

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 844**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2014 PCT/FR2014/050158**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO2014118465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2014 E 14704858 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2951219**

54 Título: **Nuevos polímeros peine utilizables en cosmética y detergencia**

30 Prioridad:

**31.01.2013 FR 1350823**

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

**04.04.2017**

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)  
ZAC de Milieux  
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**BLONDEL, FRÉDÉRIC y  
SANNA, ANTONIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 607 844 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

Nuevos polímeros peine utilizables en cosmética y detergencia

- 5 La presente invención se refiere al sector técnico de los polímeros de estructura en "peine" y, más exactamente, polímeros de estructura en peine catiónicos que tienen cadenas colgantes hidrófilas. Estos polímeros de estructura en peine encuentran aplicaciones, especialmente en los campos de la cosmética y de la detergencia.
- 10 Un polímero de estructura en peine presenta una estructura similar a la de un peine. En otras palabras, consta de una cadena principal a la que están fijadas cadenas laterales que pueden ser de naturaleza diferente y de longitud variable. Por ejemplo, estas cadenas laterales pueden presentar propiedades hidrófilas y/o hidrófobas. Pueden ser especialmente de tipo óxido de etileno, óxido de propileno, alquilo, etc., con longitudes de 2 a 500 motivos y preferentemente de 5 a 200 motivos en el caso de una cadena colgante de tipo poli(óxido de etileno).
- 15 Los polímeros de estructura en peine de la técnica anterior comprenden especialmente los polímeros a base de motivos (met)acrilato de polietilenglicol (PEGMA), y de motivos catiónicos.
- 20 El documento EP372546 describe copolímeros a base de PEGMA, de monómeros de tipo (met)acrilamidas de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y opcionalmente monómeros catiónicos.
- 25 El documento JP2002-322219 describe polímeros que contienen motivos PEGMA en asociación con monómeros hidrófobos a base de polipropilenglicol (PPO) o de poli(óxido de tetrametileno), y monómeros catiónicos.
- 30 El documento JP2003-055164 describe polímeros reticulados que contienen motivos del tipo PEGMA; sin embargo, estos polímeros son reticulados lo que hace, por lo tanto, el control de su síntesis más delicado.
- 35 El documento JP2000-302649 describe también una composición capilar que comprende un polímero a base de monómeros catiónicos que presentan grupos amina cuaternaria, de monómeros con grupo poliéter, especialmente de tipo PEG (polietilenglicol) o PPO, y opcionalmente de monómeros hidrófobos (por ejemplo metacrilato de estearilo).
- 40 El documento JP07-285831 describe composiciones capilares que contiene un polímero a base de monómeros de tipo PEGMA asociados a monómeros iónicos, catiónicos o anfóteros, y monómeros adicionales de tipo (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente hidrófobos.
- 45 Los documentos EP1769011 y EP1765893 describen polímeros constituidos en su mayoría por motivos catiónicos y por motivos PEGMA.
- 50 El documento WO2006/013268 describe polímeros que comprenden al menos un monómero del tipo (met)acrilato de PEG asociado a un monómero con carácter catiónico (catiónico, anfótero o catiónico y aniónico).
- 55 El documento AU 2004 200 189 describe un polímero que puede comprender un monómero del tipo acrilato de PEG asociado a un monómero que puede ser catiónico pero que no comprende ninguna función amonio cuaternario.
- 60 El documento WO2006/013271 describe una composición cosmética que comprende un polímero que contiene un monómero del tipo metacrilato de PEG asociado a un monómero que no comprende ninguna función amonio cuaternario.
- 65 Como ya se ha indicado, los campos de aplicación de los polímeros de estructura en peine se refieren especialmente a la cosmética y la detergencia. Estos pueden estar, por lo tanto, presentes como agente acondicionador, agente espumante o agente de ayuda al depósito en composiciones cosméticas de productos corporales y capilares, o en detergentes.
- En solución acuosa, las interacciones entre un polielectrolito catiónico y especies de cargas opuestas pueden traducirse en la precipitación de un complejo. Este complejo (o coacervado) corresponde a la adsorción de las especies aniónicas al polielectrolito. En ciertos casos, el complejo puede solubilizarse añadiendo un exceso de especies aniónicas.
- Es conocido que estos coacervados presentan propiedades interesantes de acondicionamiento y de ayuda al depósito del activo (*Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care - Polymer/surfactant interaction in applied Systems E.D Doddard*).
- Sin embargo, los polímeros utilizados comúnmente conllevan cierto número de inconvenientes.
- Por ejemplo, los polímeros de origen natural tales como gomas guar o hidroxixelulosa, no poseen de forma natural cargas catiónicas. Por consiguiente, una etapa suplementaria es necesaria, por lo tanto, para hacerles catiónicos.

