzado de acrilato/alquil C ₁₀₋₃₀ acrilato	0,3	0,1	0,2	0,15	0,2
C	Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
	Poliacrilamida, isoparafina C ₁₃₋₁₄ , Laureth-7		1,0	1,5	0,75	
	Espesante PUR A.1	2,5	2,0	0,9	1,5	3,0
	Propilen Glicol	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

Fase	Ingrediente / INCI	F.4.1	F.4.2	F.4.3	F.4.4	F.4.5
F	Etanol	3,00	2,00	1,50		7,00
Fase	Ingrediente / INCI	F.4.1	F.4.2	F.4.3	F.4.4	F.4.5
G	Fragrancia	0,20		0,05		0,40

Producción:

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

- 5 Incorporar agitando la fase B en la fase A y a continuación la fase C en la fase A/B. Homogenizar brevemente. Añadir la fase D y bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir la fase E y bajo agitación enfriar a aproximadamente 30°C. Agregar 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 A.1 de poliuretano se producen también hidrodispersiones que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

10

Emulsión estabilizada en sólidos

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
	Octildodecanol	9,0	9,0	5,0		
	Etilhexil isononanoato	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
	Sílice	2,5			6,0	2,5
	Octenilsuccinato de aluminio almidón	2,0	1,0	0,5		
	Almidón de tapioca		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	Aciriloildimetiltaurato de amonio/ Beheneth-25 Polímero cruzado de metacrilato	0,2		1,0	0,5	
D	Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
	Hidroxipropil metilcelulosa			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 mixtos	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.

ES 2 594 731 T3

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

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

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

En lugar de la emulsión estabilizada de sólidos que contiene espesante A.1 de poliuretano, se producen también emulsiones estabilizadas de sólidos uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

Crema protectora contra el sol

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	
	Ácido 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 xantano		0,3	0,15		0,2
B	Octocrileno	8,0			7,5	
	Etilhexil metoxicinamato, 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 karité)	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 hojas 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

10 Producción:

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

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

Bajo agitación enfriar a aproximadamente 40°C. Añadir sucesivamente los componentes de la fase C 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 A.1 de poliuretano, se producen también cremas protectoras contra el sol que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

Crema para la cara con ascorbil fosfato 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
	Butilen Glicol	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 xantano	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
	Estearil alcohol	0,5	1,5	2,0	1,0	3,0
	Cetearil alcohol, Dicetil fosfato, 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 parabeno	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C	Ascorbil fosfato 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	Fragrancia	0,1	0,05	0,05	0,1	0,15

Producción

Calentar las fases A y B por separado 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.

- 15 Nota: 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 A.1 de poliuretano, se producen también cremas para la cara que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

ES 2 594 731 T3

Crema de ácido hidroxicarboxílico

Fase	Ingrediente/INCI	F.8.1	F.8.2	F.8.3
A	Ceteareth-6, estearil alcohol	2,0		2,5
	Ceteareth-25	2,0		2,5
	PEG-100 estearato, Gliceril estearato		3,5	0,5
	Poligliceril-3 distearato		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
	Cetil Alcohol	1,5	3,5	4,0
	Dimeticona	0,2	2,0	0,5
B	Pantenol	1,0	0,5	0,3
	Propilen glicol	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.
	Fragrancia	q.s.	q.s.	q.s.

Nota

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

5 Di-hidroxiácidos: ácido tartárico

Beta-hidroxiácidos: ácido salicílico

Ajustar el valor de pH a > 3

Producción

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

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

En lugar de la crema de ácido hidroxicarboxílico que contiene el espesante A.1 de poliuretano, se producen también cremas de ácido hidroxicarboxílico que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

15 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

ES 2 594 731 T3

Fase	Ingrediente/INCI	F.9.1	F.9.2	F.9.3	F.9.4	F.9.5
	PEG-40 aceite hidrogenado de ricino	0,5	1,0	2,0		
	Gliceril estearato		0,5	2,0	1,0	
	Cetil alcohol	2,0	1,0	0,5	2,5	0,2
	Glicéridos de coco hidrogenados	2,0			1,0	0,5
	Poliisobuteno hidrogenado		10,0	20,0	5,0	3,0
	Decil oleato	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 aluminio	1,0		0,5	1,0	1,5
B	Propilen glicol	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 xantano	0,2	0,1			0,05
	Cetil hidroxietilcelulosa	0,3			0,1	
	Clorhidrato de aluminio	5,0	10,0	20,0		
	Tetrachlorohydrex de aluminio zirconio GLI		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.
	Fragrancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Producción

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

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

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

- 10 En lugar de la emulsión con principio activo desodorante que contiene el espesante A.1 de poliuretano, se producen también emulsiones con principio activo desodorante que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

Crema depiladora

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
	Estearil alcohol		4,0	1,0
	Cetil Alcohol	4,0		1,0

ES 2 594 731 T3

Fase	Ingrediente/INCI	F.10.1	F.10.2	F.10.3
	Aceite mineral		6,0	4,0
	Aceite de semilla de Prunus Armeniaca (albaricoque)	3,0	1,0	2,0
B	Propilen glicol	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.

Producción

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

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

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

Nota: ajustar el valor de pH de la emulsión a > 10

En lugar de la crema depiladora que contiene el espesante A.1 de poliuretano se producen también cremas depiladoras que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

10

Emulsión de autobronceado

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
	Cetearil alcohol	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
	Butilen glicol		4,0	3,0	
	Espesante PUR A.1	1,0	3,0	1,5	2,5
	Goma xantano	0,1			0,1

ES 2 594 731 T3

Fase	Ingrediente/INCI	F.11.1	F.11.2	F.11.3	F.11.4
B	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.
	Fragrancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Producción

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

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

- 5 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.

