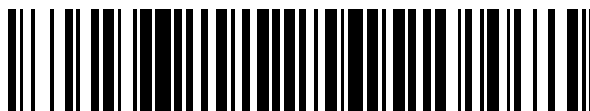


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 200**

51 Int. Cl.:

C08F 220/04 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006** **E 06764244 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013** **EP 1913039**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos silicona, su producción y empleo**

30 Prioridad:

26.07.2005 DE 102005034906

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

18.09.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

NGUYEN-KIM, SON;
GARCIA CASTRO, IVETTE;
MATHAUER, KLEMENS;
WENDEL, VOLKER;
VÖLLMAR, HELMUTH y
KAISER, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 200 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros que contienen grupos silicona, su producción y empleo

La siguiente invención se refiere a copolímeros que contienen grupos silicona, que contienen copolimerizados por lo menos un monómero con un grupo ionógeno y/o iónico y por lo menos un monómero que entrelaza, un método para la producción de tales copolímeros que contienen grupos silicona, mediante polimerización por precipitación así como el empleo de estos copolímeros.

Frecuentemente se colocan a los agentes cosméticos, farmacéuticos e industriales requerimientos especiales respecto a sus propiedades reológicas. Frecuentemente ellas pueden ser llevadas sólo con ayuda de aditivos, denominados "agentes espesantes", en los cuales se lleva la forma deseada de aplicación. Son ejemplos de agentes espesantes comunes de bajo peso molecular por ejemplo las sales alcalinas y de aluminio de ácidos grasos, alcoholes grasos o ceras. Sin embargo, el empleo de los agentes espesantes conocidos, dependiendo del campo de aplicación de la preparación que va a ser espesada, está asociado con desventajas. De este modo puede ser bien sea no satisfactorio el efecto espesante del agente espesante, su funcionamiento indeseado o puede dificultarse o incluso hacerse imposible su introducción en la preparación que va a ser espesada, por ejemplo debido a su intolerancia con el compuesto que va a ser espesado. La preparación de productos con un perfil de propiedades complejo causa frecuentemente dificultades, por el empleo de una fracción tan pequeña como sea posible o empleo de sustancias con actividad eficaz tan poco diferente como sea posible. Existe entonces la necesidad de polímeros para agentes cosméticos y otros, que dispongan de buenas propiedades de acondicionamiento, es decir influir positivamente en las propiedades sensoriales del agente modificado con ellos, y simultáneamente hacer posible un ajuste de las propiedades reológicas del agente. Además, el consumidor coloca crecientes requerimientos estéticos a los productos cosméticos y farmacéuticos. De este modo actualmente se observa en tales productos una preferencia de formulaciones claras, opacas en forma de geles. De allí que existe la necesidad de polímeros que sean compatibles desde el punto de vista cosmético y farmacéutico, que sean adecuados para proporcionar un determinado perfil de propiedades respecto a las propiedades sensoriales y de la reología. En particular éstos deberían ser transferidos en polvo y sin embargo ser capaces de ser incorporados en corto tiempo en una preparación que va a ser espesada y con ello proporcionar de manera confiable las propiedades deseadas de reología.

Se conoce el empleo de polímeros para la modificación de propiedades reológicas. Estos tienen como ventaja que en general hacen posible un ajuste de la viscosidad dependiendo de su peso molecular. Es una desventaja que ocurre frecuentemente con el uso de polímeros como agentes espesantes para la producción de preparaciones de alta viscosidad o gelatinosas, que con el creciente peso molecular del polímero se hace en general más difícil su incorporación, y que frecuentemente se observa finalmente sólo un hinchamiento del polímero en lugar de la solución pretendida.

La WO 01/85821 describe poliuretanos y su empleo para la modificación de propiedades reológicas.

La US 3,915,921 describe copolímeros que contienen copolimerizado un ácido carboxílico con insaturación olefínica, un alquil(met)acrilato C₁₀-C₃₀ y dado el caso un monómero que entrelaza con por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados. En forma neutralizada ellos sirven como agentes espesantes para diferentes aplicaciones.

La WO 97/21744 describe copolímeros aniónicos entrelazados y su empleo como agentes espesantes y agentes dispersantes en sistemas acuosos.

La EP-A-0 982 021 describe el empleo como agentes espesantes para la producción de agentes para el lavado del cabello, de copolimerizados (parcialmente) neutralizados de

A) 50 a 99 % en peso de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y

B) 1 a 50 % en peso de al menos un comonómero, elegido de entre

a) ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₈-C₃₀ saturados,

b) N-alquil C₈-C₁₈ y N,N-dialquilcarboxamidas C₈-C₁₈,

c) vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₃₀ alifáticos,

d) alquil C₈-C₁₈ vinilésteres,

y mezclas de ellos.

En la US 4,395,524 y la US 4,432,881 se describen copolímeros eficaces como agentes espesantes a base de monómeros que contienen grupos amido.

La DE-A-42 13 971 describe copolímeros que contienen copolimerizados por lo menos un monómero que contiene grupos ácido con insaturaciones olefínicas, por lo menos un compuesto de amonio cuaternario con insaturaciones olefínicas, dado el caso por lo menos un polieter(met)acrilato y dado el caso por lo menos un entrelazador y su empleo como agente espesante para el espesamiento de sistemas acuosos, donde puede ser preparaciones cosméticas.

La EP-A-893 117 y la EP-A-913 143 describen copolímeros catiónicos entrelazados y su empleo en mezclas cosméticas entre otros como formadores de gel que fijan el cabello.

La EP-A-1 064 924 describe el empleo de polímeros catiónicos entrelazados en preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas, entre otros como espesantes.

- 5 La US 5,015,708 describe un método para la producción de un terpolímero de (i) una vinillactama, (ii) un monómero que contiene grupos ácido y (iii) un monómero hidrófobo, donde entre otros puede ser un compuesto de silicona etilénicamente insaturado, mediante polimerización por precipitación así como la producción de polvos de estos polímeros.

- 10 La WO 00/39176 describe un copolímero anfófilo catiónico hidrófilo, que contiene copolimerizados 0,05 a 20 % molar de un monómero aniónico con por lo menos un grupo carboxi, 0 a 45 % molar de un monómero catiónico con por lo menos un grupo amino así como dado el caso un monómero hidrófobo y/o un entrelazador, donde la relación molar de monómero catiónico a aniónico es de aproximadamente 2 : 1 a 16 : 1. Estos copolímeros que contienen grupos silicona pueden ser empleados entre otros para la modificación de propiedades reológicas de agentes para el cuidado corporal.

- 15 La WO 04/058837 describe un copolímero anfófilo, que es obtenible mediante la copolimerización por radicales libres de
 a) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico,
 b) por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico,
 c) por lo menos un compuesto insaturado que contiene grupos amido
 así como dado el caso otros comonomeros. La polimerización puede ocurrir en presencia de una base inerte, donde puede
 20 ser entre otros un derivado de silicona que contiene óxido de polialquileño. Se describen además complejos de polielectrolitos que contienen un copolímero anfófilo tal, así como agentes cosméticos o farmacéuticos a base de estos copolímeros que contienen grupos silicona y complejos de polielectrolitos.

- 25 La US 2006/0084586 A1 describe resinas para el fijado del cabello que modifican la reología, que contienen un copolímero entrelazado a base de monómeros de vinilamida y ácidos carboxílicos. No se describen polímeros que son obtenibles mediante polimerización por radicales libres en presencia de por lo menos un compuesto de silicona que exhibe un grupo poliéter y/o un doble enlace que puede ser polimerizado por radicales libres.

- 30 La presente invención basó el objetivo en poner a disposición los polímeros que son adecuados para la modificación de propiedades reológicas de mezclas cosméticas, farmacéuticas y otras. En particular estos polímeros deberían dejarse transferir en una forma sólida, preferiblemente un polvo, que se dejase incorporar fácilmente en las formulaciones que se van a espesar. Además los polímeros suministrados deberían mejorar otras propiedades técnicas de aplicación de las mezclas modificadas con ellos, en particular sus propiedades sensoriales.

- 35 De modo sorprendente se encontró ahora que este objetivo es logrado mediante un copolímero que contiene copolimerizado por lo menos un monómero con al menos un grupo ionógeno y/o iónico, por lo menos un entrelazador y adicionalmente por lo menos un compuesto de silicona.

- 40 De allí que es objetivo de la invención un copolímero A) que contiene grupos de silicona obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
 a) por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y al menos un grupo ionógeno y/o iónico por molécula, donde los monómeros a) son elegidos exclusivamente de entre compuestos a1) con grupos anionógenos y/o aniónicos o donde el componente a) incluye por lo menos un compuesto con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico a1) y por lo menos un compuesto con
 45 al menos un grupo cationógeno y/o catiónico a2) y donde el copolímero A) exhibe un exceso molar de grupos anionógenos/aniónicos respecto a los grupos cationógenos/catiónicos superior a 1 : 1,
 b) por lo menos un compuesto entrelazador que puede ser polimerizado por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces α,β etilénicamente insaturados por molécula,
 en presencia de por lo menos un compuesto de silicona c) que contiene un doble enlace olefinicamente insaturado que
 50 puede ser polimerizado por radicales libres, donde el por lo menos un compuesto de silicona que exhibe un doble enlace que puede ser polimerizado por radicales libres es un uretan(met)acrilato que contiene grupo siloxano que puede ser polimerizado por radicales libres.

- 55 La producción de los copolímeros A) que contienen grupos de silicona acordes con la invención puede ocurrir según métodos corrientes de polimerización, por ejemplo polimerización en solución o polimerización en ausencia de solvente. Mediante la producción según el método de la polimerización por precipitación se obtienen copolímeros con propiedades particularmente ventajosas, es decir con en general mayores pesos moleculares y una capacidad mejorada para unir formulaciones en polvo, comparadas con las que se obtienen según métodos corrientes de polimerización. De allí que una forma preferida de operar de la invención son los copolímeros A) que contienen grupos silicona, que son obtenibles
 60 mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación en por lo menos un solvente orgánico. En una ejecución especial se emplean para la producción de los copolímeros acordes con la invención por lo menos dos iniciadores por radicales cuya temperatura de descomposición y/o sus tiempos de vida media son diferentes uno de otro a una determinada temperatura de polimerización. En ello pueden alcanzarse copolímeros con contenidos particularmente bajos de monómero residual. Este es el caso en particular cuando el iniciador que se

descompone a la temperatura más alta es añadido antes de la terminación, preferiblemente antes del comienzo de la precipitación del polímero.

En la polimerización por precipitación los monómeros empleados son solubles en el medio de reacción (monómero, solvente), pero no el polímero correspondiente. El polímero que surge es insoluble bajo las condiciones elegidas de polimerización y precipita desde la mezcla de reacción. En ello se obtienen copolímeros A) anfófilos con pesos moleculares superiores comparados con los obtenidos según otros métodos de polimerización, por ejemplo mediante polimerización en solución, los cuales son adecuados de modo particularmente ventajoso como agentes que modifican la reología (espesantes especiales).

En el marco de la presente invención, la expresión alquilo incluye grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Son grupos alquilo de cadena corta adecuados por ejemplo grupos alquilo C₁-C₇, preferiblemente alquilo C₁-C₆ y particularmente preferido C₁-C₄ de cadena recta o ramificados. Entre ellos se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo etc.

Grupos alquilo C₈-C₃₀ o bien alqueno C₈-C₃₀ adecuados de cadena larga son grupos alquilo o bien alqueno de cadena recta y ramificada. En ello son preferiblemente radicales alquilo predominantemente lineales, como están presentes también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes naturales o sintéticos, que dado el caso pueden tener adicionalmente una, dos o varias insaturaciones. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-hexil(eno), n-heptil(eno), n-octil(eno), n-nonil(eno), n-decil(eno), n-undecil(eno), n-dodecil(eno), n-tridecil(eno), n-tetradecil(eno), n-pentadecil(eno), n-hexadecil(eno), n-heptadecil(eno), n-octadecil(eno), n-nonadecil(eno), arachinil(eno), behenil(eno), lignocerinil(eno), melissinil(eno), etc.

Cicloalquilo representa preferiblemente cicloalquilo C₅-C₈, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

Arilo incluye grupos arilo no sustituidos y sustituidos y representa preferiblemente fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antracenilo, fenantrenilo, naftacenilo y en particular fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.

En lo que sigue se abrevian parcialmente los compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico mediante la inserción de la sílaba "(met)" en el denominado compuesto derivado del ácido acrílico.

Los copolímeros A) acordes con la invención se dejan formular bajo condiciones normales (20 °C) ventajosamente como geles. Muestran "consistencia de gel" las formulaciones que exhiben una viscosidad más elevada que la de un líquido y que son auto-sostenidas, es decir que mantienen una forma conferida a ellas sin envoltura que establezca la forma. Por el contrario a las formulaciones sólidas, sin embargo las formulaciones en forma de gel se deforman fácilmente bajo aplicación de fuerzas de corte. La viscosidad del agente en forma de gel está preferiblemente en un rango superior a 600 a aproximadamente 60000 mPas, particularmente preferido de 6000 a 30000 mPas. Preferiblemente los geles son geles para el cabello.

En el marco de la presente invención se entiende por monómeros y polímeros solubles en agua, monómeros y polímeros que se disuelven en agua en al menos 1 g/l a 20 °C. Se entiende por monómeros y polímeros que pueden dispersarse en agua los monómeros y polímeros que bajo aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo mediante agitación, se disgregan en partículas que pueden dispersarse. Los monómeros hidrófilos son preferiblemente solubles en agua o por lo menos pueden dispersarse en agua. Los copolímeros A) acordes con la invención son en general solubles en agua.

Los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados de modo particularmente ventajoso para la modificación de las propiedades reológicas de mezclas que contienen por lo menos un compuesto líquido a 20 °C y 1013 mbar. En el marco de la presente invención "modificación de propiedades reológicas" es entendido ampliamente. De este modo son adecuados los copolímeros A) acordes con la invención en general para el espesamiento de la consistencia de compuestos líquidos en un amplio rango. Dependiendo de la consistencia base del(los) compuesto(s) líquido(s), dependiendo de la cantidad empleada de copolímero A), pueden alcanzarse por regla general propiedades de fluidez que van desde altamente fluida hasta sólida (que ya no fluye). De allí que por "modificación de propiedades reológicas" se entiende entre otras la elevación de la viscosidad de líquidos, el mejoramiento de propiedades tixotrópicas de geles, la estabilización de geles y ceras, etc.

En una forma especial de operación los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención exhiben tanto grupos aniónógenos y/o aniónicos como también grupos cationógenos y/o catiónicos. Para la producción de tales copolímeros A) que contienen grupos silicona pueden emplearse juntos los monómeros a) con carga opuesta/que pueden tener carga opuesta, es decir en forma de un par de monómeros ("sales de monómero"). En esta mezcla de monómeros la relación molar de grupos aniónógenos y aniónicos a grupos cationógenos y catiónicos es de aproximadamente 1 : 1 (es decir se emplean monómeros monovalentes de manera esencialmente equimolar). En ello los pares de monómero pueden ser producidos separadamente antes de su empleo para la polimerización. Sin embargo para la producción del

copolimerizado se prefiere la producción "in situ" de los pares de monómeros mediante el empleo conjunto (por ejemplo adición conjunta).

Monómero a)

5

El componente a) es empleado preferiblemente en una cantidad de 1 a 99 % en peso, particularmente preferido 5 a 98 % en peso, en particular 10 a 97 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización (es decir componentes a), b), c) y, en caso de que estén presentes, d) a f)).

10

De acuerdo con la invención los copolímeros A) contienen copolimerizado como componente a) por lo menos un compuesto a1) con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula. En una ejecución especial los monómeros a) son elegidos exclusivamente de entre compuestos a1) con grupos anionógenos y/o aniónicos.

15

Preferiblemente el componente a) incluye por lo menos un compuesto a1), que es elegido de entre ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y mezclas de ellos.

20

Entre los monómeros a1) se cuentan ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 25 preferiblemente 3 a 6 átomos de C, que pueden ser empleados también en forma de sus sales o anhídridos. Son ejemplos de ello ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fumárico. Entre los monómeros a1) se cuenta además los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10 preferiblemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo de ácido maleico como monometiléster de ácido maleico. Entre los monómeros a1) se cuentan también en ácidos sulfónico y fosfónico monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilosulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmecacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmecacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Entre los monómeros a1) se cuentan también las sales de los ácidos previamente mencionados, en particular las sales de sodio, potasio y sales de amonio así como las sales con aminas. Los monómeros a1) pueden ser empleados como tales o como mezclas de ellos. Las fracciones en peso indicadas se refieren todas a la forma ácida.

30

Preferiblemente el componente a) incluye por lo menos un compuesto a1), que es elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y mezclas de ellos.

35

De modo particular el componente a) incluye por lo menos un compuesto a1), que es elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ellos.

40

En una forma preferida de operar los copolímeros A) contienen copolimerizado por lo menos un compuesto a2) con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula.

45

Preferiblemente el componente a2) por lo menos un compuesto que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales en el nitrógeno de la amina pueden tener uno o dos grupos alquilo, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales exhiben al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo y mezclas de ellos.

50

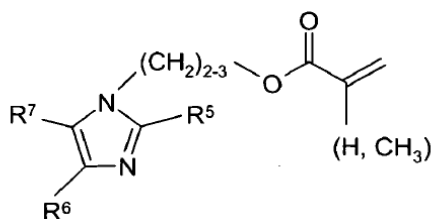
En una forma particularmente preferida de operar el componente a) incluye como compuesto a2) heteroaromático vinil-sustituido por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol. En una forma especial de operación el componente a) es elegido de entre compuestos de N-vinilimidazol y mezclas que contienen por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol.

55

Preferiblemente los grupos cationógenos y/o catiónicos del componente a2) son grupos que contienen nitrógeno como grupos amino primarios, secundarios y terciarios así como grupos amonio cuaternario. Preferiblemente los grupos que contienen nitrógeno son grupos amino terciario o grupos amonio cuaternario. Los grupos catiónicos cargados son generados a partir del nitrógeno de la amina bien sea mediante adición de un protón o mediante transformación en cuaternario con ácidos o agentes que introducen grupos alquilo. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos carboxílicos, como ácido láctico, o ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico o como agentes que introducen grupos alquilo, halogenuros o sulfatos de alquilo C₁-C₄, como cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. En general una adición de protón o transformación en cuaternario puede ocurrir tanto antes como también después de la polimerización.

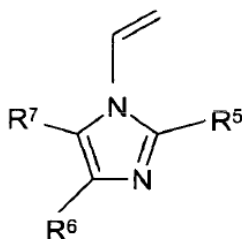
60

Son compuestos de N-vinilimidazol compuestos de la fórmula



donde R^5 a R^7 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 o fenilo. Preferiblemente R^5 a R^7 representan hidrógeno.