Ahora bien, la distribución de las cargas en el polímero durante esta etapa es aleatoria, lo que no garantiza la disponibilidad de la carga que puede encontrarse tanto en la cadena principal como en las cadenas laterales.

5 Estos polímeros tienen también como inconveniente su empleo. Debido a su origen natural, la disolución es larga y fastidiosa.

Además, los polímeros naturales, y en particular los derivados de guar, son útiles también en otras aplicaciones, como la industria alimentaria o la textil, pero también en el aprovechamiento de los recursos de aceite y de gas no convencionales. Esto crea una presión sobre la disponibilidad de estos productos y genera problemas de precio.

10 En un campo técnico completamente diferente que es el de EOR y en el que la cuestión de la formación de los coacervados no se plantea, el documento CN 101 475 691 A describe un microgel que contiene un polímero reticulado obtenido a partir de un monómero catiónico, de un monómero aniónico y de un monómero funcional. El ejemplo 5 describe un polímero formado por el 58 % de acrilamida, el 7 % de DADMAC y el 35 % de lauril éter de polioxietileno acrilato.

15 El problema que se propone resolver la Solicitante proporcionar polímeros catiónicos que pueden formar coacervados durante su dilución en presencia de especies aniónicas, al tiempo que se liberan de las restricciones de la técnica anterior.

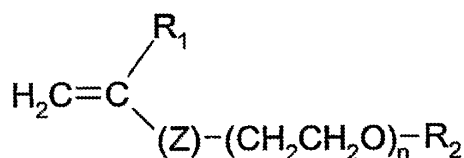
20 La Solicitante ha desarrollado polímeros que permiten especialmente optimizar la formación de estos coacervados.

25 La presente invención se refiere, de este modo, a polímeros que, una vez incorporados en una composición cosmética o detergente, facilitan la formación de coacervados que resultan de la atracción iónica entre dos compuestos de cargas opuestas.

Los polímeros tienen, de este modo, una mejor interacción con los compuestos que pueden estar presentes en formulaciones como tensioactivos, otros polímeros y principios activos. Estos polímeros tienen también una mejor afinidad con el cabello y la piel para cosmética o las superficies para los detergentes.

30 La presente invención tiene, por lo tanto, por objeto un copolímero hidrosoluble con motivos etilénicos, que comprende, en porcentaje en masa con respecto a la masa total del copolímero:

- 35 - del 1 al 40 % de al menos un monómero catiónico cuya cationicidad proviene exclusivamente de una o más funciones amonio cuaternario;
- del 59,99 al 98 % de al menos un monómero no iónico;
- del 0,01 al 10 % de al menos un monómero de fórmula (I);



40 (I)

en la que:

- 45 - R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- Z es una función seleccionada entre el grupo que comprende un enlace covalente, un átomo de oxígeno, el grupo divalente -CH<sub>2</sub>-O-, -C(=O)-O-, y -C(=O)-NH-;
- n es un número entero comprendido entre 2 y 200;
- R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical carbonado, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, que comprende de 0 a 4 heteroátomos seleccionados entre el grupo que comprende O, N y S.