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

- 10 En lugar de la emulsión de autobronceado que contiene el espesante A.1 de poliuretano, se producen también emulsiones de autobronceado que contienen uno o varios de los poliuretanos A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

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 betaina	13,5	15,0		
Cocoanfodiacetato de disodio		10,0		
Cocoanfoacetato de sodio			6,0	
Polisorbato 20		5,0		
Decil glucósido		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.

ES 2 594 731 T3

Ingrediente/INCI	F.12.1	F.12.2	F.12.3	F.12.4
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

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

- 5 En lugar del champú acondicionador que contiene el espesante A.1 de poliuretano, se producen también champú acondicionadores que contienen uno o varios de los A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

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
	Hidroxietilcelulosa	0,05	0,1		0,2	
	Propilen glicol	1,0	2,0		0,8	0,5
	Pantenol	0,5		0,75	0,25	0,3
B	Quaternium-91, Cetearil alcohol, Cetrimonio Metosulfato	2,0				1,5
	Diestearoiletil hidroxietilmonio metosulfato, Cetearil alcohol			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, estearil alcohol		1,5			0,5
	Ceteareth-25		1,5			
	Cetearil alcohol	2,0	1,5	0,5	4,0	
C	Copolímero de acrilato/alquil C10-30 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.

ES 2 594 731 T3

Fase	Ingrediente/ INCI	F.13.1	F.13.2	F.13.3	F.13.4	F.13.5
	Fragrancia	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Se entiende por polímero acondicionador Poliquaternium-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 las fases A y B por separado a aproximadamente 80°C.

Incorporar agitando la fase C en la fase B, a continuación incorporar agitando la fase A en las fases 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.

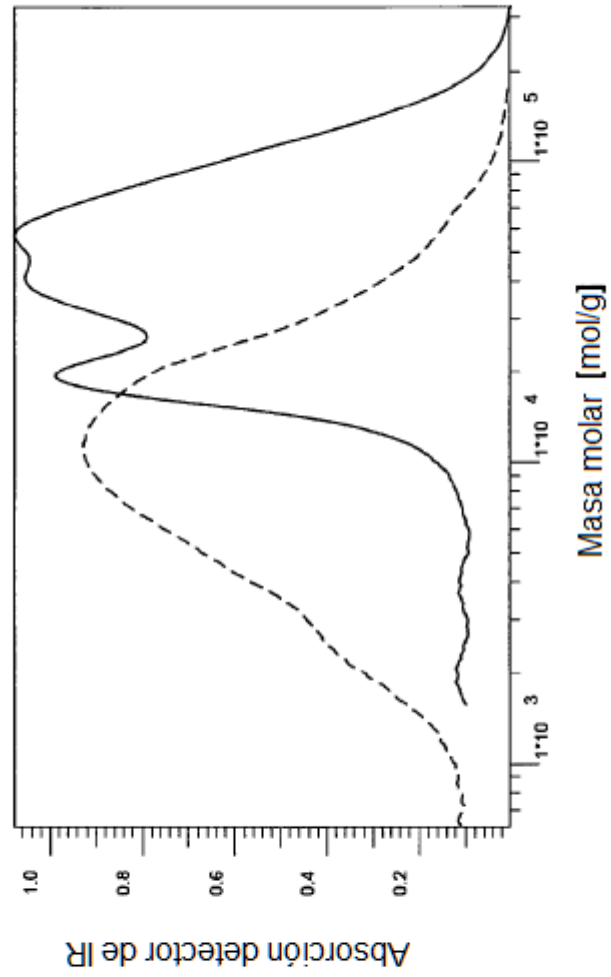
En lugar del acondicionador para el cabello que contiene espesante A.1 de poliuretano, se producen también acondicionadores para el cabello que contienen uno o varios de los A.2, A.3, A.4, A.5 o A.6.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de poliuretanos que comprenden
 - I) por lo menos dos secciones S hidrofílicas,
 - II) por lo menos una sección P hidrofílica diferente de S,
 - 5 III) por lo menos dos secciones T hidrófobas terminales,
 - IV) por lo menos dos secciones D hidrófobas diferentes de T,en las que
 - a) a cada sección T sigue inmediatamente una sección S,
 - b) a cada sección S en por lo menos un lado sigue por lo menos una sección D,
 - 10 c) a cada sección P siguen por lo menos dos secciones 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 y metales alcalinotérreos y porque el método desde una etapa.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de solventes que son diferentes de las sustancias que incorporan en el poliuretano las secciones hidrofílicas e hidrófobas, está en el intervalo de 0 a 10 % en peso, referida a la mezcla de reacción.
3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la por lo menos una sección P hidrofílica exhibe un promedio aritmético de peso molecular de 4000 a 12000 g/mol.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la producción ocurre en presencia de por lo menos un carboxilato de potasio.
- 20 5. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la producción ocurre en presencia de menos de 10 ppm de estaño.
6. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque para la producción del poliuretano se usan en cada caso por lo menos
 - un alcohol C₄-C₃₀ etoxilado con 2 a 100 mol de óxido de etileno por mol,
 - 25 - un polieterdiol con un peso molecular M_n en el intervalo de 4000 a 12000 g/mol y
 - un diisocianato.
7. Uso en preparaciones acuosas, de poliuretanos obtenibles según un método según las reivindicaciones 1 a 6.
8. preparaciones que contienen por lo menos un poliuretano obtenible según un método según las reivindicaciones 1 a 6.

FIG 1

Ilustración 1. Cromatograma de ambos espesantes A.5 y A.8



Línea continua: (A.5 de acuerdo con la invención, 200 ppm de K como KOAc): alta masa molar
 Línea punteada: A.8 (no de acuerdo con la invención, sin KOAc): baja masa molar