Además preferiblemente el copolímero contiene copolimerizado como monómero a) por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

donde R^5 a R^7 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 o fenilo.

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

Tabla 1

R^5	R^6	R^7
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph
Me = Metilo		
Ph = Fenilo		

Como monómero a2) se prefiere 1-vinilimidazol (N-vinilimidazol) y mezclas que contienen N-Vinilimidazol.

Son monómeros a2) adecuados también los compuestos obtenibles mediante adición de un protón o transformación en cuaternario de los previamente mencionados compuestos de N-vinilimidazol. Son ejemplos de tales monómeros a2) cargados los vinilimidazoles transformados en cuaternarios, en particular cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio. En lo que sigue se enumeran ácidos y agentes de introducción de grupos alquilo adecuados.

En lugar de o adicionalmente a los compuestos de N-vinilimidazol previamente mencionados, los copolímeros A) pueden contener copolimerizado por lo menos otro monómero a2) con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico. Preferiblemente la proporción de éstos monómeros a2) es de 0 a 50 % en peso, particularmente preferido 0 a 30 % en peso,

muy particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

Si como único monómero a2) se emplea por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol, especialmente N-vinilimidazol, entonces la proporción es preferiblemente de 3 a 96 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

Son compuestos a2) adecuados los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Son aminoalcoholes preferidos aminoalcoholes C_2-C_{12} , los cuales en el nitrógeno de amina tienen uno o dos grupos alquilo C_1-C_8 . Como componente ácido de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido maleico, monobutylmaleato y mezclas de ellos. Preferiblemente se emplean como componente ácido ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

Son monómero a2) preferidos N-tert.-butilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-diethylaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-diethylaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato. Son particularmente preferidos N-tert.-butilaminoetil(met)acrilato y N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato.

Además son monómeros a2) adecuados las amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados, con diaminas que exhiben al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren diaminas, que exhiben un grupo amino terciario y uno primario o secundario.

Se prefieren como monómeros a2) por ejemplo N-[tert.-butilaminoetil(met)acrilamida, N-[2-dimetilamino]etilo]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etilo]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propilo]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida. Se prefieren particularmente N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida (DMPAM).

En una forma especial de operación se refiere a copolímeros A), los que contienen N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y ningún compuesto de vinilimidazol. En una forma muy especial de operación el componente a2) consiste sólo en N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida. Entonces la proporción de N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida (en suma, en tanto ambos están presentes) es preferiblemente de 2 a 95 % en peso, particularmente preferido de 3 a 60 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

Además son monómeros a2) adecuados N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición y productos de transformación en cuaternarios. Alquilo representa en ello preferiblemente alquilo C_1-C_{24} . Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, como por ejemplo los cloruros y bromuros. Se prefiere particularmente la N,N-dialil-N-metilamina.

Son además monómeros a2) adecuados heterociclos de nitrógeno vinil y alil-sustituidos, diferentes de vinilimidazoles, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de ellas.

Entrelazador b)

En caso de desearse, los copolímeros A) pueden contener copolimerizado por lo menos un entrelazador, es decir un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

Preferiblemente se emplean entrelazadores en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 4 % en peso, referida al peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

Por ejemplo son entrelazadores b) adecuados acrilésteres, metacrilésteres, aliléteres o viniléteres de alcoholes al menos divalentes. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de base pueden en ello estar formando éteres o ésteres en forma total o parcial; los entrelazadores contienen sin embargo al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Son ejemplos de alcoholes que sirven de base alcoholes divalentes como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, neopentilglicolmonoéster del ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tio-pentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10000. Aparte de los homopolimerizados del óxido de etileno o bien óxido de propileno, pueden emplearse también copolimerizados de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolimerizados que contienen incorporados grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Son ejemplos de alcoholes que sirven de base con más de dos grupos OH

trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitan, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Evidentemente pueden emplearse los alcoholes polivalentes también después de la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno con los correspondientes etoxilatos o bien propoxilatos. Los alcoholes polivalentes pueden ser transformados también primero mediante reacción con epiclorhidrina en los correspondientes glicidiléteres. Se prefieren etilenglicoldi(met)acrilato y polietilenglicoldi(met)acrilatos.

Otros entrelazadores b) adecuados son los vinilésteres o los ésteres de alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Son ejemplos de tales alcoholes alilalcohol, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, dicitropentenilalcohol, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citrónelol, crotilalcohol o cis-9-octadecen-1-ol. También puede formarse el éster de alcoholes insaturados monovalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros entrelazadores b) adecuados son los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes arriba descritos, por ejemplo el ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

Son adecuados como entrelazadores b) además hidrocarburos de cadena recta o ramificada, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de al menos dos dobles enlaces, a los que para hidrocarburos alifáticos no se les permite ser conjugados, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 a 20000.

Como entrelazadores b) son adecuadas además las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de amina al menos divalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isofoondiamina. Así mismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos al menos divalentes, como se describieron arriba.

Además son adecuadas como entrelazadores b) las sales de trialilamina y trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.

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

Otros dos entrelazadores b) adecuados son divinilodioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

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

Como entrelazadores b) son muy particularmente preferidos etilenglicoldi(met)acrilato, polietilenglicoldi(met)acrilatos, pentaeritritoltrialiléter, metilénbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio.

Los copolímeros A) acordes con la invención son producidos mediante polimerización conjunta con por lo menos un compuesto de silicona. Las cantidades de uso del compuesto de silicona c) son preferiblemente 0,05 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 20 % en peso, en particular 0,5 a 15 % en peso, especialmente 1 a 10 % en peso, referidas al peso total del compuesto empleado para la polimerización.

Son compuestos de silicona c) adecuados los que exhiben un doble enlace olefinicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres. Evidentemente son adecuados también compuestos que exhiben tanto por lo menos un doble enlace que puede ser polimerizado por radicales libres como también un grupo poliéter.

Los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención incluyen muy generalmente los productos del método de la copolimerización por radicales libres, bajo lo que se entiende por ejemplo polimerizados injertos puros, mezclas de polimerizados injertos con compuestos no injertos del componente c), copolimerizados de los monómeros antes mencionados así como cualquier mezcla.

Compuestos de silicona c), adecuados acordes con la invención que exhiben por lo menos un doble enlace que puede ser polimerizado por radicales libres, son uretan(met)acrilatos que contienen grupos siloxano que pueden ser polimerizados por radicales libres. Son adecuados por ejemplo los copolímeros de (met)acrilato-organopolisiloxanos descritos en la EP-A-0 274 699 a los que se transformaron con grupos funcionales (met)acrilato, que son obtenibles mediante reacción de un polisiloxano al que se le transformaron los grupos funcionales con grupos amino, con oligómeros de uretan(met)acrilato. Aquí se hace referencia a la manifestación de este documento.

Se prefieren los compuestos descritos en la WO 2004/055088. Como compuesto c) se emplea preferiblemente además por lo menos un uretan(met)acrilato que contiene grupos siloxano que puede ser polimerizado por radicales libres, como se

describe en la WO 00/12588. En ello son uretan(met)-acrilatos que contienen grupos siloxano c), los cuales contienen incorporados

- a) por lo menos un compuesto que contiene al menos un átomo activo de hidrógeno y al menos un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, por molécula,
- b) por lo menos un diisocianato,
- c) por lo menos un compuesto que contiene dos átomos activos de hidrógeno por molécula,
- d) por lo menos un compuesto que contiene al menos un átomo activo de hidrógeno y al menos un grupo siloxano por molécula,

y las sales de ellos.

En el marco de la presente invención, la expresión "uretan(met)acrilatos" incluye de manera muy general compuestos que exhiben por lo menos un doble enlace olefínico insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres. Entre ellos se cuentan también compuestos alílicamente insaturados. Además la expresión "uretan(met)acrilatos" incluye también compuestos que exhiben grupos urea en lugar de o adicionalmente a los grupos uretano. Los grupos urea resultan de la reacción de un grupo isocianato con un grupo amino primario o secundario.

Componente c1)

Son compuestos c1) adecuados por ejemplo los compuestos de vinilo comunes conocidos por los expertos, que exhiben adicionalmente por lo menos un grupo reactivo respecto a los grupos isocianato, el cual es elegido preferiblemente de entre grupos hidroxilo así como grupos amino primarios o secundarios. Entre ellos se cuentan por ejemplo los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes al menos divalentes. Como ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados pueden emplearse por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico etc. y mezclas de ellos. Son alcoholes adecuados los dioles, trioles y polioles comunes, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,5, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, etc. Los compuestos a) son entonces por ejemplo hidroximetil (met)acrilato, hidroxietilacrilato, 2-hidroxi-etil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxibutil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 6-hidroxihexil(met)acrilato, 3-hidroxi-2-etilhexil(met)acrilato así como ésteres del ácido di(met)acrílico del 1,1,1-trimetilolpropano o de glicerina.

Son además monómeros c1) adecuados los ésteres y amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados con aminoalcoholes C_2-C_{12} , que exhiben un grupo amino primario o secundario. Entre ellos se cuentan aminoalquilacrilatos y aminoalquilmetacrilatos y sus N-monoalquilderivados que portan por ejemplo un radical N-monoalquilo C_1-C_8 , como aminometil(met)acrilato, aminoetil(met)acrilato, N-metilaminometil(met)acrilato, N-etilaminometil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminometil(met)acrilato, N-isopropilaminometil(met)acrilato y preferiblemente tert.-butilaminoetilacrilato y tert.-butilaminoetilmetacrilato. Entre ellos se cuentan además N-(hidroxialquil- C_1-C_{12} -alquil)(met)acrilamidas, como N-hidroximetil(met)acrilamida, N-hidroxietil(met)acrilamida etc.

Son también monómeros c1) adecuados las amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados con di- y poliaminas, que exhiben al menos dos grupos amino primarios o dos grupos amino secundarios o un grupo amino primario y un grupo amino secundario. Entre ellos se cuentan por ejemplo las correspondientes amidas del ácido acrílico y ácido metacrílico, como aminometil(met)acrilamida, aminoetil(met)acrilamida, aminopropil(met)acrilamida, amino-n-butil(met)acrilamida, metilaminoetil(met)acrilamida, etilaminoetil(met)acrilamida, metilaminopropil(met)acrilamida, etilaminopropil(met)acrilamida, metilamino-n-butil(met)acrilamida etc.

Son también monómeros c1) adecuados los productos de reacción de compuestos de epóxido, que exhiben al menos un grupo epóxido, con los ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados y sus anhídridos. Son compuestos de epóxido adecuados por ejemplo glicidiléteres, como bisfenol-A-diglicidiléter, resorcindiglicidiléter, 1,3-propanodioliglicidiléter, 1,4-butanodioliglicidiléter, 1,5-pentanodioliglicidiléter, 1,6-hexanodioliglicidiléter etc.

Componente c2)

El componente c2) son diisocianatos comunes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, como tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, metilendifenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas de isómeros, o- y m-xilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato y mezclas de ellos. Preferiblemente el componente c2) son hexametildiisocianato, isofoendiisocianato, o- y m-xilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de ellos. En caso de desearse pueden reemplazarse hasta 3 % molar de los compuestos mencionados por triisocianatos.

Componente c3)

Son compuestos adecuados del componente c3) por ejemplo dioles, diaminas, aminoalcoholes, y mezclas de ellos. El peso molecular de estos compuestos está preferiblemente en un rango de aproximadamente 56 a 280. En caso de desearse puede reemplazarse hasta 3 % molar de los mencionados compuestos por trioles o triaminas.

- 5 Son dioles c3) adecuados por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de ellos. Preferiblemente se emplean neopentilglicol y/o ciclohexandimetilol.

Son aminoalcoholes c3) adecuados por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-aminopentan-2-ol etc.

- 10 Son diaminas c3) adecuadas por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano.

- 15 Son compuestos preferidos del componente c3) polimerizados con un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferiblemente aproximadamente 400 a 4000, en particular 500 a 3000. Entre ellos se cuentan por ejemplo poliésterdioles, polieteroles, α,ω -diaminopoliéteres y mezclas de ellos. Se emplean preferiblemente polimerizados que contienen grupos éter.

- 20 Los polieteroles c3) son preferiblemente polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos etc., copolimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolimerizados de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, los cuales contienen copolimerizadas distribuidas estadísticamente las unidades de óxido de alquileo o en forma de bloques.

- 25 Son α,ω -diaminopoliéteres c3) adecuados por ejemplo los que pueden ser producidos mediante introducción de un grupo amino en óxidos de polialquileo con amoníaco.

- 30 Pueden producirse politetrahidrofuranos c3) adecuados mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Tales métodos de producción son conocidos por los expertos.

- Los poliésterdioles c3) útiles exhiben preferiblemente un peso molecular promedio aritmético en el rango de aproximadamente 400 a 5000, preferiblemente 500 a 3000, en particular 600 a 2000.

- 35 Como poliésterdioles entran en consideración todos los que se emplean comúnmente para la producción de poliuretanos, en particular aquellos a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, sales de Na o K de ácido sulfoisoftálico etc., ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido adípico o ácido succínico etc., y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos. Como dioles entran en consideración en particular dioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, así como poli(met)acrilatodioles de la fórmula

- 40
$$\text{HO-C}(\text{R}')(\text{-COOR''})\text{-OH}$$

- 45 donde R' representa H o CH₃ y R'' representa alquilo C₁-C₁₈ (en particular alquilo C₁-C₁₂ o C₁-C₈), los cuales exhiben una masa molar de hasta aproximadamente 3000. Tales dioles pueden ser producidos de la manera común y son obtenibles en el comercio (tipos Tegomer® MD, BD y OD de la compañía Goldschmidt).

- Se prefieren poliésterdioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y dioles alifáticos, en particular aquellos en los cuales el ácido dicarboxílico aromático suma 10 a 95 % molar, en particular 40 a 90 % molar y preferiblemente 50 a 85 % molar de la fracción total de ácido dicarboxílico (el resto son ácidos dicarboxílicos alifáticos).

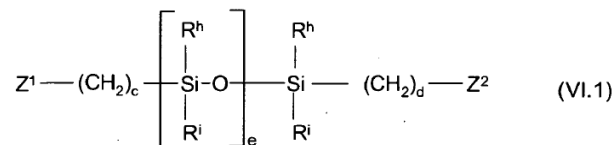
- 50 Son poliésterdioles particularmente preferidos los productos de reacción de ácido ftálico/dietilenglicol, ácido isoftálico/1,4-butanodiol, ácido isoftálico/ácido adípico/1,6-hexanodiol, 5-NaSO₃-ácido isoftálico/ácido ftálico/ácido adípico/1,6-hexanodiol, ácido adípico/etilenglicol, ácido isoftálico/ácido adípico/neopentilglicol, ácido isoftálico/ácido adípico/neopentilglicol/dietilenglicol/dimetilolciclohexano y 5-NaSO₃-ácido isoftálico/ácido isoftálico/ácido adípico/neopentilglicol/dietilenglicol/dimetilolciclohexano.

Los compuestos del componente c3) pueden ser empleados individualmente o como mezclas.

- 60 Componente c4)

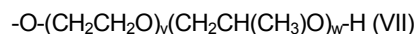
Se prefiere el componente c4) elegido de entre:

- Polisiloxanos de la fórmula general VI.1



donde

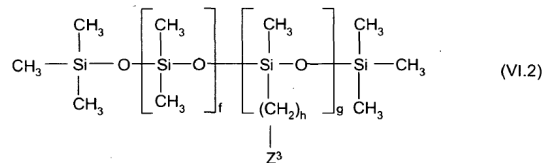
c y d representan independientemente uno de otro 2 a 8,
e representa 3 a 100,
 R^h y R^i representan independientemente uno de otro alquilo C_1-C_8 , bencilo o fenilo,
 Z^1 y Z^2 representan independientemente uno de otro OH, NHR^k o un radical de la fórmula VII



donde

en la fórmula VII el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y v y w representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 200, donde la suma de v y w > 0,
 R^k representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o cicloalquilo C_5-C_8 ;

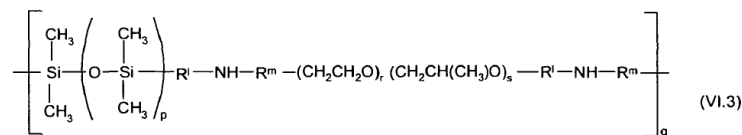
- polisiloxanos de la fórmula general VI.2



donde

el orden de las unidades siloxano es cualquiera,
f y g representan independientemente uno de otro 0 a 100, donde la suma de f y g es al menos 2,
h representa un número entero de 2 a 8,
 Z^3 representa OH, NHR^k o un radical de la fórmula VII, donde R^k representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_8
o un radical de la fórmula $-(CH_2)_u-NH_2$, donde u representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente 2 a 6,

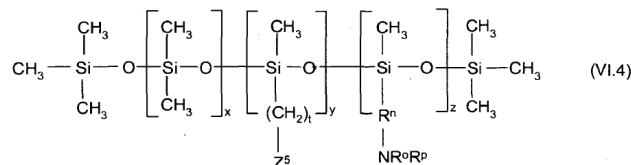
- polisiloxanos con unidades que se repiten, de la fórmula general VI.3



donde

p representa un número entero de 0 a 100,
q representa un número entero de 1 a 8,
 R^i y R^m representan independientemente uno de otro alquileo C_1-C_8 ,
el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y
r y s representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 200, donde la suma de r y s > 0,

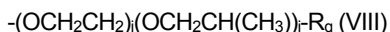
- polisiloxanos de la fórmula general VI.4



donde

R^n representa un radical alquileo C_1-C_8 ,
 R^o y R^p representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o cicloalquilo C_5-C_8 ,
el orden de las unidades siloxano es cualquiera,
x, y y z representan independientemente uno de otro 0 a 100, donde la suma de x, y y z es al menos 3,
t representa un número entero de 2 a 8,