50 De manera ventajosa, n está comprendido entre 7 y 45.

De manera ventajosa, el copolímero hidrosoluble con motivos etilénicos, comprende, en porcentaje en masa con respecto a la masa total del copolímero:

- 55 - del 1 al 30 %, ventajosamente entre el 22,5 y el 30 % de al menos un monómero catiónico cuya cationicidad proviene exclusivamente de una o más funciones amonio cuaternario;
- del 60 al 90 %) ventajosamente entre el 60 y el 80 % preferentemente entre el 60 y el 70 % de al menos un monómero no iónico;
- 60 - del 0,01 al 10 % de al menos un monómero de fórmula (I)

Mediante el término "hidrosoluble", se designa un copolímero que se puede disolver en agua, a una cantidad de al menos 50 g/l a 25 °C, sin que queden partículas insolubles.

5 Además, de acuerdo con otra característica de la invención, la cationicidad del copolímero está ventajosamente comprendida entre 0,05 y 3 meq/g, preferentemente entre 0,05 y 1,8 meq/g.

La cationicidad o densidad de carga catiónica corresponde al número de equivalente catiónico por unidad de masa.

10 En otras palabras, en el caso en el que el copolímero comprende un monómero catiónico A, y un monómero no catiónico B, ésta se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Cationicidad (meq/g)} = (1000 \times \%A) / (\%A \times M_{wA} + \%B \times M_{wB})$$

en la que:

- 15 - %A representa el porcentaje molar del monómero catiónico A;
- %B representa el porcentaje molar del monómero no catiónico B;
- $M_{wA}$  representa la masa molar del monómero catiónico A;
- $M_{wB}$  representa la masa molar del monómero no catiónico B.

20 La densidad de carga catiónica depende, por lo tanto, de las proporciones de monómeros así como de sus masas molares respectivas. Por consiguiente, con una relación de monómeros equivalentes, dos polímeros no presentarán necesariamente la misma densidad de carga catiónica considerando la masa molar de cada uno de los monómeros.

25 De acuerdo con una realización preferida, en el monómero de fórmula (I),  $R_2$  se selecciona de un átomo de hidrógeno; un radical bencilo; un radical fenilo opcionalmente sustituido por al menos un alquilo de  $C_1-C_{12}$ ; un radical alquilo de  $C_1-C_{30}$  lineal o ramificado, que comprende opcionalmente al menos un grupo cíclico, y opcionalmente al menos un grupo aromático, especialmente de  $C_1-C_{22}$ , incluso de  $C_2-C_{16}$ , que comprende opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre O, N y S. Se pueden mencionar especialmente los radicales metilo, etilo, propilo, bencilo, etilhexilo, laurilo, estearilo, behenilo.

30 Los monómeros de fórmula (I) más particularmente preferidos pueden seleccionarse entre el grupo que comprende (met)acrilatos de poli(etilenglicol), (met)acrilatos de metil-poli(etilenglicol), vinilalquilenos de poli(etilenglicol), oxivinilbutileno de poli(etilenglicol). Preferentemente, se trata de monómeros cuya masa molar está ventajosamente comprendida entre 80 y 8000 g/mol, más ventajosamente entre 300 y 2000 g/mol.

35 Entre los monómeros de fórmula (I) preferidos, se pueden mencionar:

- (met)acrilato de poli(etilenglicol) en el que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z = C(=O)-O-$ ;  $R_2 = H$ ; con  $n = 2$  a 200;
- (met)acrilato de metil-poli(etilenglicol), también llamado (met)acrilato de metoxi-poli(etilenglicol), en el que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z = C(=O)-O-$ ; y  $R_2 = CH_3$ ; con  $n = 2$  a 200;
- 40 - (met)acrilatos de alquil-poli(etilenglicol) en los que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z = C(=O)-O-$ ; y  $R_2 =$  alquilo de  $C_1-C_{30}$ ; con  $n = 2$  a 200;
- (met)acrilatos de fenil-poli(etilenglicol), también llamados éter fenílico de (met)acrilato de poli(etilenglicol), en los que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z = C(=O)-O-$ ; y  $R_2 =$  fenilo; con  $n = 2$  a 200.
- vinilalquilenos de poli(etilenglicol), en los que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z = -CH_2-O-$ ;  $R_2 = H$  o alquilo de  $C_1-C_{30}$ ; con  $n = 2$  a 200;
- 45 - oxivinilbutilenos de poli(etilenglicol), en los que  $R_1 = H$  o  $CH_3$ ;  $Z =$  enlace covalente;  $R_2 = H$  o alquilo de  $C_1-C_{30}$ ; con  $n = 2$  a 200;

