

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 084**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2009 PCT/EP2009/054874**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09130269**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09733829 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2274352**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película**

30 Prioridad:

24.04.2008 IT VA20080025

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2018

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti Via Piave, 18
21041 Albizzate, IT**

72 Inventor/es:

**ALANZO, VITO;
COSTA, GABRIELE;
CONTI, DARIO y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 684 084 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

Dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película

5

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película y a su uso en la preparación de cosméticos y productos para el cuidado personal.

De acuerdo con uno de los aspectos fundamentales de la presente invención, se describe el procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas anteriores.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 Se conocen dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos que son capaces de producir películas (poliuretanos formadores de película); su preparación y uso en muchos campos industriales, como en el campo de los cosméticos, textiles, cuero y papel, se describe en varias patentes.

25 A modo de ejemplo, el documento US 3,388,087 describe la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos cuaternizados que son útiles para la preparación de películas flexibles que son útiles en la industria cosmética como ingredientes para las lacas fijadoras para el cabello.

El documento US 3,480,592 describe la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos que contienen grupos amina terciaria salificados; las películas obtenidas de estos poliuretanos tienen aplicaciones que son similares a las del documento US 3,388,087.

30

Más recientemente, el documento US 6,335,003 muestra la preparación de poliuretanos que contienen grupos amina terciaria salificados; los poliuretanos del documento US 6,335,003 son diferentes de los poliuretanos de US 3,480,592 debido a su alto número de amina

35

El documento US 2004/0052753 describe poliuretanos elásticos que contienen grupos amina terciaria salificados y su uso en composiciones cosméticas.

40 Al menos hipotéticamente, las dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película pueden constituir una alternativa válida a las resinas de ureaformaldehído usadas comúnmente, cuyo uso se ha vuelto crítico debido a los inconvenientes regulatorios que son cada vez más estrictos sobre los residuos de formaldehído en productos para uso personal (incluidos los textiles).

No obstante, relativamente pocos productos de este tipo se encuentran disponibles en el mercado.

45

El problema principal que se encuentra en la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película es el equilibrio de sus componentes, que deberían de garantizar, al mismo tiempo, buena dispersabilidad y estabilidad en el agua, y buena elasticidad.

50 El solicitante ha descubierto ahora que se pueden obtener dispersiones acuosas notablemente estables de poliuretanos catiónicos formadores de película utilizando en su preparación diisocianatos alifáticos y ácido metanosulfónico como agente salificante de los grupos amina terciaria del polímero.

55 La estabilidad mejorada de las dispersiones acuosas, además de proporcionar efectos positivos sobre su capacidad de almacenamiento, también aumenta ventajosamente la transparencia y el brillo de las películas obtenidas a partir de ellas.

60 Según sabe el solicitante, el efecto estabilizador de la combinación de diisocianato alifático con ácido metanosulfónico no se menciona en la bibliografía existente, incluso si el ácido metanosulfónico se cita en el documento US 3,480,592 (col. 4, l. 35 - col. 5, l. 60) entre una larga lista de compuestos utilizables como un posible agente salificante para poliuretanos catiónicos.

DESCRIPCIÓN

65

Por consiguiente, el objeto fundamental de la presente invención es una dispersión acuosa de poliuretanos

catiónicos formadores de película obtenida mediante:

- 5 A) hacer reaccionar uno o más diisocianatos alifáticos con una amina terciaria alifática que tiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con grupos -NCO y un poliol lineal del tipo poliol poliéter o poliol poliéster que tiene un peso molecular de 500 a 5.000, para obtener un prepolímero que tiene grupos isocianato libres;
- 10 B) salificar con ácido metanosulfónico los grupos amina del prepolímero;
- 10 C) extender el prepolímero catiónico así obtenido con agua o aminas, y en donde en la etapa A), la relación molar entre diisocianatos alifáticos y compuestos que tienen dos grupos hidroxilo reactivos (poliol lineal y amina terciaria alifática) es de 1,2 a 2,2 y preferiblemente de 1,3 a 1,8. El poliuretano catiónico de la presente invención tiene un peso molecular de 2.000 y 50.000.
- 15 Los diisocianatos que pueden usarse de acuerdo con la presente invención son alifáticos; con el término "alifático" se entiende tanto alifático como cicloalifático; preferiblemente los diisocianatos se eligen entre 4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato, 1-isocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano (o diisocianato de isoforona), hexametilen diisocianato y sus mezclas.
- 20 La amina alifática que tiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con el grupo -NCO es preferiblemente 3-(dietilamino) -1,2-propanodiol o una alquil-dietanol-amina; entre las alquil-dietanolaminas, metil-, etil, isopropil-, n-butil-, t-butil-, ciclohexil-, n-hexil-dietanolamina, y sus mezclas son particularmente útiles.
- 25 La cantidad de amina que se une en el poliuretano se mide en miliequivalente de amina y se calcula como el porcentaje de la proporción de amina milimoles en gramos de poliuretano seco.
- En la presente invención, los miliequivalentes de amina en los poliuretanos varían de 20 a 150, preferiblemente de 30 a 90.
- 30 Los polioles lineales que se pueden usar en la invención tienen un peso molecular de 500 a 5.000, preferiblemente de 800 a 3.000 y son preferiblemente dioles de poliéter o poliéster terminados en hidroxilo.
- 35 Ejemplos de poliol poliéster que se pueden usar de acuerdo con la presente invención son los productos obtenidos de la policondensación de ácidos o anhídridos que tienen de 4 a 9 átomos de carbono y preferiblemente de tipo alifático, con dioles alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono.
- Entre los poliol poliéster preferidos, citamos poliadipato de 1,4-butanodiol y etilenglicol, poliadipato de 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, poliadipato de 1,6 hexanodiol, policaprolactonas y dioles de policarbonato a partir de 1,6-hexanodiol y 1,4 -butanediol.
- 40 Particularmente se prefieren el poliadipato a partir de 1,4-butanodiol y etilenglicol, el poliadipato a partir de 1,6-hexanodiol y el neopentilglicol, el poliaprillato de ftalato a partir del 1,6-hexanodiol.
- 45 Ejemplos de polioles de poliéteres que se pueden usar son polietilenglicol, politetrahidrofurano y mezclas de los mismos; este último es preferido para la realización de la presente invención.
- Las mezclas de diferentes polioles lineales se pueden usar en la etapa A).
- 50 En las realizaciones más comunes, la etapa A) se lleva a cabo sin ningún disolvente, pero, preferiblemente, al final de la etapa A) y antes de realizar cabo la salificación de la etapa B) se agrega un disolvente orgánico no reactivo, a modo de ejemplo N-metilpirrolidona o acetona.
- 55 La salificación realiza cabo preferiblemente a temperatura ambiente usando ácido metanosulfónico en una de sus formas más comunes comercialmente disponibles, es decir, como una solución acuosa al 70% p/p.
- La etapa de salificación se realiza añadiendo ácido metanosulfónico en cantidades molares que varían de 60 a 120%, más preferiblemente de 95 a 105%, refiriéndose el porcentaje a los moles de amina terciaria.
- 60 La extensión del poliuretano catiónico obtenido después de la etapa B) se realiza preferiblemente por reacción con agua a una temperatura de 20-60°C.
- Habitualmente, en la dispersión acuosa final, el contenido de poliuretano catiónico formador de película es de 20 a 35% en peso.
- 65 Este rango de concentraciones es particularmente apreciable para su uso industrial porque se corresponde con dispersiones suficientemente concentradas que evitan el transporte inútil de grandes cantidades de agua y; al mismo tiempo, la viscosidad de las dispersiones en este rango de concentraciones permite su

fácil manejo.

Además, de acuerdo con la presente invención descrita, también es posible obtener dispersiones catiónicas que están exentas de disolventes y tienen un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles.

5

Las dispersiones acuosas de poliuretanos formadores de película de la presente invención se usan ventajosamente en la preparación de productos cosméticos, tales como los productos para el maquillaje (máscaras, barras de labios de larga duración), lacas para el cabello, esmaltes para uñas, geles para el

10

cabello, y cremas para protección solar resistentes al agua.

La naturaleza catiónica de las dispersiones de la presente aplicación las hace particularmente afines a la queratina y, por lo tanto, al cabello; empleándose ventajosamente en productos para el tratamiento y cuidado del cabello.

15

Además del campo cosmético, las dispersiones de la invención son útiles en el acabado del cuero, en el apresto y el acabado de los textiles, en el revestimiento de papel, madera y plástico, y como agentes para fieltar lana.

20

En los siguientes ejemplos, se muestra la preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención (ejemplos I-III, V) y de dispersiones comparativas (ejemplos IV, VI-VIII); los porcentajes mostrados son en peso.

25

En un ejemplo de aplicación, se describe la preparación de una laca para el cabello a partir de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención.

EJEMPLOS

30

En los ejemplos, se usaron los siguientes materiales.

Poliol 1 = poliadipato a partir de 1,4-butanodiol y etilenglicol que tiene un peso molecular de 830 g/mol.