Z^5 representa un radical de la fórmula VIII



- 5 donde
el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera e i y j representan independientemente uno de otro un
número entero de 0 a 200, donde la suma de i y j > 0,
10 R^q representa hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_8 ,
y mezclas de ellos.
- Según una forma adecuada de operación, los polisiloxanos c4) de la fórmula general VI.1 no exhiben ningún radical óxido
de alquileo de la fórmula general VII. Estos polisiloxanos c4) exhiben entonces preferiblemente un peso molecular
promedio aritmético en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferiblemente 400 a 3000.
- 15 Los polisiloxanos c4), adecuados que no exhiben ningún radical óxido de alquileo, son por ejemplo las marcas Tegomer®
de la compañía Goldschmidt.
- Según otra forma adecuada de operar, los polisiloxanos c4) son copolímeros de siliconapoli(óxido de alquileo) de la
fórmula VI.1, donde por lo menos uno o ambos radicales Z^1 y/o Z^2 representan un radical de la fórmula general VII.
- 20 Preferiblemente en la fórmula VII la suma de v y w es elegida de modo que el peso molecular del polisiloxano c4) está
entonces en un rango de aproximadamente 300 a 30000.
- Preferiblemente el número total de unidades de óxido de alquileo del polisiloxano c4), es decir la suma de v y w en la
fórmula VII, está entonces en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.
- 25 Según otra forma adecuada de operar, los polisiloxanos c4) son copolímeros de siliconapoli(óxido de alquileo) de la
fórmula VI.2, que exhiben por lo menos un radical Z^3 de la fórmula general VII.
- 30 Preferiblemente entonces en la fórmula VII se elige nuevamente la suma de v y w de modo que el peso molecular del
polisiloxano c4) está entonces en un rango de aproximadamente 300 a 30000. Preferiblemente el número total de las
unidades de óxido de alquileo del polisiloxano c4), es decir la suma de v y w en la fórmula VII está entonces asimismo en
un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.
- 35 Son copolímeros de siliconapoli(óxido de alquileo) c4), que son conocidos bajo los nombres internacionales libres de
Dimeticona, las marcas Tegopren® de la compañía Goldschmidt, Belsil® 6031 de la compañía Wacker y Silvet® L de la
compañía Witco.
- Según una forma preferida de operar, los polisiloxanos c4) son copolímeros de siliconapoli(óxido de alquileo) de la fórmula
VI.2, que exhiben por lo menos un radical Z^3 , donde Z^3 representa NHR^k y R^3 representa hidrógeno o un radical de la
fórmula $-(CH_2)_u-NH_2$. Preferiblemente u representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente 2 a 6. Entre ellos se
cuentan por ejemplo las marcas MAN y MAR de la compañía Hüls así como las marcas Finish de la compañía Wacker, por
ejemplo Finish WT 1270.
- 40
- 45 Preferiblemente los polisiloxanos c4) incluyen por lo menos un compuesto de la fórmula general VI.3. Preferiblemente en la
fórmula VI.3, R^l y R^m representan independientemente uno de otro un radical alquileo C_2-C_4 . En particular R^l y R^m
representan independientemente uno de otro un radical alquileo C_2-C_3 .
- Preferiblemente el peso molecular del compuesto de la fórmula VI.3 esta en un rango de aproximadamente 300 a 100000.
- 50 Preferiblemente en la fórmula VI.3, p representa un número entero de 1 a 20, como por ejemplo 2 a 10.
- Preferiblemente el número total de unidades de óxido de alquileo del compuesto de la fórmula VI.3, es decir la suma de r y
s, está en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 180.
- 55 Preferiblemente los grupos terminales del polisiloxano con unidades de repetición de la fórmula general VI.3 son elegidos de
entre $(CH_3)_3SiO$, H, alquilo C_1-C_8 y mezclas de ellos.
- Los compuestos que contienen grupos amino con unidades de repetición de la fórmula general VI.3 exhiben preferiblemente
un número de amina en un rango de aproximadamente 2 a 50, en particular 3 a 20.
- 60
- Por ejemplo en la WO-A-97/32917 se describen siloxanaminas alcoxladas adecuadas de la fórmula VI.3, a la cual se hace
aquí referencia en toda su extensión. Son compuestos obtenibles comercialmente por ejemplo las marcas Silsoft® de la
compañía Witco, por ejemplo Silsoft® A-843.
- 65

Preferiblemente en la fórmula VI.4, radical R^n representa un radical alquileo C_2-C_4 .

Preferiblemente en la fórmula VI.4, R^o y R^p representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .

- 5 Preferiblemente se elige la suma de x, y y z de modo que el peso molecular del compuesto de la fórmula VI.4 esta en un rango de aproximadamente 300 a 100000, preferiblemente 500 a 50000.

Preferiblemente el número total de unidades de óxido de alquileo del radical de la fórmula VIII, es decir la suma de i y j, está en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferiblemente 5 a 80.

- 10 Preferiblemente en la fórmula VIII el radical R^q representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 .

Un compuesto adecuado de la fórmula VI.4 es por ejemplo Silsoft® A-858 de la compañía Witco.

- 15 Son polisiloxanos c4) adecuados también los polidimetilsiloxanos descritos en la EP-A-277 816.

Dado el caso los uretan(met)acrilatos acordes con la invención contienen incorporado adicionalmente por lo menos un componente, el cual es elegido de entre

- 20 compuestos c5) que contienen dos o varios átomos activos de hidrógeno y al menos un grupo ionógeno y/o iónico por molécula, alcoholes monovalentes, aminas con un grupo amino primario o secundario, monoisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos c6) y mezclas de ellos, compuestos c7) α,β -etilénicamente insaturados que contienen adicionalmente por lo menos un grupo isocianato por molécula, y mezclas de ellos.

- 25 Monómeros d)

En una forma de operar, los copolímeros acordes con la invención contienen copolimerizados, adicionalmente a los monómeros a) a c) previamente mencionados, por lo menos otro monómero d) que contiene grupos amido de la fórmula general I

30



donde

- 35 uno de los radicales R^1 a R^3 representa un grupo de la fórmula $CH_2=CR^4$ - con $R^4 = H$ o alquilo C_1-C_4 y los radicales R^1 a R^3 representan independientemente uno de otro H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, donde R^1 y R^2 junto con un grupo amido al cual están unidos, puede representar también una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo, donde R^2 y R^3 junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, pueden representar también un heterociclo con cinco a
- 40 siete miembros, con la condición de que la suma de átomos de carbono de los radicales R^1 , R^2 y R^3 sea como máximo de 8.

Preferiblemente, los compuestos del componente d) exhiben adicionalmente a los átomos de carbono del carbonilo del grupo amido, como máximo 7 otros átomos de carbono.

- 45 Preferiblemente se eligen los compuestos del componente d) de entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N-vinillactamas, N-alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y mezclas de ellos.

- 50 Son monómeros d) preferidos N-vinillactamas y sus derivados, que pueden exhibir por ejemplo uno o varios sustituyentes alquilo C_1-C_6 , como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, etc.. Entre ellos se cuentan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactam etc.

- 55 De modo particularmente preferido se emplean N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

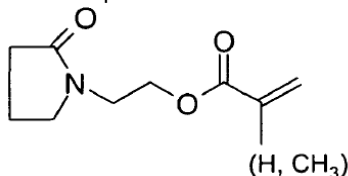
Son monómeros d) adecuados además acrilamida y metacrilamida.

- 60 Son N-alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos mono carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, que adicionalmente al átomo de carbono del carbonilo de grupos amida exhiben como máximo otros 7 átomos de carbono, por ejemplo N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-tert-butil(met)acrilamida, n-

pentil(met)acrilamida, n-hexil(met)acrilamida, n-heptil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida y mezclas de ellos.

- 5 Como monómeros d) son compuestos N-vinilamido de cadena abierta adecuados por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida, N-vinil-butiramida y mezclas de ellos. Preferiblemente se emplea N-vinilformamida.

Como monómeros d) son adecuados también los compuestos de la fórmula



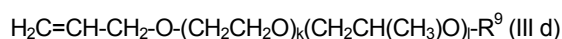
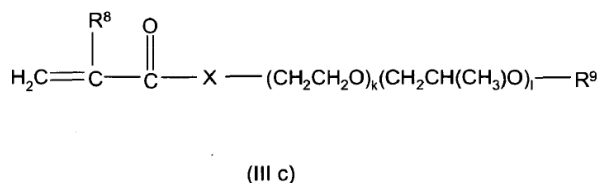
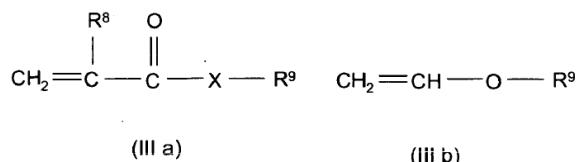
- 10 De modo particularmente preferido se emplean N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida y los compuestos de la fórmula de arriba.

- 15 Los copolímeros A) acordes con la invención contienen copolimerizado preferiblemente 5 a 95 % en peso, particularmente preferido 10 a 90 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero d).

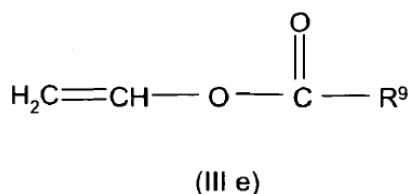
Monómeros e)

- 20 Los copolímeros A) acordes con la invención pueden contener adicionalmente por lo menos un monómero hidrófobo e). Preferiblemente los copolímeros A) contienen copolimerizado entonces 0,1 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,2 a 20 % en peso, en particular 0,5 a 15 % en peso, referido al peso total de los compuestos empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero hidrófobo e).

- 25 Los compuestos e) adecuados son elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales III a), III b), III c), III d) y III e)



30



donde

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

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

R⁸ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo,

R⁹ representan alquilo C₈-C₃₀ o alqueno C₈-C₃₀, y

X representa O o un grupo de la fórmula NR¹⁰, donde R¹⁰ representa H, alquilo, alqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo,

arilo o hetarilo.

5 Son monómeros adecuados de la fórmula III a) donde X representa O por ejemplo n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitoleil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato y mezclas de ellos.

10 Son monómeros adecuados de la fórmula III a) donde X representa NR¹⁰ por ejemplo n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilamida, n-decil(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilamida, tridecil(met)acrilamida, miristil(met)acrilamida, pentadecil(met)acrilamida, palmitil(met)acrilamida, heptadecil(met)acrilamida, nonadecil(met)acrilamida, araquinil(met)acrilamida, behenil(met)acrilamida, lignocerenil(met)acrilamida, cerotinil(met)acrilamida, melisinil(met)acrilamida, palmitoleil(met)acrilamida, oleil(met)acrilamida, linolil(met)acrilamida, linolenil(met)acrilamida, estearil(met)acrilamida, lauril(met)acrilamida, N-metil-N-(n-octil)(met)acrilamida, N,N-di-(n-octil)(met)acrilamida y mezclas de ellos.

20 Son monómeros adecuados de la fórmula III b) alquilviniléteres C₈-C₂₂, por ejemplo n-octilviniléter, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléter, etilhexilviniléter, n-nonilviniléter, n-decilviniléter, n-undecilviniléter, tridecilviniléter, miristilviniléter, pentadecilviniléter, palmitilviniléter, heptadecilviniléter, octadecilviniléter, nonadecilviniléter, araquinilviniléter, behenilviniléter, lignocerenilviniléter, cerotinilviniléter, melisinilviniléter, palmitoleilviniléter, oleilviniléter, linolilviniléter, linolenilviniléter, estearilviniléter, laurilviniléter y mezclas de ellos.

25 En las fórmulas III c) y III d), k representa preferiblemente un número entero de 1 a 500, en particular 3 a 250. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 100.

Preferiblemente R⁸ en la fórmula III c) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa hidrógeno, metilo o etilo.

30 Preferiblemente R⁹ en las fórmulas III c) y III d) representa n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, araquinilo, behenilo, lignocerenilo, cerotino, melisinilo, palmitoleilo, oleilo, linolilo, linolenilo, estearilo, laurilo.

35 Preferiblemente X en la fórmula III c) representa O o NH.

40 Son polieteracrilatos III c) adecuados por ejemplo los productos de condensación de los ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados previamente mencionados y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácido con polieteroles. Pueden producirse polieteroles adecuados fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R⁹-OH. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, alternativamente uno después de otro o como mezcla. Los polieteracrilatos III c) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros empleados de acuerdo con la invención.

45 Son alilalcoholalcoxilatos III d) adecuados por ejemplo los productos de formación de éteres de cloruro de alilo con los correspondientes polieteroles. Pueden producirse fácilmente polieteroles adecuados mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R⁹-OH. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezclas. Los alilalcoholalcoxilatos III d) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros usados de acuerdo con la invención.

50 Son monómeros III e) adecuados vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₃₀, preferiblemente C₈-C₂₂. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-octilviniléster, 1,1,3,3-tetrametilbutilviniléster, etilhexilviniléster, n-nonilviniléster, n-decilviniléster, n-undecilviniléster, tridecilviniléster, miristilviniléster, pentadecilviniléster, palmitilviniléster, heptadecilviniléster, octadecilviniléster, nonadecilviniléster, araquinilviniléster, behenilviniléster, lignocerenilviniléster, cerotinilviniléster, melisinilviniléster, palmitoleilviniléster, oleilviniléster, linolilviniléster, linolenilviniléster, estearilviniléster, laurilviniléster y mezclas de ellos.

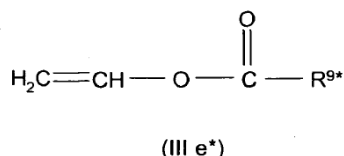
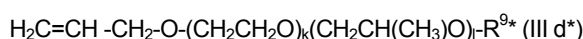
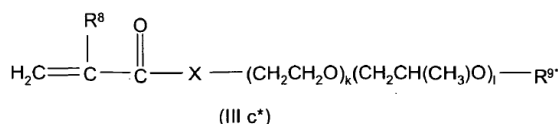
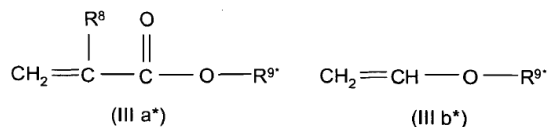
55 Monómeros f)

60 Los copolímeros A) acordes con la invención pueden contener copolimerizado adicionalmente por lo menos un monómero f), el cual es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados diferentes del componente e) con alcoholes C₁-C₇, polieteracrilatos diferentes de III c), alquilviniléteres C₁-C₇, alilalcoholalcoxilatos diferentes de III d) y ésteres del vinilalcohol con ácidos monocarboxílicos C₁-C₇.

Preferiblemente la proporción de monómeros f) es de hasta 40 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Una cantidad adecuada de empleo para monómeros f) adicionales está en un rango de

0,1 a 30 % en peso, en particular 1 a 25 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

Preferiblemente se elige el compuesto f) de entre compuestos de las fórmulas generales III a*), III b*), III c*), III d*) y III e*)



donde

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

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

5,

R⁸ representa un hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo,

R^{9*} representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o alquienilo C₃-C₈, y

X representa O o un grupo de la fórmula NR¹⁰, donde R¹⁰ representa H, alquilo, alquienilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

Son ésteres adecuados de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₇ por ejemplo metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, n-butil(met)acrilato, tert.-butil(met)acrilato, tert.-butiletacrilato, n-pentil(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, n-heptil(met)acrilato, etc. Son monómeros f) preferidos de los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃, en particular metilmetacrilato.

En las fórmulas III c*) y III d*), k representa preferiblemente un número entero de 1 a 500, en particular 3 a 250. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 100.

Preferiblemente R⁸ representa en la fórmula III c*) hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa hidrógeno, metilo o etilo.

Preferiblemente R^{9*} en las fórmulas III c*) y III d*) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa hidrógeno, metilo o etilo.

Preferiblemente X en la fórmula III c*) representa O o NH.

Son polieteracrilatos III c*) adecuados por ejemplo los productos de policondensación de los ácidos mono y/o dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados previamente mencionados y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácido con polieteroles. Pueden producirse fácilmente polieteroles adecuados mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con agua o un alcohol iniciador R^{9*}-OH. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezcla. Los polieteracrilatos III c*) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros utilizados de acuerdo con la invención.

Son alilalcoholalcoxilatos III d*) adecuados por ejemplo los productos de producción de éteres de cloruro de alilo con los correspondientes polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con agua o un alcohol iniciador R^{9*}-OH. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezcla. Los alilalcoholalcoxilatos III d*) pueden ser empleados solos o en mezcla para la producción de los polímeros usados de acuerdo con la invención.

Son además monómeros adecuados adicionales III e*)) vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato y mezclas de ellos.

Monómero g)

Los copolímeros A) acordes con la invención pueden contener copolimerizado adicionalmente por lo menos un monómero g) que puede formar copolímeros con ellos, diferente de los componentes a) a f).

Preferiblemente la proporción de los monómeros g) es de hasta 40 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Una cantidad adecuada de empleo para los monómeros adicionales g) está en un rango de 0,1 a 25 % en peso, en particular 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

Preferiblemente el componente g) es elegido de entre los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con dioles C_2-C_{30} , amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2-C_{30} , las cuales exhiben un grupo amino primario o secundario, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C_1-C_7 , polieteracrilatos diferentes de III c) y III c*) p, compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C_1-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.

Además son monómeros g) adecuados adicionales 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxietiletacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmetacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, 6-hidroxihexilmetacrilato, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilato y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilato.

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

Son también polieteracrilatos g) adecuados los uretano(met)acrilatos con grupos óxido de alquileo. Tales compuestos son descritos en la DE 198 38 851 (componente e2)), a lo cual se hace aquí referencia en toda la extensión.

Son además monómeros g) adecuados adicionales etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de ellos.

Los monómeros g) adicionales adecuados previamente mencionados pueden ser empleados en cada caso individualmente o en forma de cualesquier mezcla.

Se prefiere particularmente un copolímero A), que contiene copolimerizado

- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c).

Se prefiere particularmente además un copolímero A), que contiene copolimerizado

- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona d). En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama.

Además se prefiere particularmente un copolímero A), que contiene copolimerizado

- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C_8-C_{22} , alquilviniléteres C_8-C_{22} , polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C_8-C_{22} , alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C_8-C_{22} , vinilésteres de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} y mezclas de ellos.

Se prefiere además particularmente un copolímero A), que contiene polimerizado

- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₁-C₆, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.

Las formas de operar previamente descritas del copolímero A) pueden contener copolimerizado adicionalmente aún por lo menos un compuesto a2), preferiblemente por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol. Las formas de operar del copolímero A) previamente descritas pueden contener copolimerizado en lugar del adicionalmente por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol por lo menos un compuesto a2) diferente de ellos. Éste es elegido preferiblemente de entre N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de ellos.

Además es particularmente preferido un copolímero A), que contiene copolimerizado

- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona d),
- 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,
- 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₁-C₆, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos. En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama.

Además, son obtenibles copolímeros A) particularmente preferidos que contienen grupos silicona mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- por lo menos 1 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero adicional a1) con un grupo aniónógeno o aniónico o por lo menos un monómero adicional a2) con un grupo cationógeno o catiónico,
- 0,05 a 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un compuesto b) que entrelaza, que puede ser polimerizado por radicales libres,
- 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 0 a 95 % en peso de por lo menos un monómero d) que contiene grupos amido,
- 0 a 40 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero e) hidrófobo,
- 0 a 40 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero f).

Una forma especial de operación de los copolímeros A) acordes con la invención son copolímeros aniónicos anfóliticos. Estos contienen como componente a1) preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ellos. Se prefieren como componente a2) N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida y mezclas de ellos.

Son obtenibles copolímeros A) aniónicos anfóliticos preferidos mediante copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),
- por lo menos un compuesto a2), elegido de entre N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de ellos,
- por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- por lo menos un compuesto de silicona c),

donde la relación molar de grupos aniónógenos/aniónicos a grupos cationógeno/catiónico que es por lo menos 1 : 1.