Entre los monómeros comerciales, pueden mencionarse:

- 50 - metacrilatos de polietilenglicol 8000 o 4000 comercializados por Monomer & Polymère Dajac laboratories;
- metacrilatos de poli(etilenglicol), de masa molar 5000 g/mol, disponibles de EVONIK con la denominación comercial VISIOMER®;
- metacrilatos de hidroxipoli(etilenglicol) comercializados por CLARIANT con la denominación comercial POLYGLYKOL® MA
- 55 - vinilalquilenos de poli(etilenglicol) comercializados por Liaoning oxiranchem company con la denominación comercial OXAB;
- oxivinilbutilenos de poli(etilenglicol) comercializados por Zhejiang Huangma Chemical Industry group con la denominación comercial HMXB- 45.

60 El o los monómeros catiónicos que pueden utilizarse en el marco de la invención pueden seleccionarse, especialmente entre los monómeros del tipo acrilamida, acrílico, vinílico, alílico o maleico que poseen una función amonio cuaternario. Pueden mencionarse, en particular y de forma no limitante, acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado, cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC), y cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC).

El o los monómeros no iónicos que pueden utilizarse en el marco de la invención pueden seleccionarse, especialmente, entre el grupo que comprende los monómeros vinílicos solubles en agua. Monómeros preferidos que pertenecen a esta clase son, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N-metilolacrilamida. Del mismo modo, pueden utilizarse N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina y N-vinilpirrolidona, acrilolmorfolina (ACMO) y diacetona acrilamida. Un monómero no iónico preferido es acrilamida.

De acuerdo con ciertas realizaciones, además de los monómeros anteriores, el o los copolímeros hidrosolubles también pueden comprender uno o varios monómeros hidrófobos seleccionados, especialmente, entre monómeros de tipo acrilamida, acrílico, vinílico, alílico o maleico que poseen una función hidrófoba colgante seleccionados preferentemente entre derivados de acrilamida como las N-alquilacrilamidas, por ejemplo, diacetona acrilamida, N-terc-butilacrilamida, octilacrilamida, y las N,N-dialquilacrilamidas como N,N-dihexilacrilamida y los derivados de ácido acrílico como acrilatos y metacrilatos de alquilo. También pueden utilizarse los derivados de monómeros vinílicos como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina y N-vinilimidazol.

El copolímero puede estar, además, estructurado por al menos un agente estructurante, que puede seleccionarse entre el grupo que comprende monómeros con insaturación polietilénica (que tienen como mínimo dos funciones insaturadas), como por ejemplos las funciones vinílicas, alílicas, acrílicas y epoxi y pueden mencionarse, por ejemplo, metilen bis acrilamida (MBA), trietilamina, diacrilato de polietilenglicol, o incluso por macrocebadores tales como poliperóxidos, poliazocicos y poliagentes de transferencia tales como polímeros de polimercaptano.

De acuerdo con la invención, y de manera ventajosa, el polímero no está reticulado. Puede ser lineal o estructurado, es decir ramificado, *star* (en forma de estrella) o *comb* (en forma de peine).

Sea cual sea la estructura, el polímero objeto de la invención presenta cadenas colgantes hidrófilas procedentes del monómero de fórmula (I).