35

Poliol 2 = politetrametilen éter glicol que tiene un peso molecular de 1000 g/mol

Amina 1 = metildietanol amina (MW 119,16 g/mol)

40

Amina 2 = 3- (dietilamino) -1,2-propanodiol (MW 147,22 g/mol)

Ácido 1 = ácido metanosulfónico (MW 96,11 g/mol), solución acuosa al 70%

Ácido 2 = ácido p-toluenosulfónico (MW 172.2 g/mol), solución acuosa al 20%

45

Ácido 3 = ácido fosfórico (MW 98,00 g/mol), solución acuosa al 75%

Ácido 4 = ácido fórmico (PM 46,03 g/mol), solución acuosa al 85%

50

Diisocianato 1 = 4-4'-metilen-bis- (4-ciclohexilisocianato), MW 262,35 g/mol (Desmodur W, Bayer).

Diisocianato 2 = Hexametilén diisocianato, MW 168,19 (Desmodur I, Bayer).

Diisocianato 3 = diisocianato de tolueno, MW 174,16 (Desmodur T80, Bayer)

55

EJEMPLO I

60

Preparación de una dispersión de poliuretano catiónico de acuerdo con la invención. En atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, con 160,21 g (160 mmol) de Polioliol 2 (alimentado a 40°C), 17,87 g (150 mmol) de Amina 1 y 0,048 g de cloruro de benzoilo.

65

La mezcla se calentó a 40°C y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 121,91 g (465 mmoles) de diisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 90°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes dio un valor calculado de 4,35% en peso (valor determinado en este ejemplo así como en

otros ejemplos según el procedimiento estándar ASTM D2572).

5 Una vez obtenido el valor anterior de NCO, el prepolímero se enfrió a 60°C, añadiendo al mismo tiempo 105 g de acetona. A aproximadamente 40°C, se añadieron 20,59 g (150 mmol) de ácido 1 con agitación y después de 10 minutos, a una temperatura de 40°C, se añadieron 679,3 g de agua desmineralizada. Posteriormente, la acetona se separó por destilación al vacío mientras se mantenía en agitación la dispersión de poliuretano catiónico a base de agua para obtener un producto translúcido estable con 30% de contenido sólido.

10 Al final del proceso de destilación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ había desaparecido.

La dispersión de poliuretano acuosa catiónica obtenida es estable durante más de 6 meses.

15 EJEMPLOS II - VIII

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo I mientras se cambiaban las proporciones y las materias primas como se muestra en la tabla 1a (ejemplos según la invención) y en la tabla 2a (ejemplos comparativos).

Las tablas 1b y 2b muestran las peculiaridades de las características de las dispersiones de poliuretano.

25 **Tabla 1a (cantidad de materias primas)**

	Ejemplo I		Ejemplo II		Ejemplo III		Ejemplo V	
	gramo	mmol	gramo	mmol	gramo	mmol	gramo	mmol
POLIOL 1	-		168,34	203	173,57	209	-	-
POLIOL 2	160,2	160	-	-	-	-	177	177
AMINE 1	17,87	150	17,87	150	-	-	19,66	165
AMINE 2	-		-	-	22,08	150	-	-
DIISOCIANATO 1	121,91	465	44,45	169	40,77	155	40,25	153
DIISOCIANATO 2	-		69,33	412	63,58	378	62,77	373
ACIDO 1	20,59	150	20,59	150	20,59	150	22,65	165
AGUA DESMINERALIZADA	679,25		679,25		679,0		670	
ACETONA	105		110		110		110	

30 **Tabla 1b - Características de las dispersiones**

	Ejemplo I	Ejemplo II	Ejemplo III	Ejemplo V
% NCO PREPOLÍMERO	4,35%	4,94%	4,53%	3,84%
CONTENIDO SOLIDO	30%	30%	30%	30%
DURACIÓN	> 6 meses	> 6 meses	> 6 meses	> 6 meses

35

Tabla 2a (cantidades de materias primas)

	Ejemplo IV *		Ejemplo VI *		Ejemplo VII *		Ejemplo VIII *	
	gramo	mmol	gramo	mmol	gramo	mmol	gramo	mmol
POLIOL 1	-	-	-	-	-	-	-	-
POLIOL 2	160,21	160	227,5	227	175,51	175	161,81	162
AMINE 1	17,87	150	16,68	140	18,3	153	15,01	126
DIISOCIANATO 1	121,91	465	-	-	41,46	158	-	-
DIISOCIANATO 2	-	-	83,35	495	64,72	384	-	-
DIISOCIANATO 3	-	-	-	-	-	-	75,11	431
ACIDO 1	-	-	-	-	-	-	17,29	126
ACIDO 2	129,0	150	-	-	-	-	-	-
ACIDO 3	-	-	-	-	20,00	153	-	-
ACIDO 4	-	-	7,49	138	-	-	-	-
AGUA DESMINERALIZADA	545,0		677,0		680,0		573	
ACETONA	105		105		110		125	
*comparativo								

5

Tabla 2b - Características de las dispersiones

	Ejemplo IV *	Ejemplo VI *	Ejemplo VII *	Ejemplo VIII *
% NCO PREPOLÍMERO	4,35%	3,3%	4,5%	4,8%
CONTENIDO SOLIDO	N.D.	33%	30%	N.D.
DURACIÓN	30'	60'	80'	0**
* comparativo				
** la dispersión se separa durante su proceso de preparación.				