Además son obtenibles copolímeros A) anfóliticos aniónicos preferidos mediante copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

- por lo menos un compuesto a2), elegido de entre N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de ellos,
- por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- por lo menos un compuesto de silicona c),
- 3 a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₁-C₆,

donde la relación molar de grupos aniónógeno/aniónicos a grupos cationógenos/catiónicos es por lo menos 1,2 : 1.

Además son obtenibles copolímeros A) anfóliticos aniónicos preferidos mediante copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),
- por lo menos un compuesto a2), elegido de entre N-vinilimidazol, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de ellos,
- por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- por lo menos un compuesto de silicona c),
- 0,1 a 10 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,

donde la relación molar de grupos aniónógenos/ aniónicos a grupos cationógenos/catiónicos es por lo menos 1,4 : 1.

En los tres copolímeros anfóliticos aniónicos mencionados por último puede reemplazarse hasta 60 % en peso del componente a1), referido al peso total del monómero a1), por al menos un monómero d), preferiblemente vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama.

Se prefieren además copolímeros A) anfóliticos aniónicos, para la producción se emplea por lo menos una parte del monómero a1) y a2) en forma de un par de monómeros.

Son copolímeros A) aniónicos particularmente preferidos que contienen grupos silicona los obtenibles mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),
- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona d),
- 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos,
- 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₁-C₆, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.

En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama. En lugar de o adicionalmente a vinilimidazol puede emplearse también N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

Los copolímeros A) que contienen grupos silicona aniónicos particularmente preferidos son obtenibles además mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),
- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
- 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona d),
- 5 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C₁-C₆, en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.

En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama. En lugar de o adicionalmente a vinilimidazol puede emplearse también N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

Los copolímeros A) particularmente preferidos que contienen grupos silicona aniónicos son obtenibles además mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

- 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un agente entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
 - 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
 - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona d),
 - 1 a 20 % en peso de por lo menos otro monómero, que es elegido de entre (met)acrilatos C₈-C₂₂, alquilviniléteres C₈-C₂₂, polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂, alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C₈-C₂₂ y mezclas de ellos, en particular de entre estearilmetacrilato, polietilenglicol(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C₁₈-C₂₂, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₈-C₂₂ y mezclas de ellos.
- En lugar de o adicionalmente a vinilpirrolidona puede emplearse también vinilcaprolactama. En lugar de o adicionalmente a vinilimidazol pueden emplearse también N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida.
- En una conducción especial todos los copolímeros aniónicos A) que contienen grupos silicona previamente mencionados, que contienen copolimerizado por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto de vinilimidazol, se someten a una transformación total o parcial en cuaternarios. Son agentes adecuados de transformación en cuaternario los mencionados a continuación.
- Se prefieren agentes anhidros de transformación en cuaternario. Un agente particularmente preferido de transformación en cuaternario es CH₃-Cl.
- La producción de los copolímeros A1) ocurre según métodos comunes conocidos por los expertos, por ejemplo mediante polimerización en solución, por precipitación, en suspensión o en emulsión. También es adecuada la polimerización W/W en agua con un agente adecuado de desplazamiento, por ejemplo una sal, como NaCl.
- Son solventes preferidos para la polimerización en solución los solventes acuosos, como agua y mezclas de agua con solventes miscibles en agua, por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, n-hexanol y ciclohexanol así como glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol así como los metil- o etiléteres de los alcoholes divalentes, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares promedio aritmético de hasta aproximadamente 3000, glicerina y dioxano. Se prefiere particularmente la polimerización en agua o en una mezcla agua/alcohol, por ejemplo en la mezcla agua/etanol. Para la polimerización en solución, las temperaturas de polimerización están preferiblemente en un rango de aproximadamente 30 a 120 °C, particularmente preferido 40 a 100 °C.
- La producción de los copolímeros A) que contienen grupos silicona ocurre de modo particularmente preferido mediante polimerización por precipitación.
- La polimerización por precipitación ocurre preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes ampliamente anhidros apróticos, preferiblemente en etilacetato y/o n-butilacetato. Se entiende por un solvente o mezcla de solventes ampliamente anhidros apróticos, un solvente o mezcla de solventes con un contenido de agua de como máximo 5 % en peso.
- Preferiblemente la polimerización por precipitación ocurre a una temperatura en el rango de 70 a 140 °C, preferiblemente 75 a 100 °C, en particular de 80 a 95 °C. Las partículas de polímeros resultantes precipitan desde la solución de reacción y pueden ser aisladas mediante métodos comunes, como filtración al vacío. Para la polimerización por precipitación pueden emplearse compuestos poliméricos superficialmente activos, preferiblemente a base de polisiloxano. En la polimerización por precipitación se obtienen por regla general polímeros con pesos moleculares superiores a los de la polimerización en solución.
- La polimerización ocurre comúnmente bajo presión atmosférica, sin embargo ella puede transcurrir también bajo presión reducida o elevada. Un rango adecuado de presión está entre 1 y 5 bar.
- Para la producción de los polimerizados puede realizarse la polimerización de monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.
- Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos peroxo y/o azo comunes para ello, por ejemplo peroxidisulfatos alcalinos o de amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilpermaleato, cumolhidroperóxido, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluil)peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilauoilperóxido, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperacetato, di-tert.-amilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis-(2-amidinopropano) o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son adecuadas también las mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores redox, como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) /peroxodisulfato de sodio, tert.-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, tert.-butilhidroperóxido/hidroximetansulfonato de sodio, H₂O₂/CuI.
- En una conducción especial para la producción de los copolímeros acordes con la invención se emplean por lo menos dos iniciadores por radicales, los cuales hacen posible una iniciación esencialmente independiente, en por lo menos dos fases. En ello pueden alcanzarse copolímeros con contenidos particularmente bajos de monómero residual.

Preferiblemente se emplean para la copolimerización por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición difieren en por lo menos 10 °C una de otra. En el marco de la invención, se define la temperatura de descomposición como la temperatura a la cual 50 % de las moléculas se descomponen en radicales libres dentro de 2,5 horas. Preferiblemente, en ese modo de proceder la copolimerización ocurre hasta que se ha completado la precipitación del copolímero a una temperatura superior o igual a la menor temperatura de descomposición e inferior a la temperatura superior de descomposición, y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura superior o igual a la temperatura superior de descomposición.

Preferiblemente, el método acorde con la invención incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización, por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por lo menos uno de estos iniciadores se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y por lo menos uno de estos iniciadores esencialmente no se descompone en radicales durante la primera fase de polimerización y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización. Preferiblemente en esta forma de proceder comienza la segunda fase de polimerización esencialmente después de la precipitación del copolímero. Se entiende por "esencialmente" después de la precipitación del copolímero, que en el copolímero está presente preferiblemente en al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso, referido al peso total del copolímero, en forma de precipitado.

El tiempo de vida media de un iniciador puede ser determinado según métodos comunes, conocidos por los expertos, como se describe por ejemplo en el escrito impreso "Initiators for high polymers", Akzo Nobel, Nr. 10737. Preferiblemente el tiempo de vida media del primer iniciador de polimerización a una primera temperatura de polimerización y del segundo iniciador de polimerización a la segunda temperatura de polimerización está en un rango de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, particularmente preferido 5 minutos a 2,5 horas. En caso de desearse pueden emplearse también tiempos de vida media más cortos, por ejemplo de 1 segundo a 1 minuto o tiempos de vida media mayores a 3 horas, en tanto se asegure que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a la temperatura superior se descompone(n) esencialmente en radicales durante la segunda fase de polimerización.

Adicionalmente a la primera y la segunda fase de polimerización, pueden aplicarse otras fases de polimerización a temperaturas de polimerización diferentes de ellas. De este modo es posible por ejemplo, realizar una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización que es elegida de modo que ocurre una polimerización controlada (es decir por ejemplo evitando una indeseada elevación de temperatura por el calor de reacción, una velocidad de reacción muy alta, etc.). A continuación puede seguirse por ejemplo una post-polimerización a una temperatura que está por encima de la primera y por debajo de la segunda temperatura de polimerización y que es elegida de modo que el/los iniciador(es) que se descompone(n) a temperatura superior no se descomponen esencialmente en radicales. Una vez concluida esta post-polimerización, a la cual en caso de desearse una vez más puede añadirse el iniciador que se descompone a la temperatura más baja y/u otro iniciador que se descompone bajo las condiciones de post-polimerización, puede seguir entonces la segunda fase de polimerización.

Preferiblemente el sistema iniciador empleado contiene por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición se diferencian mutuamente en por lo menos 15 °C.

El iniciador que se descompone a temperatura inferior exhibe preferiblemente una temperatura de descomposición de 50 a 100 °C.

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

Preferiblemente se coloca el iniciador que se descompone a la temperatura superior, al comienzo de la copolimerización o se añade antes o durante la precipitación del copolímero.

Preferiblemente se coloca el iniciador que se descompone a la temperatura superior al comienzo de la copolimerización o se añade antes de la precipitación del copolímero.

En una combinación preferida de iniciadores el iniciador que se descompone a la temperatura inferior es Trigonox® EHP (bis(2-etilhexil)peroxidicarbonato, CAS-Nr. 16111-62-9) y el iniciador que se descompone a temperatura superior es elegido de entre tert.-butilperoxipivalato (por ejemplo Luperox 11 M75 de la compañía Atochem), tert.-butilperoctoato, peróxido de laurilo (LPO, CAS-Nr. 105-74-8) o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación preferida de iniciadores contiene Trigonox® EHP y tert.-butilperoctoato.

Otra combinación preferida de iniciadores contiene peróxido de laurilo y tert.-butilperoctoato o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación preferida de iniciadores contiene tert.-butilperoxipivalato (Luperox 11 M75 y tert.-butilperoctoato o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

- 5 Otra combinación preferida de iniciadores contiene tert.-butilperoctoato y 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Para alcanzar polímeros tan puros como sea posible pueden someterse los polímeros por ejemplo a una etapa de lavado con un solvente adecuado, por ejemplo el solvente empleado también para la polimerización.

- 10 Los grupos anionógenos (grupos ácidos) de los copolímeros A) pueden ser neutralizados total o parcialmente con una base. Como bases para la neutralización de los polímeros pueden emplearse bases de metales alcalinos como soda cáustica, potasa cáustica, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio y bases de metales alcalinotérreos como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio

- 15 así como aminas. Son aminas adecuadas por ejemplo alquilaminas C₁-C₆, preferiblemente n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas, preferiblemente dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trialquilaminas, preferiblemente trietilamina y triisopropilamina. Se prefieren aminoalcoholes, por ejemplo trialcanolaminas, como trietanolamina, alquildialcanolaminas, como metil- o etildietanolamina y dialquilalcanolaminas, como dimetiletanolamina así como 2-amino-2-metil-1-propanol. De modo particular se han aprobado para el uso en agentes para el tratamiento del cabello para la neutralización de los
- 20 polímeros que contienen grupos ácidos, NaOH, KOH, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol, dietilaminopropilamina y triisopropanolamina. Puede hacerse la neutralización de los grupos ácidos también con ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclas de soda cáustica y triisopropanolamina. La neutralización puede ocurrir, dependiendo del propósito de aplicación, parcial o completamente.

- 25 Los grupos que tienen carga catiónica pueden ser generados a partir de los grupos cationógenos presentes que contienen nitrógeno, bien sea mediante adición de un protón, por ejemplo con ácidos mono o policarboxílicos, como ácido láctico o ácido tartárico, o con ácidos minerales, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o mediante transformación en cuaternario, por ejemplo con agentes de introducción de grupos alquilo, como halogenuros o sulfatos de alquilo C₁-C₄. Ejemplos de tales agentes de introducción de grupos alquilo son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro
- 30 de metilo, dimetilsulfato y dietilsulfato.

Si los copolímeros A) acordes con la invención debieran tanto ser transformados en cuaternarios como también ser neutralizados, entonces ocurre preferiblemente primero la transformación en cuaternario y a continuación la neutralización.

- 35 Los copolímeros A) que contienen silicona acordes con la invención son adecuados de manera ventajosa para la modificación de las propiedades reológicas de mezclas acuosas de principios activos o de sustancias efectivas. En ello pueden ser muy generalmente por ejemplo mezclas cosméticas, mezclas farmacéuticas, productos para la higiene, agentes de cobertura, mezclas para la industria del papel así como la industria textil. En una forma preferida de operar, las mezclas contienen por lo menos un principio activo o una sustancia efectiva soluble en agua o al menos que pueden dispersarse en
- 40 agua. Evidentemente son adecuados los copolímeros A) acordes con la invención también para la modificación de las propiedades reológicas de mezclas que contienen por lo menos un principio activo o una sustancia efectiva insoluble en agua (hidrófobas).

- 45 En el marco de la presente invención "modificación de las propiedades reológicas" es entendido ampliamente. Los copolímeros A) empleados de acuerdo con la invención son adecuados en general para el aumento de la consistencia de mezclas acuosas en un amplio rango. Dependiendo de la consistencia base de las mezclas acuosas, dependiendo de la cantidad de uso del copolímero A) por regla general pueden alcanzarse propiedades de fluidez que van desde altamente fluidas hasta sólidas (en el sentido de "ya no fluyen"). De allí que se entiende por "modificación de propiedades reológicas" entre otros el aumento de la viscosidad de líquidos, el mejoramiento de las propiedades de tixotropía de geles, la estabilización de geles y ceras, etc.. Los agentes acordes con la invención son adecuados preferiblemente para la formulación de productos cosméticos y farmacéuticos acuosos. En ello se prefieren las mezclas en general claras de los copolímeros A). Con ello pueden colorearse ventajosamente formulaciones, en particular formulaciones cosméticas, sin interferencia por el color propio de las mezclas. Además las mezclas pueden ser formuladas en forma de geles opacos a
- 50 claros.

- 55 Los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención son adecuados especialmente como agentes para la modificación de la reología con propiedades que pueden ser controladas por el valor de pH. De este modo por ejemplo los copolímeros A) que contienen grupos silicona aniónicos previamente mencionados son adecuados como agentes espesantes que pueden ser controlados por el pH para un rango de pH superior o igual a 6. Los copolímeros A) que contienen grupos silicona catiónicos previamente mencionados son adecuados como agentes espesantes que pueden ser controlados por el pH para un rango de pH inferior o igual a 6,5. Los copolímeros A) que contienen grupos silicona transformados en cuaternario, que esencialmente no exhiben ningún grupo que puede recibir un protón, son adecuados independientemente del valor de pH como agentes modificadores de la reología en un rango de pH de aproximadamente 2
- 60 a 10.

65

Los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención son adecuados en especial también como agentes modificadores de la reología para mezclas que contienen sal.

- 5 De modo ventajoso los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención actúan también como agentes modificadores de la reología que forman película y/o que tienen efecto acondicionador. Con ello, ellos son adecuados especialmente para agentes cosméticos y dermatológicos, en especial en fijadores para el cabello como "espesantes fijadores" y en agentes para el cuidado del cabello como "espesantes acondicionadores".

- 10 Los copolímeros A) que contienen grupos silicona son adecuados tanto para la producción de mezclas acuosas de fase homogénea como también para la formulación de mezclas de fase heterogénea, que incluyen adicionalmente por lo menos un compuesto sólido o líquido insoluble en agua (hidrófobo). Las "mezclas de fase homogénea" exhiben independientemente del número de sus componentes, sólo una fase. Las "mezclas de fase heterogénea" son sistemas dispersos de dos o varios componentes que no son mutuamente miscibles. Entre ellos se cuentan mezclas sólido/líquido, líquido/líquido y sólido/líquido/líquido, como dispersiones y emulsiones, por ejemplo formulaciones O/W y W/O, que exhiben por lo menos uno de los componentes de grasa o bien de aceite descritos en detalle a continuación y agua como fases no miscibles. En principio los copolímeros A) pueden emplearse tanto en la fase de agua como también en la fase de aceite. En general, las mezclas líquido/líquido de fase heterogénea contienen los copolímeros A) esencialmente en la fase acuosa.

- 20 Los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados además como agentes que ayudan a disolver compuestos esencialmente insolubles en agua. De allí que otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero A) que contiene grupos silicona, como se definió previamente, como agente que ayuda a disolver para la producción de formulaciones acuosas de principios activos y sustancias efectivas que en agua a 25 °C y 1013 mbar exhiben una solubilidad inferior a 10 g/l.

- 25 Además se encontró que los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados de manera ventajosa como coloides protectores. De allí que otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero A) que contiene grupos silicona, como se definió previamente, como coloide protector en la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.

- 30 Debido a las propiedades previamente mencionadas, los copolímeros A) acordes con la invención son adecuados de manera muy general para la producción de mezclas de principios activos o sustancias efectivas que contienen
 A) por lo menos copolímero que contiene grupos silicona, como se definió previamente,
 B) por lo menos un principio activo o sustancia efectiva y
 C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia efectiva diferente de A) y B).

- 35 Frecuentemente se formulan y aplican principios activos para cosméticos, medicamentos, agentes para la higiene, agentes para el tratamiento de los textiles, etc., es decir sustancias que en general ya en pequeña concentración desarrollan un efecto, por ejemplo un efecto cosmético sobre la piel y/o cabello, un efecto farmacológico en un organismo, un efecto limpiador y/o desinfectante, una modificación de un material textil, por ejemplo un acabado inarrugable, así como sustancias efectivas que imparten una determinada propiedad a un ser vivo o sustrato inanimado, por ejemplo pigmentos de color para maquillaje o colorantes en dispersión, en forma de mezclas acuosas de principios activos o sustancias efectivas.

- 40 Las mezclas de principios activos y sustancias efectivas contienen el componente de polímero A) preferiblemente en una proporción de aproximadamente 0,001 a 50 % en peso, particularmente preferido 0,01 a 30 % en peso, en particular 0,1 a 20 % en peso, referido al peso total del agente.

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

- 50 Preferiblemente las mezclas exhiben un componente de soporte C) que es elegido de entre agua, componentes hidrófilos, componentes hidrófobos y mezclas de ellos.

- 55 Son soportes hidrófilos adecuados C) por ejemplo un alcohol mono, di o polivalente con preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc. Los soportes hidrófobos adecuados C) son elegidos preferiblemente de entre

- 60 i) aceites, grasas, ceras,
 ii) ésteres de ácidos monocarboxílicos C₆-C₃₀ diferentes de iii) con alcoholes mono, di o polivalentes,
 iii) hidrocarburos acíclicos y cíclicos saturados,
 iv) ácidos grasos,
 v) alcoholes grasos,
 65 vi) gases propelentes,

y mezclas de ellos.