De manera general, los polímeros de la invención no necesitan desarrollo de procedimiento de polimerización particular. En efecto, pueden obtenerse de acuerdo con todas las técnicas de polimerización bien conocidas por el experto en la materia. Puede tratarse especialmente de polimerización en solución; polimerización en gel; polimerización por precipitación; polimerización en emulsión (acuosa o inversa); polimerización en suspensión; o de polimerización micelar.

El polímero puede presentarse en forma líquida o sólida cuando su preparación incluye una etapa de secado, tal como secado por pulverización (*spray drying*), secado en tambor o incluso secado por microondas.

Por la expresión «especies aniónicas», se entiende todos los elementos macromoleculares, que tienen un carácter aniónico, habitualmente presentes en las formulaciones de tipo cosmético, detergente u otro. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a la utilización del copolímero descrito anteriormente en una formulación cosmética o detergente.

De manera no limitante, estas especies iónicas pueden ser:

(i) Tensioactivos aniónicos entre los cuales pueden mencionarse, solos o en mezclas, las sales (en particular sales de metales alcalinos, especialmente sales de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de magnesio) de los siguientes compuestos: alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpolietersulfatos, monoglicéridos sulfatos, alquilsulfonatos, alquifosfatos, alquilamidasulfonatos, alquilarilsulfonatos, alfa-olefina-sulfonatos, parafinasulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquiletersulfosuccinatos, alquilamida-sulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos; alquilsulfoacetatos, alquileterfosfatos, acilsarcosinatos, acilisetionatos y N-aciltauratos. El radical alquilo o acilo de todos estos diferentes compuestos consta preferentemente de 8 a 24 átomos de carbono, mientras que el radical arilo designa preferentemente un grupo fenilo o bencilo.

También pueden mencionarse las sales de ácidos grasos tales como sales de los ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, sales de ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado; sales de acil-lactilatos cuyo radical acilo consta de 8 a 20 átomos de carbono; sales de ácido de alquil D galactósido urónicos así como sales de ácido alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éter carboxílicos polioxialquilenados, sales de ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aril éter carboxílicos polioxialquilenados, sales de ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amido éter carboxílicos polioxialquilenados, en particular aquellos que constan de 2 a 50 grupos óxido de etileno, y sus mezclas.

(ii) Polielectrolitos aniónicos que comprenden al menos un monómero que presenta una funcionalidad acrílica, vinílica, maleica, fumárica, o alílica y que contienen un grupo carboxi, fosfonato, sulfonato, u otro grupo de carga aniónica. Puede tratarse especialmente de: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, y monómeros de tipo ácido fuerte que tienen, por ejemplo, una función de tipo ácido sulfónico o ácido fosfónico, tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico.

(iii) Polímeros naturales que tienen un carácter aniónico, que pueden seleccionarse entre el grupo que comprende polisacáridos tales como celulosa, almidón, goma guar, goma guar con hemicelulosa, goma arábica, glucomanano, goma de algarroba, pululano, curdlano, goma xantana, goma de gelano, goma de carragenina, goma de dextrano, goma de tragacanto, goma de welano, goma de ramsano, ácido hialurónico, inulina, pectina, lignina, quitina, alginato, agar-agar o sus derivados.

La invención también tiene por objeto un procedimiento que permita optimizar la formación de coacervados en una composición cosmética o detergente que consista en incorporar en dicha composición el polímero descrito anteriormente.

La invención y las ventajas que de ella se derivan serán más evidentes a partir de las figuras y ejemplos siguientes dados para ilustrar la invención y no de manera limitante.

Figuras

La figura 1 representa el gráfico correspondiente a la transmitancia de soluciones que contienen un polímero catiónico y especies aniónicas, en función de la dilución de dicha solución.

Ejemplos de realización de la invención

A/ Preparación de los copolímeros:

Preparación del polímero A1: polímero de acuerdo con la invención.