10

ENSAYO DE APLICACIÓN.

15 Se prepararon dos formulaciones estándar para evaluar los rendimientos del producto obtenido a partir del ejemplo I en comparación con un polímero formador de película estándar utilizado en cosméticos para peinar el cabello. El polímero comparativo utilizado fue una polivinilpirrolidona / acetato de vinilo (nombre CTFA: Copolímero VP/VA, LUVISKOL® VA64 P de BASF Aktiengesellschaft).

20

Las formulaciones tienen la siguiente composición (c.a. = contenido activo).

Formulación 1:

25

Dispersión obtenida por el Ejemplo 1 (al 30% p / p) 6%
Mezcla de agua / etanol 1/2 a 100%

ES 2 684 084 T3

Formulación 2:

LUVISKOL VA64 P (c.a.> 95% p / p)	1,8%
Mezcla de agua / etanol 1/2	a 100%

5

Los dos polímeros formadores de película, el poliuretano del ejemplo I y Luviskol VA64 P, se disuelven completamente en la mezcla agua / etanol y las Formulaciones 1 y 2 se transfieren a recipientes pulverizadores.

10

Para probar su efectividad en la formación de película, se rocía 1 g de cada formulación sobre un mechón y se deja secar durante 1 hora. Un ensayo de panel realizado en 10 personas mostró que el acabado obtenido con la Formulación 1 es más suave.

15

Para probar el mantenimiento de los rizos, se rocía 1 g de cada Formulación sobre un mechón de longitud medio / largo y se aplica con un rizador durante 1 hora. Un ensayo de panel realizado en 10 personas mostró que el acabado obtenido con la Formulación 1 es más natural y el mechón tiene mejor peinado.

Por lo tanto, se señala que la dispersión de poliuretano obtenida del ejemplo I muestra un buen rendimiento de acabado y de aplicación sobre el cabello.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película obtenida mediante:
- 10 A) hacer reaccionar uno o más diisocianatos alifáticos con una amina terciaria alifática que tiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con grupos -NCO y un poliol lineal del tipo poliol poliéter o poliol poliéster que tiene un peso molecular de 500 a 5.000, para obtener un prepolímero que tiene grupos isocianato libres;
- 15 B) salificar con ácido metanosulfónico los grupos amina del prepolímero;
- C) extender el prepolímero catiónico así obtenido con agua o aminas, y en donde en la etapa A), la relación molar entre diisocianatos alifáticos y la suma de poliol lineal y amina terciaria alifática es de 1,2 a 2,2 y los polioles lineales son dioles de poliéter o poliéster terminados en hidroxilo.
- 20 2. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según la reivindicación 1, en la que los diisocianatos se eligen entre el 4,4'-diclohexilmetano-diisocianato, 1-isocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano (o isoforona diisocianato), diisocianato de hexametileno y sus mezclas.
- 25 3. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según la reivindicación 2, en la que la amina terciaria alifática que tiene dos grupos hidroxilo que reaccionan con el grupo -NCO es preferiblemente 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol o una alquil-dietanolamina.
- 30 4. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la alquil-dietanolamina se selecciona entre metil-, etil-, isopropil-, n-butil-, t-butil-, ciclohexil-, n-hexil-dietanolamina y sus mezclas.
- 35 5. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según la reivindicación 3, en la que el poliol es un poliadipato a partir de 1,4-butanodiol y etilenglicol, un poliadipato a partir de 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, o un poliadipato de ftalato a partir de 1,6-hexanodiol.
- 40 6. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según la reivindicación 3, en la que el poliol es politertrahidrofurano.
- 45 7. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de salificación se realiza añadiendo ácido metanosulfónico en cantidades molares que varían de 60 a 120%, más preferiblemente de 95 a 105%, refiriéndose el porcentaje a los moles de amina terciaria.
- 50 8. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según la reivindicación 7, en la que la extensión del poliuretano catiónico obtenido después de la etapa B) se realiza preferiblemente mediante la reacción con agua a temperatura de 20 a 60°C.
- 55 9. Dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de poliuretanos catiónicos formadores de película es de 20 a 35% en peso.
10. Composiciones cosméticas que comprenden una dispersión acuosa de poliuretanos catiónicos formadores de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9.
11. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos formadores de película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de composiciones cosméticas, en el acabado del cuero, en el apresto y acabado textil, en el revestimiento de papel, madera y plástico y como agentes anti afieltrado de lanas.