Son aceites de silicona C) adecuados por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de ellos. El peso molecular promedio aritmético de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) está preferiblemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol. Los siloxanos cíclicos preferidos exhiben anillos de 4 a 8 miembros. Los siloxanos cíclicos adecuados son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo la denominación ciclometicona.

Los componentes de grasa o bien aceite C) preferidos son elegidos de entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales, como aceite de castor, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendra, aceite de almendra de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, cetina, aceite de espermaceti, blanco de ballena, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos, como laurilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol, oleilalcohol, cetilalcohol; ácidos grasos, como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácidos grasos saturados, no sustituidos y sustituidos diferentes de ellos; ceras, como cera de abejas, cera carnauba, cera candillilla, cetina así como mezclas de los componentes de grasa o bien aceite previamente mencionados.

Los componentes de grasa o bien aceite C) compatibles para cosméticos y agentes farmacéuticos son descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig, Heidelberg, pp. 319 - 355, a lo cual se hace referencia aquí.

Las mezclas acordes con la invención pueden contener como principio activo, por ejemplo como principio activo B) cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como sustancia auxiliar C)), por lo menos un polímero que se diferencia de los copolímeros A) que contienen grupos silicona acordes con la invención. Entre ellos se cuentan de modo muy general polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros.

Son ejemplos de polímeros aniónicos, homo y copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico o sus sales, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, poliuretanos, por ejemplo Luviset PUR® de la compañía BASF, y poliureas. Son polímeros particularmente adecuados los copolímeros de t-butilacrilato, etilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® 100P), copolímeros de etilacrilato y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-tert.-butilacrilamida, etilacrilato, ácido acrílico (Ultrahold® 8, fuerte), copolímeros de vinilacetato, ácido crotonico y dado el caso otros vinilésteres (por ejemplo marcas Luviset®), copolímeros de anhídrido maleico, dado el caso transformados con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo t-butilacrilato con grupos funcionales carboxilo, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófobos, como por ejemplo alquilésteres C₄-C₃₀ del ácido (met)acrílico, alquilvinilésteres C₄-C₃₀, alquilviniléteres C₄-C₃₀ y ácido hialurónico. Son ejemplos de polímeros aniónicos además copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico, como son obtenibles por ejemplo en el mercado bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, por ejemplo bajo la marca registradas Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son el terpolímero vinilpirrolidona/acrilato obtenible bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF) y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio. Además son adecuados los copolímeros de vinilpirrolidona/etilmetacrilato/ácido metacrílico como los distribuye la compañía Stepan bajo las denominaciones Stepanhold-Extra y -R1 y las marcas Carboset® de la compañía BF Goodrich.

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

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

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

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

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

Como ya se explicó, los copolímeros A) son adecuados de manera ventajosa para estabilizar en la fase acuosa principios activos y sustancias efectivas B) insolubles en agua (o bien sólo poco solubles en agua) y de allí hacer posible la producción de formulaciones acuosas de tales principios activos y sustancias efectivas. Ellos son adecuados también para la producción de formulaciones sólidas de estos principios activos y sustancias efectivas, que se transforman en una formulación acuosa, por ejemplo como forma comercial, de administración o forma eficaz. Esto puede ocurrir también justo después la aplicación de la mezcla sólida (por ejemplo en el tracto digestivo de un organismo, etc.).

De allí que en el marco de la presente invención, el "mejoramiento de la solubilidad" alcanzado con los polímeros A) empleados de acuerdo con la invención, es entendido ampliamente. Entre ellos se cuenta por un lado la estabilización de sistemas heterogéneos, en los cuales el principio activo esta presente como fase emulsificada o bien dispersa (fase dispersa) en un medio acuoso como fase continua. Entre ellos se cuenta además la estabilización de etapas de transición hasta soluciones homogéneas, como soluciones coloidales, etc., hasta soluciones disperso-moleculares. Entre ellos se cuenta también un mejoramiento de la solubilidad en el sentido de una disolución, en la cual se transforman las sustancias con mala solubilidad en agua o insolubles en agua, en soluciones acuosas claras opalescentes al máximo. Finalmente se cuenta también la habilidad para la formación de las denominadas "soluciones sólidas".

En el marco de esta invención, una solubilidad baja (mala) significa una solubilidad del principio activo o bien sustancia efectiva en agua inferior a 10 g/l, en particular inferior a 1 g/l y especialmente inferior a 0,1 g/l a 25 °C y 1013 mbar.

Las mezclas acuosas de ingredientes activos de principios activos o bien sustancias efectivas insolubles en agua producidas empleando los copolímeros A) incluyen, aparte de un medio acuoso como fase continua, por lo menos un principio activo o bien sustancia efectiva B) disperso o disuelto en la fase continua, el cual en agua a 25 °C/1013 mbar exhibe una solubilidad inferior a 10 g/l, en particular inferior a 1 g/l y especialmente inferior a 0,1 g/l, así como por lo menos un copolímero A) que contiene grupos silicona.

El principio activo esta presente en la fase continua acuosa en forma dividida extremadamente fina. Esto puede deberse por ejemplo a que el principio activo forma en la fase acuosa agregados con los polímeros A). Estos agregados exhiben por regla general tamaños promedio de partícula inferiores a 1 µm, frecuentemente inferiores a 500 nm, en particular inferiores a 400 nm, especialmente inferiores a 300 nm. Según el tipo de polímero y principio activo o bien sustancia efectiva así como dependiendo de las relaciones de concentración, los agregados pueden ser tan pequeños que ellos ya no están presentes en forma de partículas discretas detectables, sino en forma disuelta. (tamaño de partícula < 10 nm).

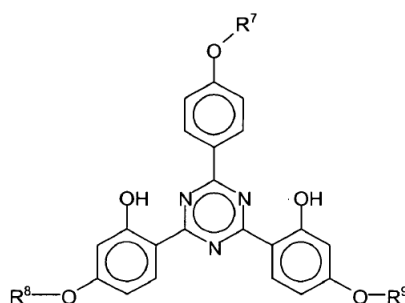
Los tamaños de partícula aquí indicados son el promedio ponderado del tamaño de partícula, como puede ser determinado por medio de dispersión dinámica de la luz. Los métodos para ello son familiares para los expertos, por ejemplo de H. Wiese en D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, p. 40 y siguientes y la literatura allí citada así como H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

De modo ventajoso pueden emplearse los copolímeros A) como agentes para disolver sustancias difícilmente solubles o insolubles en agua, que absorben UV.

En el marco de la presente invención, el concepto de sustancias que absorben UV incluye filtros UV-A, UV-B y/o de banda ancha.

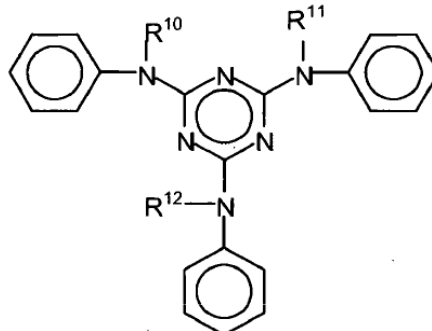
Son sustancias ventajosas de filtros de banda ancha, UV-A o UV-B por ejemplo los representantes de las siguientes clases de compuestos:

Derivados de bis-resorcinilotriazina con la siguiente estructura:

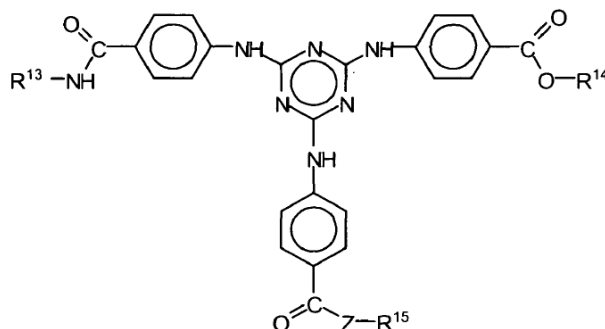


donde R^7 , R^8 y R^9 son elegidos independientemente uno de otro de entre el grupo de los grupos alquilo ramificados y no ramificados con 1 a 10 átomos de carbono o bien representan un átomo individual de hidrógeno. En particular se prefiere la 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)-2-hidroxil]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (INCI: aniso triazina), la cual es obtenible bajo la denominación comercial Tinosorb® S de la CIBA-Chemikalien GmbH.

También otras sustancias de filtro UV, que exhiben la imagen estructural



Son sustancias de filtro UV ventajosas en el sentido de la presente invención, por ejemplo los derivados de s-triazina descritos en la publicación escrita de patente europea EP 570 838 A1, cuya estructura química es reproducida mediante la fórmula genérica

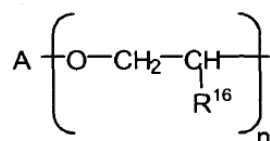


donde

R^{13} representa un radical alquilo C_1 - C_{18} ramificado o no ramificado, representa un radical cicloalquilo C_5 - C_{12} , dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo,

Z representa un átomo de oxígeno un grupo NH,

R^{14} significa un radical alquilo C_1 - C_{18} ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C_5 - C_{12} , dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1 - C_4 , o un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un grupo amonio o un grupo de la fórmula



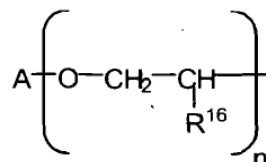
en la cual

A representa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o arilo, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄,

R¹⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

n representa un número entero de 1 a 10,

- 5 R¹⁵ representa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, cuando X representa el grupo NH, y significa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄, o un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un grupo amonio o un grupo de la fórmula



10

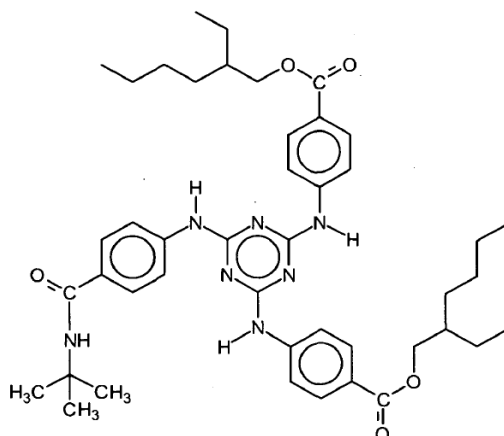
en la cual

A representa un radical alquilo C₁-C₁₈ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅-C₁₂ o arilo, dado el caso sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₄,

R¹⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

- 15 n representa un número de 1 a 10, cuando X representa un átomo de oxígeno.

En el sentido de la presente invención, una sustancia particularmente preferida de filtro UV es además una s-triazina asimétrica sustituida, cuya estructura química es reproducida por la fórmula



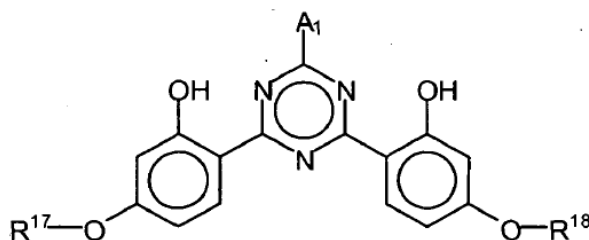
20

la cual es denominada en lo que sigue también como dioctilbutilamidotriazona (INCI: dietilhexilbutamidotriazonas) y es obtenible bajo la denominación comercial UVASORB® HEB de Sigma 3V.

25

En el sentido de la presente invención también es ventajosa una s-triazina simétrica sustituida, el tris(2-etilhexilester) del ácido 4,4',4''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triilotriimino)-tris-benzoico, sinónimo: 2,4,6-tris-[anilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)]-1,3,5-triazina (INCI: etilhexiltriazona), la cual es distribuida por la BASF Aktiengesellschaft bajo la designación UVINUL® T 150.

También en la divulgación escrita de patente europea 775 698 se describen derivados empleados preferiblemente de bis-resorcinilotriazina, cuya estructura química es reproducida por la fórmula genérica



30

donde R¹⁷ y R¹⁸ representan entre otros alquilo C₃-C₁₈ o alqueno C₂-C₁₈ y A₁ representa un radical aromático.

35

Además son ventajosas en el sentido de la presente invención la sal de sodio de la 2,4-bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hidroxipropilo]-2-hidroxifenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(3-(2-propilo)-2-hidroxipropilo)-2-hidroxifenil]-6-(4-

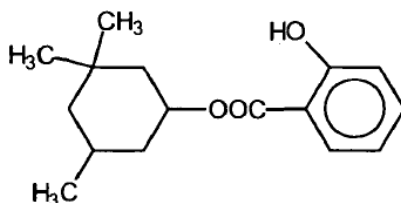
metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-metoxietilcarboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxipropiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-etilcarboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(1-metilpirrol-2-il)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-tris(trimetilosiloxisililpropiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis-[[4-(2"-metilpropeniloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina y la 2,4-bis-[[4-(1',1',1',3',5',5'-heptametilosiloxi-2"-metilpropiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

Son sustancias ventajosas solubles en aceite de filtro UV-B y/o de banda ancha por ejemplo:

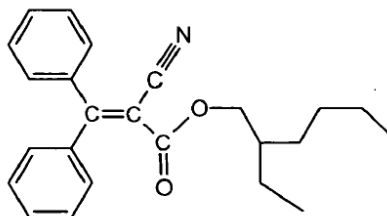
derivados de 3-bencilidenoalcanfor, preferiblemente 3-(4-metilbenciliden)alcanfor, 3-bencilidenalcanfor; derivados de ácido 4-aminobenzoico, preferiblemente (2-etilhexil)éster del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, amiléster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico, derivados de la benzofenona, preferiblemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (obtenible bajo la denominación comercial Uvinul® M40 de la compañía BASF) 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (obtenible bajo la denominación comercial Uvinul® D 50 de la compañía BASF).

En el sentido de la presente invención son sustancias filtro UV líquidas a temperatura ambiente, particularmente ventajosas, homometilsalicilato, 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etilhexil-2-hidroxibenzoato y ésteres del ácido cinámico, preferiblemente (2-etilhexil)éster del ácido 4-metoxicinámico e isopentilester del ácido 4-metoxicinámico.

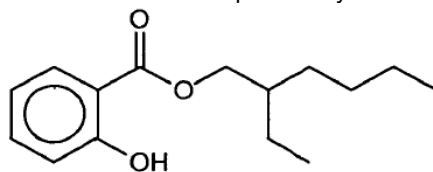
Homometilsalicilato (INCI: Homosalate) se distingue por la siguiente estructura:



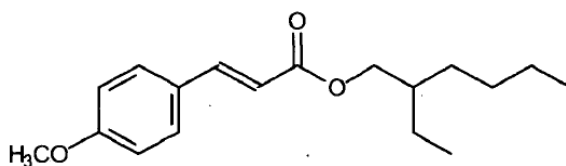
2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato (INCI: Octocrilene) es obtenible de la BASF bajo la denominación Uvinul® N 539T y se distingue por la siguiente estructura:



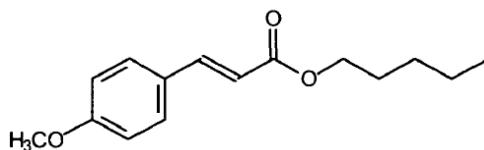
2-etilhexil-2-hidroxibenzoato (2-etilhexilsalicilato, octilsalicilato, INCI: Etilhexil Salicilato) es obtenible por ejemplo de Haarmann & Reimer bajo la denominación comercial Neo Heliopan® OS y se distingue por la siguiente estructura:



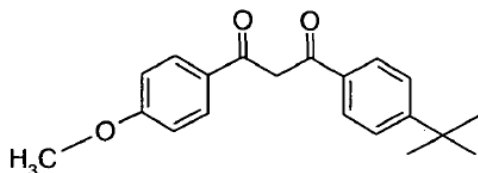
(2-etilhexil)éster del ácido 4-metoxicinámico (2-etilhexil-4-metoxicinamato, INCI: etilhexil metoxicinamato) es obtenible por ejemplo de la compañía BASF bajo la denominación comercial Uvinul® MC 80 y se distingue por la siguiente estructura:



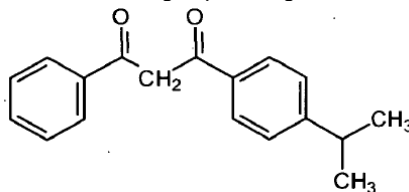
isopentiléster del ácido 4-metoxicinámico (isopentil-4-metoxicinamato, INCI: isoamil p-metoxicinamato) es obtenible por ejemplo de Haarmann & Reimer bajo la denominación comercial Neo Heliopan® E 1000 y se distingue por la siguiente estructura:



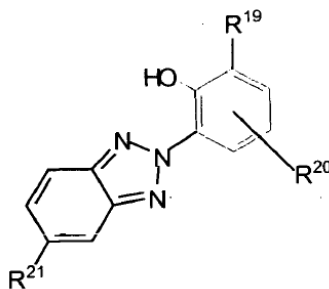
En el sentido de la presente invención, un derivado ventajoso de dibenzoylmetano es en particular el 4-(tert.-butil)-4'-metoxidibenzoylmetano (CAS-Nr. 70356-09-1), el cual es vendido por BASF bajo la marca Uvinul® BMBM y por Merck bajo la denominación comercial Eusolex® 9020. Se distingue por la siguiente estructura:



Otro derivado ventajoso del dibenzoylmetano es el 4-isopropil-dibenzoylmetano (CAS-Nr. 63250-25-9), el cual es vendido bajo el nombre Eusolex® 8020. El Eusolex 8020 se distingue por la siguiente estructura:



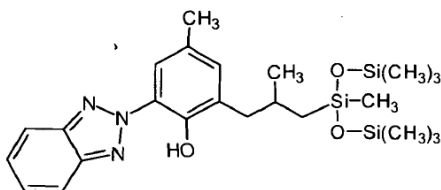
Los benzotriazoles se distinguen por la siguiente estructura:



donde

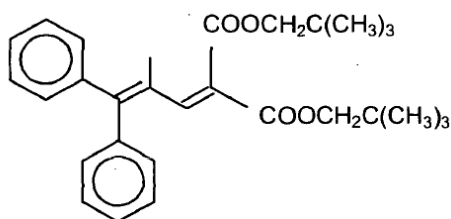
R^{19} y R^{20} son independientemente uno de otro radicales alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos (por ejemplo sustituidos con un radical fenilo) o no sustituidos con 1 a 18 átomos de carbono.

En el sentido de la presente invención un benzotriazol ventajoso es además el 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilosilil)oxi]disiloxanil]-propil]-fenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) con la denominación INCI Drometrizole trisiloxano, el cual es vendido por la compañía Chimex bajo la marca Mexoryl® XL y se caracteriza por la siguiente fórmula química estructural:

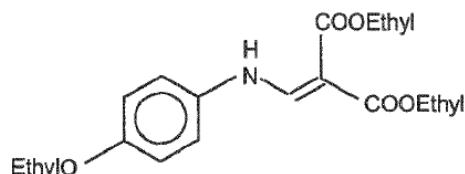


En el sentido de la presente invención otros benzotriazoles ventajosos son [2,4'-dihidroxi-3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2'-n-octoxi-5'-benzoyl]difenilmetano, 2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)fenol], 2,2'-metilen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], 2-(2'-hidroxi-5'-octilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-amilfenil)benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol.