En un reactor equipado con un sistema de agitación mecánica, con un condensador, con un termómetro y con una entrada de nitrógeno, se cargan:

- 19,7 g (27 % en masa) de una solución al 64 % de cloruro de dimetildialilamonio
- 62,7 g (68 % en masa) de una solución al 50 % de acrilamida
- 2,1 g (5 % en masa) de mPEG 2000 MA (Visiomer mPEG 2005 MA, Evonik). Se trata de un metacrilato de metoxipolietilenglicol cuya masa molar es de 2000 g/mol.
- 365,5 g de agua

El medio de reacción se desoxigena con un flujo de nitrógeno, y se calienta a 75 °C.

Por separado, se prepara una solución de iniciador introduciendo 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V50, Wako) en 20 g de agua.

Cuando la temperatura del medio ha alcanzado los 75 °C, se inicia la adición progresiva de la solución de iniciador. La solución se añade durante 120 minutos, a continuación el medio se mantiene a 75 °C durante 120 minutos suplementarios para completar la polimerización.

Se deja la mezcla volver a temperatura ambiente, a continuación se ajusta el pH entre 4 y 6 utilizando una solución acuosa de NaOH o de ácido cítrico al 50 % en masa.

El producto obtenido es una solución líquida cuya concentración de polímero es del 10 % en masa con respecto a la masa de la solución. La solución presenta una viscosidad de 3000 cps (Brookfield LVT, módulo 3, 30 rpm). El polímero A1 posee una densidad de carga catiónica de 1,7 meq/g.

Preparación del polímero A2: polímero ramificado de acuerdo con la invención.

El polímero A2 se prepara siguiendo las condiciones experimentales descritas durante la preparación de A1, pero añadiendo 88 mg de diacrilato de polietilenglicol 600 durante la carga del reactor en lugar del metacrilato de metoxipolietilenglicol.

El producto obtenido es una solución líquido cuya concentración de polímero es del 10 % en masa con respecto a la masa de la solución. La solución presenta una viscosidad de 14000 cps (Brookfield LVT, módulo 4, 30 rpm).

El polímero A2 presenta una estructura ramificada. El polímero A2 posee una densidad de carga catiónica de 1,7 meq/g.

Preparación del polímero A3: modificación de la composición del polímero (contraejemplo).

El polímero A3 se prepara siguiendo las condiciones experimentales descritas durante la preparación de A1 pero cargando las siguientes cantidades en el reactor:

## ES 2 607 844 T3

- 17,7 g (22,5 % en masa) de una solución al 64 % de cloruro de dimetildialilamonio
- 56,1 g (55 % en masa) de una solución al 50 % de acrilamida
- 11,2 g (22,5 % en masa) de mPEG 2000 MA (Visiomer mPEG 2005 MA, Evonik). Se trata de un metacrilato de metoxipolietilenglicol cuya masa molar es de 2000 g/mol.
- 365 g de agua

El producto obtenido es una solución líquida cuya concentración de polímero es del 10 % en masa con respecto a la masa de la solución. La solución presenta una viscosidad de 800 cps (Brookfield LVT, módulo 3, 30 rpm). El polímero A3 posee una densidad de carga catiónica de 1,5 meq/g.

### B/ Estudio de la formación de coacervado entre los polímeros y polielectrolitos aniónicos

#### Método de caracterización

El objetivo es demostrar la capacidad de un polímero para formar un coacervado con especies aniónicas durante la dilución.

Las formulaciones B1-B6 de la tabla 1 se preparan a partir de los polímeros A1-A3 y polímeros de la técnica anterior.

Tabla 1: Formulaciones B1-B6 (porcentajes en peso).

Fórmula	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Agua	csp 100 %	csp 100 %	csp 100 %	csp 100 %	csp 100 %	csp 100 %
Polímero A1	1 %					
Polímero A2		1 %				
Polímero A3			1 %			
Policuaternio 7 (Flocare C107)				1 %		
Cloruro de guar hidroxipropiltrimonio (Jaguar C13S)					1 %	
Cloruro de guar hidroxipropiltrimonio (Jaguar Excel)						1 %
Cocoamidopropilbetaína	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %
Lauril éter sulfato sódico	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %
NaCl	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %

El desarrollo de los guares catiónicos (formulación B5 y B6) es largo y delicado. Su disolución en agua requiere una agitación elevada durante un periodo de 20 minutos aproximadamente (documentos técnicos *Rhodia: Recommended procedure for formulating cationic Jaguar, Jaguar Excel data sheet y Jaguar C13S data sheet*).

Los polímeros preparados de acuerdo con los ejemplos A1, A2 y A3 presentan la ventaja de disolverse perfectamente en agua después de solamente varios segundos de agitación.

Las formulaciones B1 a B6 se diluyen a continuación en agua siguiendo varias relaciones. La transmitancia a 600 nm de cada una de las soluciones obtenidas de este modo se mide con ayuda de un espectrofotómetro.

La formación de un coacervado durante la dilución se revela mediante un descenso de la transmitancia (aparición de turbidez) (tablas 2 y 3; figura 1).

#### Resultados:

Las diluciones de las formulaciones B1 a B6 conducen a las siguientes medidas de transmitancia:

Tabla 2: Transmitancia medida para soluciones diluidas, a base de las formulaciones B1-B3

Relación de dilución	B1		B2		B3	
	de	% de transmitancia (600 nm)	de	% de transmitancia (600 nm)	de	% de transmitancia (600 nm)
1		92,4	1	91	1	95,7
1,5		26,1	2	31,2	2	99,4
2		12,3	2,5	86,4	3	99,8
2,5		24,7	4	91,2	6	100
3		62	6	92,9		
4		96,9				

Tabla 3: Transmitancia medida para soluciones diluidas, a base de las formulaciones B4-B6.

B4		B5		B6	
Relación de dilución	% de transmitancia (600 nm)	Relación de dilución	% de transmitancia (600 nm)	Relación de dilución	% de transmitancia (600 nm)
1	59,3	1	50,6	1	74
2	96,7	2	46,3	2	41,3
3	98,9	3	43,3	3	31,3
5	98,8	5	24,8	5	20,4
10	99,2	10	67,4	10	37,6
		14	91,6	14	65,3

Las diluciones de las formulaciones B1 a B6 se ilustran mediante la figura 1.

5 Conclusión:

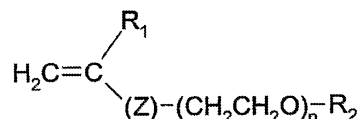
Cuando se formulan con especies aniónicas y a continuación se diluyen, los polímeros de la invención permiten la formación de coacervados.

10 La transmitancia de las formulaciones B1-B6 se compara con la transmitancia de referencia del agua (100 %).



## REIVINDICACIONES

1. Copolímero hidrosoluble que comprende, en masa con respecto a la masa total del copolímero:
- del 1 al 40 % de al menos un monómero catiónico cuya cationicidad proviene exclusivamente de una o más funciones amonio cuaternario;
  - del 59,99 al 98 % de al menos un monómero no iónico;
  - del 0,01 al 10 % de al menos un monómero de fórmula (I);



(I)

en la que:

- R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- Z representa una función seleccionada entre el grupo que comprende un enlace covalente, un átomo de oxígeno, el grupo divalente -CH<sub>2</sub>-O-, -C(=O)-O-, y -C(=O)-NH-;
- n es un número entero comprendido entre 2 y 200;
- R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical carbonado, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, y de 0 a 4 heteroátomos seleccionados entre el grupo que comprende O, N y S;

presentando el copolímero una densidad de carga catiónica comprendida entre 0,05 y 3 meq/g.

2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el copolímero comprende, en masa con respecto a la masa total del copolímero:

- del 1 al 30 %, ventajosamente entre el 22,5 y el 30 % de al menos un monómero catiónico cuya cationicidad proviene exclusivamente de una o más funciones amonio cuaternario;
- del 60 al 90 %, ventajosamente entre el 60 y el 80 %, preferentemente entre el 60 y el 70 % de al menos un monómero no iónico;
- del 0,01 al 10 % de al menos un monómero de fórmula (I);

3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el copolímero presenta una densidad de carga catiónica comprendida entre 0,05 y 1,8 meq/g.

4. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero de fórmula (I) se selecciona entre el grupo que comprende:

- (met)acrilato de poli(etilenglicol) en el que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = C(=O)-O; R<sub>2</sub> = H; n = 2 a 200;
- (met)acrilato de metil-poli(etilenglicol), en el que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = C(=O)-O; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; n = 2 a 200;
- (met)acrilatos de alquil-poli(etilenglicol) en los que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = C(=O)-O; R<sub>2</sub> = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>; n = 2 a 200;
- (met)acrilatos de fenil-poli(etilenglicol), en los que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = C(=O)-O; R<sub>2</sub> = fenilo; n = 2 a 200.
- vinilalquilenos de poli(etilenglicol), en los que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = -CH<sub>2</sub>-O; R<sub>2</sub> = H o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>; con n = 2 a 200;
- oxivinilbutilenos de poli(etilenglicol), en los que R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub>; Z = enlace covalente; R<sub>2</sub> = H o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>; con n = 2 a 200;

5. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el monómero de fórmula (I) se selecciona entre el grupo que comprende (met)acrilatos de poli(etilenglicol) y (met)acrilatos de metil-poli(etilenglicol), que presentan una masa molar comprendida entre 80 y 8000 g/mol.

6. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero catiónico se selecciona entre el grupo que comprende acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado, metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado, cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC) y cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC).

7. Copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero no iónico se selecciona entre el grupo que comprende acrilamida y metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, acrilolmorfolina (ACMO) y diacetona acrilamida.

8. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que n es un número entero comprendido entre 7 y 45.

9. Utilización del copolímero objeto de una de las reivindicaciones anteriores, para mejorar la formación de coacervados en una formulación cosmética o detergente.

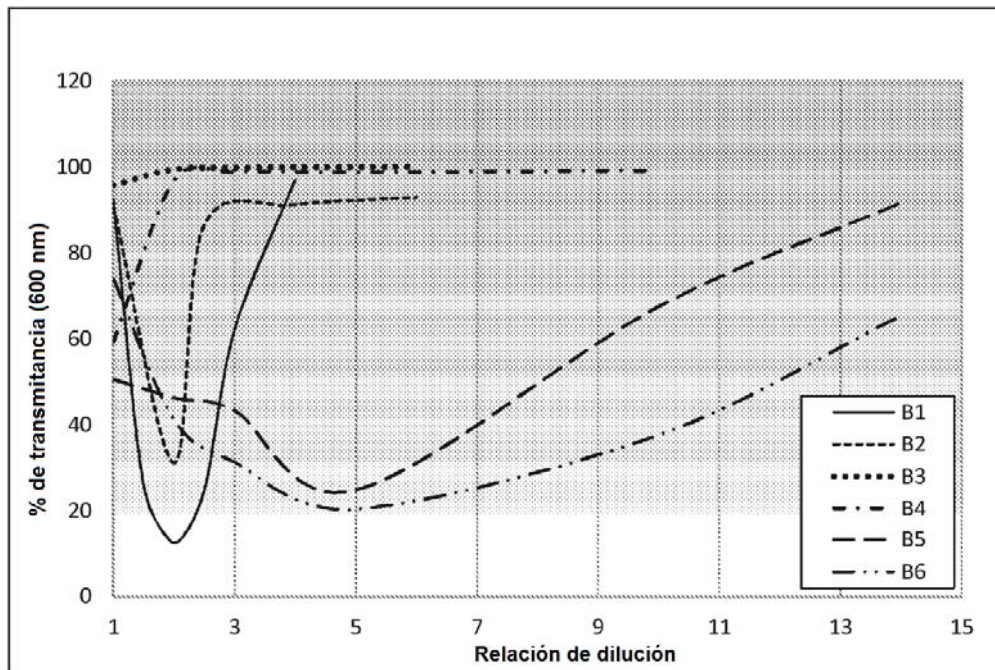


Fig. 1