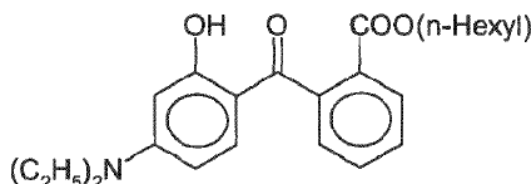
Otro filtro UV ventajoso en el sentido de la presente invención es el compuesto de difenilbutadieno descrito en EP-A-0 916 335 la siguiente fórmula.



Otro filtro UV-A ventajoso en el sentido de la presente invención es el dietiléster del ácido 2-(4-etoxi-anilino)metileno)-propandicarboxílico descrito en EP-A-0 895 776 de la siguiente fórmula.



Así mismo es ventajosa en el sentido de la presente invención una hidroxibenzofenona amino-sustituida de la siguiente fórmula:



la cual es distribuida por la BASF Aktiengesellschaft como filtro UV-A bajo la identificación UVINUL® A Plus.

Los copolimerizados A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados asimismo para el uso en la modificación de las propiedades reológicas así como para ayudar en la disolución en preparaciones farmacéuticas de todo tipo.

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

A) por lo menos copolímero que contiene grupos silicona, como se definió previamente,

B) por lo menos un principio activo o farmacéuticamente aceptable y

C) dado el caso por lo menos otro principio activo o sustancia auxiliar farmacéuticamente aceptable diferente de B).

En una operación especial los agentes farmacéuticos contienen por lo menos un principio activo B) farmacéuticamente aceptable, el cual exhibe una solubilidad en agua a 25 °C y 1013 mbar inferior a 10 g/l. Entre ellos sirven como agentes para ayudar a la solubilidad del/los principio(s) activo(s) difícilmente solubles, los copolímeros A). La base de formulación de los agentes farmacéuticamente aceptables acordes con la invención contiene preferiblemente sustancias auxiliares farmacéuticamente aceptables. Son farmacéuticamente aceptables las sustancias auxiliares que pueden emplearse en el campo de la farmacia, la tecnología de los alimentos y ámbitos contiguos conocidos, en particular las sustancias auxiliares listadas en libros de medicina respectivos (por ejemplo DAB, F. Eur., BP, NF), cuyas propiedades no obstaculizan una aplicación fisiológica.

Son sustancias auxiliares adecuadas: lubricantes, humectantes, agentes emulsificantes que ayudan a la suspensión, agentes conservantes, antioxidantes, agentes antiirritantes, formadores de quelatos, estabilizantes de emulsión, formadores de película, formadores de gel, agentes para enmascarar el olor, resinas, hidrocoloides, solventes, promotores de disolución, agentes neutralizantes, aceleradores de permeación, pigmentos, compuestos de amonio cuaternario, agentes re- engrasantes y sobre- engrasantes, bases para pomadas, cremas y aceites, derivados de silicona, estabilizantes, esterilizantes, agentes propelentes, agentes de secado, agentes enturbiantes, agentes espesantes, ceras, plástificantes, aceites minerales. Una modificación respecto a esto se basa en el conocimiento humano especializado, como se representa por ejemplo en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik y angrenzende Gebiete, 4ª edición, editorial Auilendorf: ECV-Editio-Kantor, 1996.

Para la producción de los agentes farmacéuticos acordes con la invención pueden mezclarse o diluirse los principios activos con una sustancia auxiliar adecuada (excipiente). Los excipientes pueden ser materiales sólidos, semisólidos o líquidos, los cuales pueden servir como vehículo, soporte o medio para el principio activo. La mezcla de otras sustancias auxiliares ocurre dado el caso de la manera conocida por los expertos. En ello, en particular son soluciones acuosas o bien solubilizados para la aplicación oral o parenteral. Además los copolímeros que van a ser empleados de acuerdo con la

invención son adecuados también para el empleo en forma de administración como tabletas, cápsulas, polvos, soluciones. Con ello pueden suministrarse con una elevada biodisponibilidad los productos farmacéuticos difícilmente solubles. Para la aplicación parenteral pueden emplearse aparte de solubilizados también emulsiones, por ejemplo emulsiones grasas. También para este propósito son adecuados los copolímeros A) acordes con la invención, para procesar un producto farmacéutico difícilmente soluble.

Pueden obtenerse formulaciones farmacéuticas de los tipos arriba mencionados mediante procesamiento de los copolímeros A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención, con principios activos farmacéuticos según métodos corrientes y empleando principios activos conocidos y nuevos.

La aplicación acorde con la invención puede contener adicionalmente sustancias auxiliares farmacéuticas y/o agentes diluyentes. Como sustancias auxiliares se listan en particular co-solventes, estabilizantes, agentes conservantes.

Los principios activos farmacéuticos empleados son sustancias solubles o insolubles o bien poco solubles en agua. Según DAB 9 (libro alemán de productos medicinales) la clasificación de la solubilidad de principios activos farmacéuticos ocurre como sigue: poco soluble (soluble en 30 a 100 partes de solvente); difícilmente soluble (soluble en 100 a 1000 partes de solvente); prácticamente insoluble (soluble en más de 10000 partes de solvente). En ello, los principios activos pueden venir de todo ámbito de indicación.

Son particularmente preferidos los agentes farmacéuticos arriba mencionados que son aplicables por vía parenteral.

El contenido de copolímero A) en los agentes farmacéuticos esta, dependiendo del principio activo, en el rango de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso, particularmente preferido 1 a 30 % en peso, referido al peso total del agente.

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

Otro aspecto de la presente invención se refiere al empleo de copolímeros A) que contienen grupos silicona, como agentes de solubilidad en sistemas disperso-moleculares. Las dispersiones sólidas, por consiguiente fases homogéneas finamente dispersas de dos o varias sustancias sólidas así como su caso particular de las denominadas "soluciones sólidas" (sistemas disperso-moleculares), así como su empleo en la tecnología farmacéuticas son conocidos en general (ver Chiou y Riegelmann, J. Farm. Sci., 1971, 60, 1281 - 1300). Además, la presente invención se refiere también a soluciones sólidas que contienen al menos un copolímero A) que va a ser empleado de acuerdo con la invención.

La producción de soluciones sólidas puede ocurrir con ayuda de métodos en fundido o según el método de disolución.

Como sustancias auxiliares poliméricas, es decir agente de solubilidad para la producción de tales dispersiones sólidas o bien soluciones sólidas, son adecuados los copolímeros acordes con la invención.

Según el método en fundido, pueden pesarse y mezclarse por ejemplo un principio activo B) y el copolímero A) en la relación deseada, por ejemplo en partes iguales. Para la mezcla es adecuado por ejemplo un mezclador de caída libre. A continuación la mezcla puede ser extrudida por ejemplo en un extrusor de doble huso. El diámetro de la cuerda de producto frío así obtenida, que consiste en una solución sólida del principio activo elegido en el copolímero elegido que va a ser empleado de acuerdo con la invención, depende del diámetro de la perforación del disco con huecos del extrusor. Mediante el corte de la cuerda fría de producto con ayuda de una cuchilla rotativa pueden obtenerse partículas cilíndricas cuya altura depende de la separación entre el disco con huecos y la cuchilla. El diámetro promedio de las partículas cilíndricas está por regla general en aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000 μm , la altura es por regla general de aproximadamente 2000 a aproximadamente 5000 μm . Los extrudidos grandes pueden ser desmenuzados en una etapa subsiguiente.

De modo alternativo puede producirse una solución sólida también en el método de disolución. Para esto comúnmente se disuelven el principio activo B) y el copolímero A) en un solvente adecuado. A continuación se vierte la solución comúnmente en una forma adecuada y se elimina el solvente, por ejemplo mediante secado. Se eligen ventajosamente las condiciones de secado dependiendo de las propiedades del principio activo (por ejemplo termolabilidad) y del solvente (por ejemplo punto de ebullición).

Considerando el comportamiento del material pueden desmenuzarse los aglomerados o bien el extrudido formados, por ejemplo con un molino adecuado (por ejemplo molino de pernos). Se desmenuza la solución sólida de manera ventajosa hasta un tamaño promedio de partícula inferior a 2000 µm, preferiblemente inferior a aproximadamente 1000 µm y de modo particular preferiblemente inferior a aproximadamente 500 µm.

Ahora puede procesarse el material a granel formado con sustancias auxiliares adecuadas, hasta dar una mezcla para tabletas o un relleno para cápsulas. Se conduce la formación de tabletas ventajosamente de manera que se obtienen tabletas con una dureza superior a aproximadamente 35 N, preferiblemente superior a aproximadamente 60 N, particularmente preferido de aproximadamente 80 a aproximadamente 100 N.

En caso de ser necesario, las formulaciones así obtenibles pueden ser cubiertas como formulaciones corrientes con materiales de cobertura adecuados para alcanzar la resistencia a los jugos gástricos, retardamiento, enmascaramiento del sabor, etc.

Aparte de la aplicación en la farmacia, los copolímeros A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención son adecuados también en el campo de los alimentos para la modificación de las propiedades reológicas y/o como agentes de solubilidad para aditivos, nutrientes o sustancias auxiliares difícilmente solubles o insolubles en agua, como por ejemplo vitaminas liposolubles o carotenoides. Como ejemplos se mencionan bebidas claras coloreadas con carotenoides. De allí que son objetivo de la invención las preparaciones industriales de alimentos que contienen al menos uno de los copolímeros A) que van a ser empleados de acuerdo con la invención. En el marco de la presente invención se entiende por preparaciones de alimentos también suplementos nutricionales como por ejemplo en preparaciones que contienen colorantes para alimentos y alimentos dietéticos. Además los copolímeros A) mencionados son adecuados también para la modificación de las propiedades reológicas y/o como agentes de solubilidad para aditivos para el forraje en la alimentación animal.

Además, los copolímeros A) que contienen grupos silicona son adecuados para la producción de preparaciones acuosas de suplementos nutricionales como vitaminas insolubles en agua y provitaminas como vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol como acetato de tocoferol y vitamina K.

Son ejemplos de sustancias efectivas, que pueden ser formuladas como mezclas acuosas de principios activos acordes con la invención, colorantes: por ejemplo los colorantes descritos en DE-A 102 45 209 así como los compuestos denominados según el Colour-Index como colorantes dispersos y como colorantes en solvente, que se denominan también como colorantes en dispersión. Por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 10, pp. 155-165 (ver también vol. 7, p. 585 y siguientes- Anthrachinonfarbstoffe; vol. 8, p. 244 y siguientes - Azofarbstoffe; vol. 9, p. 313 y siguientes- Chinofthalonfarbstoffe) se encuentra una compilación de colorantes adecuados en dispersión. De estas posiciones de literatura y los compuestos allí mencionados se hacen aquí con ello referencia expresa. Los colorantes en dispersión y colorantes en solvente adecuados de acuerdo con la invención incluyen diferentes categorías de colorantes con diferentes cromóforos, por ejemplo colorantes de antraquinona, colorantes monoazo y disazo, quinofthalonas, colorantes metin y azametin, colorantes naftalimida, colorantes naftoquinona y colorantes nitro. Son ejemplos de colorantes adecuados en dispersión los colorantes en dispersión de la siguiente lista del Colour-Index: C. I. amarillo disperso 1 - 228, C. I. naranja disperso 1 - 148, C. I. rojo disperso 1 - 349, C. I. violeta disperso 1 - 97, C. I. azul disperso 1 - 349, C. I. verde disperso 1 - 9, C. I. marrón disperso 1 - 21, C. I. negro disperso 1 - 36. Son ejemplos de colorantes en solvente adecuados de acuerdo con la invención los compuestos de la siguiente lista de Colour-Index: C. I. amarillo solvente 2 - 191, C. I. naranja solvente 1 - 113, C. I. rojo solvente 1 - 248, C. I. violeta solvente 2 - 61, C. I. azul solvente 2 - 143, C. I. verde solvente 1 - 35, C. I. marrón solvente 1 - 63, C. I. negro solvente 3 - 50. Son colorantes adecuados de acuerdo con la invención además los derivados del naftaleno, del antraceno, del perleno, del terleno, del cuarterleno, así como colorantes dicetopirrolopirrol, colorantes de perinona, colorantes de cumarina, colorantes de isoindolina e isoindolinona, colorantes de porfirina, colorantes de ftalocianina y naftalocianina.

Además de los componentes mencionados, las mezclas de principios activos y sustancias efectivas acordes con la invención pueden contener también sustancias superficialmente activas y otros aditivos convencionales. Entre las sustancias superficialmente activas se cuentan surfactantes, agentes dispersantes y humectantes. Entre los otros aditivos se cuentan en particular agentes espesantes, antiespumantes, agentes conservantes, anticongelantes, agentes estabilizantes, etc.

En principio son útiles los surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, donde se incluyen surfactantes poliméricos así como surfactantes con heteroátomos en el grupo hidrófobo.

A los surfactantes aniónicos pertenecen por ejemplo carboxilatos, en particular sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos grasos, por ejemplo estearato de potasio, que son denominadas comúnmente como jabones; acilglutamatos; sarcosinatos, por ejemplo laurilosarcosinato de sodio; tauratos; metilcelulosas; alquifosfatos, en particular alquilésteres de ácidos mono y difosfóricos; sulfatos, en particular sulfatos de alquilo y sulfatos de alquiléter; sulfonatos, otros sulfonatos de alquilo y alquilarilo, en particular sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos arilsulfónicos así como ácidos arilsulfónicos sustituidos con alquilo, ácidos alquilbencenosulfónicos, como por ejemplo ácido lignino y fenolsulfónico, ácidos naftaleno y dibutilnaftalenosulfónicos, o dodecibencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, alquilmetilestersulfonatos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados del mismo con formaldehído, productos de condensación de ácido naftalenosulfónico, ácidos fenol y/o fenolsulfónico con formaldehído o con formaldehído y urea, sulfonatos de ésteres de ácido mono o dialquilsuccínico; así como hidrolizados de proteína de huevo y licor gastado de lignina-sulfito. Los ácidos sulfónicos previamente mencionados son empleados ventajosamente en forma de su sal neutra o dado el caso básica.

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

A los surfactantes no iónicos pertenecen por ejemplo:

- Polioxietilénesteres de alcoholes grasos, por ejemplo polioxietiléneteracetato de laurilalcohol,
- alquil-polioxietilen- y -polioxipropilénesteres, por ejemplo de iso-tridecinalcohol y polioxietilénesteres de alcoholes grasos,
- alquilarilalcohol-polioxietilénesteres, por ejemplo octilfenol-polioxietilénéter,
- grasas y/o aceites animales y/o vegetales alcoxilados, por ejemplo etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de grasa de sebo,
- ésteres de glicerina, como por ejemplo monoestearato de glicerina,
- alcoxilatos de alcohol graso y oxoalcoholalcoxilatos, en particular del tipo $RO-(R^{18}O)_r(R^{19}O)_sR^{20}$ con R^{18} y R^{19} independientemente uno de otro = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 y $R^{20} = H$, o alquilo C_1-C_{12} , $R =$ alquilo C_3-C_{30} o alquenilo C_6-C_{30} , r y s son independientemente uno de otro 0 a 50, donde los dos no pueden representar ambos 0, como iso-tridecinalcohol y oleilalcoholpolioxietilénéter,
- Alquilfenolalcoxilatos, como por ejemplo iso-octil, octil o nonilfenol etoxilados, tributilfenolpolioxietilénéter,
- alcoxilatos de aminas graso, alcoxilatos de amidas grasas y dietanolamidas grasas, en particular sus etoxilatos,
- surfactantes de azúcar, ésteres de sorbitano, como por ejemplo ésteres de sorbitan-ácidos grasos (sorbitanmonooleato, sorbitantristearato), ésteres de polioxietilensorbitan-ácido graso, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas,
- alquilmetilsulfóxidos,
- alquildimetilfosfinóxidos, como por ejemplo tetradecildimetilfosfinóxido.

A los surfactantes anfóteros pertenecen por ejemplo sulfobetaínas, carboxibetaínas y alquildimetilaminóxidos, por ejemplo tetradecildimetilaminóxido.

Otros surfactantes que deberían ser mencionados aquí como ejemplo son perfluorosurfactantes, surfactantes de silicona, fosfolípidos, como por ejemplo lecitina o lecitina modificada químicamente, surfactantes de aminoácidos, por ejemplo N-laurilglutamato.

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

En una forma de operar, las mezclas acuosas de principios activos acordes con la invención contienen no más de 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso y en particular no más de 3 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso 0,1 a 3 % en peso de sustancias superficialmente activas convencionales, referido en cada caso a la cantidad total de principio activo y mezcla de polímeros. Las sustancias superficialmente activas convencionales suman entonces preferiblemente no más de 5 % en peso y en particular no más de 3 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso o 0,1 a 3 % en peso, referida al peso total de la mezcla.

Sin embargo, dependiendo de la aplicación puede ser ventajoso cuando las mezclas de principios activos acordes con la invención son formuladas con sustancias superficialmente activas. Entonces la proporción de sustancias superficialmente activas convencionales está frecuentemente en el rango de 0,5 a 30 % en peso, en particular en el rango de 1 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de principio activo y mezcla de polímero, o bien en el rango de 0,2 a 20 % en peso y en particular en el rango de 0,5 a 15 % en peso, referida al peso total de la mezcla formulada.

También cuando es una ventaja de las mezclas acordes con la invención su bajo contenido de sustancias orgánicas volátiles, puede desearse para algunas aplicaciones emplear las mezclas acordes con la invención con solventes orgánicos, grasas y aceites, preferiblemente aquellos solventes o aceites y grasas que son amigables con el medio ambiente o biocompatibles, por ejemplo los solventes miscibles en agua previamente mencionados o solventes, aceites o grasas que no son o son sólo de manera muy limitada miscibles en agua, por ejemplo:

- aceites de parafina, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xiloles, Solvesso 100, 150 o 200, y similares,
- fenoles y alquilfenoles, por ejemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.

- cetonas con más de 4 átomos de C como ciclohexanona, isoforona, isoferona, acetofenona, acetonaftona,
 - alcoholes con más de 4 átomos de C como lanolinalcohol acetilado, cetilalcohol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isooctadecanol, isopropilalcohol, oleilalcohol, bencilalcohol,
 - ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo dialquilésteres de ácido adípico, como bis(2-etilhexil)éster de ácido adípico,
 5 dialquilésteres de ácido ftálico como bis(2-etilhexil)éster de ácido ftálico, alquilésteres de ácido acético (grupos alquilo ramificados) como acetato de etilo y etiléster de ácido acetoacético, estearatos como butilestearato, monoestearato de glicerina, citratos como acetiltributylcitrato, además cetiloctanoato, metiloleato, metil-p-hidroxibenzoato, metiltetradecanoato, propil-p-hidroxibenzoato, metilbenzoato, ésteres del ácido láctico como isopropilactato, butilactato y 2-etilhexilactato,
 10 - aceites vegetales como aceite de palma, aceite de colza, aceite de ricino y derivados de ellos como por ejemplo aceite oxidado de coco, aceite de hígado de bacalao, aceite de germen de maíz, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de sésamo, aceite de toronja, aceite de albahaca, aceite de albaricoque, aceite de jengibre, aceite de geranios, aceite de naranja, aceite de romero, aceite de macadamia, aceite de cebolla, aceite de mandarina, aceite de pino, aceite de girasol,
 - aceites vegetales hidrogenados como aceite hidrogenado de palma, aceite hidrogenado de colza, aceite hidrogenado de soja,
 15 - aceites animales como aceite de grasa de cerdo, aceite de pescado,
 - dialquilamidas de ácidos grasos de cadena media a la larga, por ejemplo Halicomide, así como
 - ésteres de aceites vegetales como metiléster de aceite de colza.

20 Los copolímeros A) pueden ser empleados juntos con espesantes convencionales.

Los espesantes adecuados son compuestos que otorgan a la formulación un comportamiento de fluidez pseudoplástico, es decir elevada viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí se mencionan por ejemplo polisacáridos o bien minerales orgánicos en capas como goma Xanthan® (Kelzan® de la compañía Kelco), Rhodopol® 23
 25 (Rhône Poulenc) o Veegum® (compañía R. T. Vanderbilt) o Attaclay® (compañía Engelhardt), donde se emplea preferiblemente goma Xanthan®.

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

Pueden añadirse bactericidas para la estabilización de las mezclas acordes con la invención contra el ataque de microorganismos. Por ejemplo son bactericidas adecuados Proxel® de la compañía ICI o Acticide® RS de la compañía Thor
 35 Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas.

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

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

En una forma particularmente preferida de operar, se emplean los copolímeros acordes con la invención como componentes en un agente cosmético. En ello, como se describió anteriormente, ellos pueden servir para la modificación de las propiedades reológicas de un agente cosmético a base de un medio acuoso. Además ellos pueden servir como agente de solubilidad para agentes cosméticos que contienen por lo menos un agente cosmético o sustancia efectiva cosme-
 50 ticamente aceptable que exhibe una solubilidad en agua a 25 °C y 1013 mbar inferior a 10 g/l. Independientemente de ello, los copolímeros A) acordes con la invención disponen también de buenas propiedades de formación de película y pueden ser empleados como tales también como principios activos cosméticos.

Otro objetivo de la invención es un agente cosmético o farmacéutico que contiene
 α) por lo menos un copolímero A) que contiene grupos silicona, como se definió anteriormente, y
 β) por lo menos un soporte cosmético o farmacéuticamente aceptable.

60 Preferiblemente se elige el componente β) de entre

- i) agua,
- ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferiblemente alcanos C_2-C_4 , en particular etanol,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos C_6-C_{30} diferentes de iii) con alcoholes mono, di o trivalentes,
- 65 v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos,

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

- 5 Los componentes β) hidrófilos e hidrófobos adecuados son los mencionados anteriormente.
- 10 Componentes grasos u oleosos β) cosméticamente compatibles especialmente adecuados se describen en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig, Heidelberg, pp. 319 – 355, del cual se hace aquí referencia.
- 15 Los soportes β) hidrófilos preferidos son elegidos de entre agua, alcoholes 1, 2 o polivalentes con preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, iso-propanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.
- 20 Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden ser agentes cosméticos para la piel, cosméticos para el cabello, dermatológicos, higiénicos o farmacéuticos. Debido a sus propiedades para formación de película y espesantes, los copolímeros A) previamente descritos son adecuados en particular como aditivos para cosméticos del cabello y la piel. Ellos son adecuados especialmente para formulaciones de geles.
- 25 Preferiblemente los agentes acordes con la invención están presentes en forma de un gel, espuma, atomizado, una pomada, cremas, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse pueden emplearse también liposomas o microesferas.
- 30 Los agentes cosméticos activos acordes con la invención pueden contener adicionalmente principios activos y/o sustancias efectivas así como sustancias auxiliares cosméticas y/o dermatológicas. Son adecuados en principio los principios activos y/o sustancias efectivas B) así como sustancias auxiliares C) previamente mencionados. En una forma especial de operar, los agentes cosméticos acordes con la invención contienen por lo menos un principio activo o sustancia efectiva insoluble en agua o sólo poco soluble en agua.
- 35 Preferiblemente los agentes cosméticos acordes con la invención contienen por lo menos un copolímero A), como se definió previamente, por lo menos un soporte β) como se definió previamente y por lo menos un componente diferente de ellos, el cual es elegido preferiblemente de entre principios activos cosméticos, emulsificantes, surfactantes, agentes conservantes, aceites esenciales, espesantes adicionales, polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello y la piel, polímeros injertos, polímeros que contienen silicona solubles en agua o que pueden ser dispersados en agua, agentes protectores contra la luz, agentes blanqueadores, formadores de gel, agentes para el cuidado, agentes para dar tono, agentes bronceadores, colorantes, pigmentos, aportadores de consistencia, agentes humectantes, re-engrasantes, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y plastificantes.
- 40 Adicionalmente a los copolímeros A) son agentes espesantes convencionales adecuados en tales formulaciones los ácidos poliácridílicos entrelazados y sus derivados, polisacáridos y sus derivados, como goma xantan, agar-agar, alginatos o tilosas, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa o hidroxicarboximetilcelulosa, alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, polivinilalcohol y polivinilpirrolidona.
- 45 Son principios activos cosméticos y/o dermatológicos adecuados por ejemplo agentes para pigmentar la piel y el cabello, agentes bronceadores, agentes blanqueadores, sustancias para endurecer la queratina, principios activos antimicrobianos, sustancias que filtran la luz, principios activos repelentes, sustancias con efecto hiperemisor, sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico, principios activos anti-escama, antiflogísticos, sustancias con efecto queratinizante, principios activos con efecto antioxidante o bien como captore de radicales, sustancias humectantes o que mantienen la humedad de la piel, principios activos re-engrasantes, principios activos desodorantes, principios activos sebotáticos, extractos vegetales, principios activos antieritematosos o antialérgicos y mezclas de ellos.
- 50 Principios activos artificiales bronceadores de la piel que son adecuados para broncear la piel sin radiación natural o artificial con luz UV, son por ejemplo dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscara de nuez. Las sustancias adecuadas para endurecer la queratina son por regla general principios activos, como se emplean también en antitranspirantes, como por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxiclورو de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se emplean principios activos antimicrobianos para destruir los microorganismos o bien inhibir su crecimiento y con ello sirven tanto como agentes conservantes como también como sustancias con efecto desodorante, lo cual reduce la aparición o la intensidad del olor corporal. Entre ellos se cuentan por ejemplo agentes conservantes comunes, conocidos por los expertos, como ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Tales sustancias con acción desodorante son por ejemplo ricinoleato de zinc, triclosan, alquilamida de ácido undecénico, trietiléster de ácido cítrico, clorhexidina, etc. Son sustancias adecuadas con principio activo de protección contra la luz las que absorben la radiación UV en el rango UV-B- y/o UV-A. Son filtros UV adecuados los previamente mencionados. Además son adecuados los ésteres del ácido p-aminobenzoico, ésteres del ácido cinámico, benzofenonas, derivados del alcanfor así como pigmentos que detienen la radiación UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de zinc. Los principios activos repelentes adecuados son compuestos que están en la capacidad de alejar o dispersar de los seres humanos

- determinados animales, en particular insectos. A ellos pertenecen por ejemplo 2-etil-1,3-hexandiol, n,n-dietil-m-toluamida, etc. Son sustancias con acción hiperemisora adecuada las que promueven la circulación sanguínea en la piel, por ejemplo aceites etéricos, como pino carrasco, lavanda, romero, enebrinas, extracto de castaño de Indias, hojas de abedul, hojas de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Son sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico adecuadas por ejemplo ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Son principios activos antiescama adecuados por ejemplo azufre, monooleato de azufre polietilenglicolsorbitan, polietoxilato de azufre ricinol, zincpirition, aluminopirition, etc. Son antiflogísticos adecuados que contrarrestan la irritación de la piel por ejemplo alantoína, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.
- 10 Los agentes cosméticos acordes con la invención pueden contener como principio activo cosmético y/o farmacéutico (como también dado el caso como sustancia auxiliar) por lo menos un polímero cosmética o farmacéuticamente aceptable, el cual se diferencia de los copolímeros A) acordes con la invención. Entre ellos se cuentan muy generalmente polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y neutros. A los polímeros arriba mencionados se hace aquí completa referencia.
- 15 Según una forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son un agente limpiador de la piel.
- Son agentes limpiadores de la piel preferidos los jabones de consistencia líquida a gelatinosa, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, jabones protectores de la piel, jabones abrasivos y detergentes sintéticos jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas para lavado, preparados líquidos para el baño, ducha y lavado, como lociones de baño, baños para ducha y baños en gel, baños espumosos, baños de aceite y preparados de burbujas, espumas, lociones y cremas para afeitar.
- 20 Según una forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son agentes cosméticos para el cuidado y la protección de la piel, agentes para el cuidado de las uñas o preparaciones para la cosmética decorativa.
- 25 Son agentes cosméticos para la piel adecuados lociones faciales, mascarillas faciales, desodorantes y otras lociones cosméticas. Los agentes para el empleo en la cosmética decorativa incluyen por ejemplo lápices correctores, colorantes para teatro, máscaras y sombras para ojos, lápices labiales, lápices delineadores, lápices para ojos, rubores, polvos y lápices para las cejas.
- 30 Además los copolímeros A) pueden ser empleados en cintas para la nariz para la limpieza de poros, en agentes antiacné, repelentes, agentes para la afeitada, agentes depiladores, agentes para la el cuidado íntimo, agentes para el cuidado de los pies así como en el cuidado de los bebés.
- 35 Los agentes para el cuidado de la piel acordes con la invención son en particular cremas para la piel agua en aceite o aceite en agua, cremas para el día y la noche, cremas para los ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas humectantes, cremas blanqueadoras, cremas con vitaminas, lociones para la piel, lociones para el cuidado y lociones humectantes.
- 40 Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos a base de los copolímeros A) previamente descritos muestran efectos ventajosos. Los polímeros pueden contribuir entre otros a mantener la humedad y acondicionar la piel y para mejorar la sensación de la piel. Mediante adición de los polímeros acordes con la invención puede alcanzarse en determinadas formulaciones un mejoramiento sustancial de la tolerancia de la piel.
- 45 Los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos contienen preferiblemente por lo menos un copolímero A) en una proporción de aproximadamente 0,001 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 20 % en peso, muy particularmente preferido 0,1 a 12 % en peso, referido al peso total del agente.
- 50 De modo particular, los agentes protectores contra la luz a base del copolímero A) poseen la propiedad de elevar el tiempo de residencia de los ingredientes que absorben UV en comparación de los agentes auxiliares corrientes como polivinilpirrolidona.
- 55 Dependiendo del ámbito de aplicación, los agentes acordes con la invención pueden ser aplicados en una forma adecuada para el cuidado de la piel, como por ejemplo como crema, espuma, gel, lápiz, aireado, leche, atomizado (atomizado por bomba o atomizado que contiene gas propelente) o loción.
- 60 Las preparaciones cosméticas para la piel pueden contener, aparte del copolímero A) y soportes adecuados aún otros principios activos y sustancias auxiliares comunes en la cosmética de la piel, como se describió previamente. Entre ellos se cuentan preferiblemente emulsificantes, agentes conservantes, aceites esenciales, principios activos cosméticos como fitantriol, vitaminas A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, agentes protectores contra la luz, agentes blanqueadores, agentes bronceadores, colágeno, hidrolizados de proteína de huevo, estabilizantes, reguladores del valor de pH, colorantes, sales, espesantes, formadores de gel, aportadores de consistencia, silicona, agentes humectantes, re-engrasantes y otros aditivos comunes.

Son componentes de grasa y aceite preferidos de los agentes cosméticos para la piel y dermatológicos los aceites minerales y sintéticos previamente mencionados, como por ejemplo parafina, aceites de silicona e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites animales y vegetales, como por ejemplo aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos C₆-C₃₀, ésteres de ceras, como por ejemplo aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y acetilada así como mezclas de ellos.

En caso de que se debieran ajustar propiedades especiales, pueden mezclarse los polímeros acordes con la invención también con polímeros corrientes, como se describió previamente.

Para el ajuste de determinadas propiedades como por ejemplo mejoramiento de la sensación al tacto, el comportamiento de extensión, la resistencia al agua y/o la unión de principios activos y sustancias auxiliares, como pigmentos, las preparaciones cosméticas para la piel y dermatológicas pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son por ejemplo compuestos adecuados de silicona los polialquilosiloxanos, poliarilosiloxanos, poliarilalquilosiloxanos, polietersiloxanos o resinas de silicona.

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

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

La producción de emulsiones ocurre según métodos conocidos. Por regla general, las emulsiones contienen, aparte de por lo menos un copolímero A), componentes comunes como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, y en particular triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y derivados de ellos, aceites o ceras naturales o sintéticos, y emulsificantes en presencia de agua. La elección de la adición específica para el tipo de emulsión y la producción de emulsiones adecuadas son descritas por ejemplo en Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, editorial Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2ª edición, 1989, tercera parte, a la cual se hace aquí expresa referencia.

Una emulsión adecuada, por ejemplo para una crema para la piel, etc., contiene en general una fase acuosa, que está emulsificada en una fase de aceite o grasa por medio de un sistema emulsificante adecuado. Para el suministro de la fase acuosa puede emplearse un copolímero A).

Los componentes grasos preferidos que pueden estar presentes en la fase grasa de las emulsiones son aceites de hidrocarburos, como aceites de parafina, aceite de Purcellin, perhidroesqualeno y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como aceite dulce de almendra, aceite de aguacate, aceite de calófilo, lanolina y derivados de ellos, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite carité, aceite hoplostetus; aceites minerales, cuyo comienzo de destilación bajo presión atmosférica está a aproximadamente 250 °C y cuyo punto de destilación está a 410 °C, como por ejemplo aceite de vaselina; ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados, como miristato de alquilo, por ejemplo i-propil-, butil- o cetilmiristato, hexadeciloestearato, etil- o i- propilpalmitato, triglicéridos de ácidos octanoico o decanoico y cetiloricinoleato.

La fase grasa puede estar presente también en otros aceites de silicona solubles en aceite, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero de silicona-glicol-copolímero, ácidos grasos y alcoholes grasos.

Aparte de los copolímeros A) pueden emplearse también ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera candililla, cera de abejas, cera microcristalina, cera ozokerita y oleato, miristato, linoleato y estearato de Ca, Mg y Al.

Además, una emulsión acorde con la invención puede estar presente como emulsión O/W. Una emulsión tal contiene comúnmente una fase oleosa, emulsificantes, que estabilizan la fase oleosa en la fase acuosa, y una fase acuosa que esta presente comúnmente espesada. Como emulsificantes entran en consideración preferiblemente emulsificantes O/W, como ésteres de poliglicerina, ésteres de sorbitan o glicéridos parcialmente esterificados.

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

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

Estas formulaciones contienen preferiblemente 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, particularmente preferido 8 a 30 % en peso de surfactantes, referido al peso total de la formulación.

En los preparados para baño, ducha y lavado pueden emplearse todos los surfactante aniónicos, neutros, anfóteros o catiónicos usados comúnmente en agentes para la limpieza corporal.

- 5 Por ejemplo son surfactantes aniónicos adecuados los alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilosulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilosarcosinatos, acilauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 y 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3

10 unidades de óxido de etileno en la molécula.

Entre ellos se cuentan laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilosarcosinato de sodio, oleilosuccinato de sodio, laurilosulfosuccinato de amonio, dodecibencenosulfonato de sodio, trietanolaminododecibencenosulfonato.

15 Son surfactantes anfóteros adecuados por ejemplo alquilbetainas, alquilamidopropilbetainas, alquilosulfobetainas, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanfoacetatos o propionatos, alquilanfodiacetatos o dipropionatos.

20 Por ejemplo puede emplearse cocodimetilosulfopropilbetaina, laurilbetaina, cocamidopropilbetaina o cocanfopropionato de sodio.

25 Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena de alquilo, que pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquilenos está en aproximadamente 6 a 60 moles en un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, amidas grasas etoxiladas, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

30 Además, los preparados para lavado, ducha y baño pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

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

35 Según otra forma preferida de operar, los agentes acordes con la invención son un agente para el tratamiento del cabello.

Los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos un copolímero A) en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, referido al peso total del agente.

40 Preferiblemente los agentes para el tratamiento del cabello acordes con la invención están presentes en forma de un fijador de espuma, aireados para el cabello, geles para el cabello, champú, atomizados para el cabello, espumas para el cabello, fluidos para el tratamiento de puntas, agentes de igualamiento para ondas durables, o "tratamientos de aceite caliente". Dependiendo del campo de empleo, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden ser aplicadas como atomizado

45 (aerosol), espuma (aerosol), gel, atomizado en gel, crema, loción o cera. Los atomizados para el cabello incluyen en ello tanto atomizados en aerosol como también atomizados por bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello incluyen tanto espumas en aerosol como también espumas por bomba sin gas propelente. Los atomizados para el cabello y espumas para el cabello incluyen preferiblemente de modo predominante o exclusivamente componentes solubles en agua o que pueden ser dispersados en agua. Si los compuestos empleados en los atomizados para el cabello y espumas para el

50 cabello acordes con la invención son dispersables en agua, ellos pueden ser aplicados para el uso en forma de microdispersiones acuosas con diámetros de partícula de comúnmente 1 a 350 nm, preferiblemente 1 a 250 nm. Los contenidos de materia seca de estos preparados están en ello comúnmente en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Por regla general, estas microdispersiones no requieren de emulsificantes o surfactantes para su estabilización.

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

- a) 0,05 a 20 % en peso por lo menos de un copolímero A),
- b) 20 a 99,95 % en peso de agua y/o alcohol,
- c) 0 a 50 % en peso de por lo menos un gas propelente,
- d) 0 a 5 % en peso de por lo menos un emulsificante,
- 60 e) 0 a 3 % en peso de por lo menos un espesante, así como
- f) hasta 25 % en peso de otros componentes.

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

- Se entienden por otros componentes las adiciones comunes en los cosméticos por ejemplo agentes propelentes, antiespumantes, compuestos superficialmente activos, es decir surfactantes, emulsificantes, formadores de espuma y agentes de solubilidad. Los compuestos superficialmente activos empleados pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o neutros. Además otros componentes comunes pueden ser por ejemplo agentes conservantes, aceites esenciales, enturbiantes, principios activos, filtros de UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de proteína de huevo, ácidos alfa y beta-hidroxycarboxílicos, estabilizantes, reguladores del valor de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, sales, humectantes, re-engrasantes, formadores de complejos y otros aditivos comunes.
- Además se cuentan entre ellos todos los polímeros que dan estilo y acondicionadores conocidos en el campo de los cosméticos, que pueden ser empleados en combinación con los polimerizados acordes con la invención, en caso que debieran ajustarse propiedades muy especiales.
- Como polímeros corrientes en la cosmética del cabello son adecuados por ejemplo los polímeros catiónicos, aniónicos, neutros, no iónicos y anfóteros, a los cuales se hace aquí referencia.
- Para el ajuste de determinadas propiedades, las preparaciones pueden contener adicionalmente también sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Son por ejemplo compuestos adecuados de silicona polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona o copolíoles de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona con grupos funcionales amino como amodimeticona (CTFA).
- Los polimerizados acordes con la invención son adecuados en particular como agentes fijadores en preparaciones que dan estilo al cabello, en particular espumas para el cabello.
- Como emulsificantes pueden emplearse todos los emulsificantes empleados comúnmente en espumas para el cabello. Pueden ser emulsificantes adecuados los no iónicos, catiónicos o bien aniónicos o anfóteros.
- Son ejemplos de emulsificantes no iónicos (nomenclatura INCI) los lauretes, por ejemplo Lauret-4; cetetes, por ejemplo Cetet-1, polietilenglicolcetele; cetearetes, por ejemplo Cetearet-25, glicéridos de poliglicol-ácido graso, lecitina hidroxilada, lactilésteres de ácidos grasos, alquilpoliglicósidos.
- Son ejemplos de emulsificantes catiónicos el dihidrogenofosfato de cetildimetil-2-hidroxiethylamonio, cloruro de cetilotrimonio, bromuro de cetilotrimonio, sulfato de cocotrimoniometilo, Quaternium-1 a x (INCI).
- Los emulsificantes aniónicos pueden ser elegidos por ejemplo de entre el grupo de los sulfatos de alquilo, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acitauratos, acilisotionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.
- Una preparación adecuada para geles que dan estilo acordes con la invención puede estar compuesta como sigue:
- 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un copolímero A),
 - 0 a 5 % en peso de por lo menos un polímero para fijar cabello, soluble en agua o que puede dispersarse en agua, cosméticamente aceptable, diferente de A),
 - 80 a 99,85 % en peso de agua y/o alcohol,
 - 0 a 1 % en peso de un formador de gel diferente de A),
 - 0 a 20 % en peso de otros componentes.
- Como formadores adicionales de gel pueden emplearse todos los formadores de gel comunes en el campo de los cosméticos. Entre ellos se cuentan ácido poliacrílico ligeramente entrelazado, por ejemplo Carbomer (INCI), derivados de celulosa, por ejemplo hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, celulosas modificadas catiónicamente, polisacáridos, por ejemplo goma xantan, triglicéridos capril/cáprico, copolímeros de acrilato de sodio, Polyquaternium-32 (y) Paraffinum Liquidum (INCI), copolímeros de acrilato de sodio (y) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Tridecet-6, copolímeros de cloruro de acilamidopropiltrimonio/acrilamida, copolímeros Stearet-10 de alileter acrilato, Polyquaternium-37 (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Tridecet-6, Polyquaternium 37 (y) propilenglicoldicapratdicaprilato (y) PPG-1 Tridecet-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44. Como formadores adicionales de gel son obtenibles comercialmente homopolímeros entrelazados adecuados del ácido acrílico por ejemplo bajo el nombre Carbopol® de la compañía BF GOODRICH. Se prefieren también los polímeros hidrófobos modificados de poliácrilato entrelazado, como Carbopol® Ultrez 21 de la compañía Noveon. Son otros ejemplos de polímeros aniónicos adecuados como formadores de gel los copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de los ácidos polihidroxycarboxílicos, polésteres solubles en agua o que pueden ser dispersados en agua, poliuretanos y poliureas. Son polímeros particularmente adecuados los copolímeros de ácido (met) acrílico y polieteracrilatos, donde la cadena de polieter está terminada con un radical alquilo C₈-C₃₀. Entre ellos se cuentan por ejemplo copolímeros de acrilato/Behenet-25-metacrilato, que son obtenibles bajo la denominación Aculyn® de la compañía Rohm and Haas.

Los copolímeros A) acordes con la invención pueden ser empleados como preparaciones cosméticas como agentes acondicionadores.

- 5 Son surfactantes aniónicos adecuados para la formulación con los copolímeros A) por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisotionatos, alquilsulfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden exhibir entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

10 Son adecuados por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de trietanolamina.

15 Son por ejemplos de surfactantes anfóteros alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquiglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanoacetatos o propionatos, alquilanfodiaceatos o dipropionatos.

20 Pueden emplearse por ejemplo cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocanfopropionato de sodio.

25 Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquilo, que pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquilo es de aproximadamente 6 a 60 moles en un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alquilamina, mono o dialquilalcanolamida, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicoles, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

30 Además las formulaciones para champú pueden contener surfactantes catiónicos comunes, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

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

45 Otro objetivo de la invención es el empleo de un copolímero A), como se definió previamente, como sustancia auxiliar en la farmacia, preferiblemente como o en agente(s) de revestimiento para medicamentos sólidos, para la modificación de propiedades reológicas, como compuestos superficialmente activos, como o en agentes adhesivo(s) así como o en agente(s) de revestimiento para la industria de los textiles, papel, impresión y cuero.

50 La invención es aclarada en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos que no son limitantes.

Producción de silicona-uretano-polialilo

Carga: 138,45 g (0,28 mol) de Pluriol® A 01 0R (compañía BASF Aktiengesellschaft) [alilalcoholetoxilato, Mw = aproximadamente 500] 0,50 g de DABCO

55 Adición 1: 61,55 g (0,28 mol) de isoforondiisocianato

Adición 2: 541,70 g (0,15 mol) de Pluriol® ST 4005 (compañía BASF Aktiengesellschaft) [polidimetilsiloxano etoxilado propoxilado, Mw = aproximadamente 8000]

Adición 3: 184 g de etanol

60 En un matraz de cuatro cuellos que estaba dotado con agitador, dosificados por goteo, termómetro y enfriador de reflujo y un dispositivo para el trabajo bajo nitrógeno, se colocaron previamente Pluriol® A 010R y DABCO bajo una atmósfera de nitrógeno y bajo calentamiento a una temperatura de aproximadamente 60 °C y bajo agitación. A continuación se añadieron por goteo bajo agitación dentro de un periodo de 15 minutos la adición 1, donde aumentó la temperatura de reacción. Se agitó la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 78 °C durante aproximadamente 80 minutos. Después se dosificó dentro de un periodo de 10 minutos la adición 2. Se agitó la mezcla de reacción por otras 3 h a aproximadamente

65

75 °C (contenido residual de NCO aproximadamente 0,5 %). Después se realizó entrelazamiento con la adición 3 y se agitó por otros 30 minutos a 75 °C. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente se obtuvo después de la adición de etanol una solución al 75 % en peso de silicona-uretano-polialilo.

5 Procedimiento general de producción

Ejemplo 5 (= variante A1): polimerización de uretano-polialilo/VP/MAS/VI/EGDMA que contiene silicona

10	Adición:	412 g de butilacetato
	Adición 1:	3,6 g de silicona-uretano-polialilo al 75% en etanol
		63,6 g de vinilpirrolidona
		67,5 g de ácido metacrílico
15		15,0 g de vinilimidazol
		1,2 g de etilenglicoldimetacrilato
	Adición 2:	38,2 g de butilacetato
		0,15 g de tert.-butilperoxoato
20	Adición 3:	95,6 g de butilacetato
		0,39 g de tert.-butilperoxoato
	Adición 4:	70 g de cloruro de metilo

En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición, se añadieron a 85 a 88 °C la adición 1 y la adición 2 dentro de un periodo de dos horas. Después se agitó la mezcla de reacción por otras 2 horas a aproximadamente 88 °C. Después se dosificó la adición 3 en 30 minutos. Se realizó post-polimerización a la mezcla de reacción a 90 °C. El producto que precipitó como polvo blanco fue transformado en cuaternario con cloruro de metilo (adición 4) en aproximadamente 1 h a 90 °C. Después se aspiró el polvo obtenido a través de un filtro de vacío, se lavó dos veces con acetona y se secó a 40 °C bajo presión reducida.

De manera análoga se produjeron los polímeros 11, 15, 26 y 33 indicados en la tabla I

30 Ejemplo 6 (= variante A2): polimerización de VP/ MAS/ VI / EGDMA en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado (no de acuerdo a la invención)

35	Carga:	412 g de butilacetato
		1,5 g de Belsil® DMC 6031
	Adición 1:	64,2 g de vinilpirrolidona
		67,5 g de ácido metacrílico
40		15,0 g de vinilimidazol
		1,8 g de etilenglicoldimetacrilato
	Adición 2:	38,2 g de butilacetato
		0,15 g de tert.-butilperoxoato
45	Adición 3:	95,6 g de butilacetato
		0,39 g de tert.-butilperoxoato
	Adición 4:	23,4 g de trietanolamina (aprox. 20 % referido al ácido metacrílico)

En un equipo con agitación que estaba dotado con enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición, se colocaron 1,5 g de Belsil® DMC 6031 (compañía Wacker) en 412 g de butilacetato. A 85 a 88 °C se dosificaron la adición 1 y la adición 2 en un periodo de dos horas. La mezcla de reacción obtenida fue agitada a aproximadamente 88 °C por 2 h. Después se dosificó la adición 3 en un periodo de 30 minutos. Se realizó post-polimerización a la mezcla de reacción por otras 3 horas a 90 °C. Después del enfriamiento, el producto blanco en polvo que precipitó fue neutralizado parcialmente a aproximadamente 40 °C con trietanolamina (adición 4) en 1 h a 40 °C o transformado en cuaternario con cloruro de metilo (adición 4) en aproximadamente 1 h a 90 °C. Se succionó el polvo sobre un filtro al vacío, se lavó dos veces con acetona y se secó a 40 °C bajo presión reducida.

De manera análoga se produjeron los polímeros 1-4, 7-10, 12-14, 16-25, 27-32 y 34-50 indicados en la tabla I.

Los polímeros indicados en la siguiente tabla 1 pueden ser producidos también de manera particularmente ventajosa según las siguientes variantes de producción. En ello se alcanzan por regla general polímeros con bajos contenidos de monómero residual.

Polímero	Variante	Polímero	Variante	Polímero	Variante	Polímeros	Variante
1	D *	14	C *	27	B *	40	B *
2	A2 *	15	A1	28	B *	41	B *
3	B *	16	B *	29	B *	42	B *
4	B *	17	B *	30	B *	43	B *
5	A1	18	B *	31	B *	44	B *
6	A2 *	19	B *	32	B *	45	B *
7	B *	20	C *	33	B *	46	B *
8	B *	21	B *	34	B *	47	B *
9	B *	22	B *	35	B *	48	B *
10	B *	23	B *	36	B *	49	B *
11	A1	24	B *	37	B *	50	B *
12	B *	25	B *	38	B *		
13	C *	26	B *	39	B *		
* No de acuerdo con la invención							

Tabla I:

Ej.	(EO)-Silicon #	SI-UPA#	VP#	VCap#	MAS#	AS#	VI#	DMA# -MAM#	SMA#	MMA#	C18-PEG-MA#	BMA	EGDMA#	PETA-E#	PEG 9000#	Lu ten sol AT25#	Cuat. con CH ₃ -Cl [%]	Neut. con TEA NG [%]
1 *	1,0	--	--	--	--	94	--	--	4	--	--	--	--	1,0	--	--	--	20
2 *	1,0	--	--	--	20	58,5	--	--	--	15	5	--	--	0,5	--	--	--	20
3 *	1,0	--	45	--	--	25	--	--	10	--	--	--	--	0,5	18,5	--	--	20
4 *	1,0	--	43	--	45	--	--	--	--	7,5	2,5	--	1,0	--	--	--	--	20
5	--	1,8	42,4	--	45	--	10	--	--	--	--	--	0,8	--	--	--	--	--
6 *	1,0	--	42,8	--	45	--	10	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	--	20
7 *	3,0	--	42,8	--	40	--	8	--	--	--	--	--	1,2	--	--	5	--	20
8 *	5,0	--	42,8	--	40	--	6	--	--	--	--	--	1,2	--	--	5	--	20
9 *	1,0	--	44	--	45	--	9	--	--	--	--	--	1,0	--	--	--	75	--
10 *	1,8	--	44	--	42	--	9	--	2	--	--	--	1,2	--	--	--	--	20
11	--	2,0	44	--	42	--	9	--	2	--	--	--	1,0	--	--	--	--	20
12 *	2,0	--	43	--	30	15	--	10	--	--	--	--	1,2	--	--	--	75	--
13 *	2,0	--	43	--	30	15	10	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	75	--
14 *	2,0	--	55	--	20	10	5	--	8	--	--	--	1,2	--	--	--	--	20
15	--	2,2	60	--	25	--	5	--	--	6	2	--	0,8	--	--	--	--	20
16 *	0,5	--	33,6	--	44,8	--	9,95	--	--	--	--	9,95	1,2	--	--	--	≥ 70	--
17 *	1,0	--	78,6	--	7	--	10	--	3	--	--	--	--	0,4	--	--	75	--
18 *	3,5	--	73	--	5	--	8	--	--	7,5	2,5	--	--	0,5	--	--	75	--
19 *	5	--	83	--	3	--	8	--	0,5	--	--	--	--	0,5	--	--	75	--
20 *	2	--	60	--	10	--	--	22,5	--	3,75	1,25	--	--	0,5	--	--	75	--
21 *	1	--	70	--	4	--	22	--	2,5	--	--	--	--	0,5	--	--	75	--
22 *	2,0	--	42,9	--	44,1	--	9,8	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	≥ 70	--
23 *	1,0	--	33,5	9,9	44,5	--	9,9	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	≥ 70	--
24 *	1,0	--	43,2	--	44,5	--	9,9	--	--	--	--	--	7,4	--	--	--	≥ 70	--
25 *	0,5	--	43,4	--	44,8	--	9,9	--	--	--	--	--	1,4	--	--	--	≥ 70	--
26	--	1,7	70	--	4	--	22	--	2	--	--	--	--	0,3	--	--	75	--
27 *	1	--	70	--	3,5	--	15	--	--	7,5	2,5	--	--	0,5	--	--	75	--
28 *	1,5	--	50	23	5	--	20	--	--	--	--	--	--	0,5	--	--	75	--
29 *	4,5	--	25	25	5	--	40	--	--	--	--	--	--	0,5	--	--	75	--
30 *	5	--	--	--	10	--	75	--	--	7,5	2,5	--	--	0,5	--	--	75	--
31 *	1,5	--	--	--	5	--	78	--	--	--	--	--	--	0,5	--	15	90	--
32 *	0,5	--	38,6	--	44,8	--	5,0	--	--	7,4	2,5	--	1,2	--	--	--	--	20
33	--	1,7	--	--	5	--	83	--	--	7,5	2,5	--	--	0,3	--	--	90	--
34 *	0,5	--	38,6	--	44,8	--	14,9	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	≥ 70	--
35 *	0,5	--	43,8	--	39,8	9,9	5	--	--	--	--	--	1,0	--	--	--	--	20

36*	2	--	42,9	--	44,1	--	9,8	--	--	--	--	--	1,2	--	--	--	≥ 70	--
37*	1,4	--	--	--	--	--	83	--	5	--	--	--	--	0,6	--	10	90	--
38*	4,5	--	--	--	--	--	85	--	--	7,5	2,5	--	--	0,5	--	--	100	--
39*	1,5	--	-	--	--	--	83	--	--	--	--	--	--	0,5	--	15	90	--
40*	1,5	--	30 *	--	--	--	53	--	--	--	--	--	--	0,5	--	15	90	--
41*	2	--	33,1	--	44,1	--	9,8	--	--	9,8	--	--	1,2	--	--	--	≥ 70	--
42*	1,5	--	50	--	--	--	33	--	--	--	--	--	--	0,5	--	15	90	--
43 *	0,5	--	59	--	--	--	25	--	--	--	--	--	--	0,5	--	15	90	--
44*	1	--	37,8	--	45	--	5	--	--	10	--	--	1,2	--	--	--	--	20
45*	1	--	25,8	--	45	--	7	--	--	20	--	--	1,2	--	--	--	--	20
46*	1	--	12,8	--	45	--	10	--	--	30	--	--	1,2	--	--	--	--	20
47*	1	--	--	--	45	7,8	10	--	--	35	--	--	1,2	--	--	--	--	20
48*	1	--	37,8	10	40	--	5	--	--	--	--	--	1,2	--	-	5	80	--
49*	1	--	32,8	--	45	--	10	--	--	--	--	--	1,2	--	--	10	80	--
50*	1	--	27,8	--	45	--	15	--	--	--	--	--	1,2	--	--	10	80	--

Ej. ejemplo

los datos de cantidades están en % en peso, referidos a los compuestos empleados para la polimerización + espesante que contiene Si

(EO)-Silicona Belsil® 6031, dimetilsiloxano etoxilado;

SI-UPA uretano-polialilo que contienen silicona

VP Vinilpirrolidona

VCap N-Vinilcaprolactama

MAS Ácido metacrílico

AS Ácido acrílico

VI Vinilimidazol

DMPAM Dimetilaminopropilmetacrilamida

SMA Estearilmetacrilato

MMA Metilmetacrilato

* = no de acuerdo con la invención

C18-PEG-MA polietilenglicolmetacrilato terminado con un alcohol graso C₁₈

BMA n-Butilmetacrilato

EGDMA Etilenglicoldimetacrilato

PETAE Pentaeritritoltrialéter

PEG 9000 Polietilenglicol, Mw = 9 000

Lutensol® ATO 25 etoxilato de alcohol graso C₁₆-C₁₈ con 25 unidades de EO

Cuat. Transformación en cuaternario

Neut. Neutralización

TEA Trietilamina

NG % grado de neutralización en %

5

Ejemplo 83 (Variante B): polimerización de VI/MAS/VP/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado empleando dos iniciadores por radicales con diferentes temperaturas de descomposición (no de acuerdo a la invención)

10

Carga: 613 g de butilacetato
2 g de Belsil® DMC 6031
1 g de Trigonox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilperoxi)hexano)

Adición 1: 94 g de vinilpirrolidona
102 g de vinilimidazol
6,95 g de ácido metacrílico
1,2 g de pentaeritritoltrialéter

15

Adición 2: 35 g de n-butilacetato
0,2 g de tert.-butilperoxoato

Adición 3: 175 g de n-butilacetato
1,0 g de tert.-butilperoxoato

20

Adición 4: 175 g de n-butilacetato
1,0 g de tert.-butilperoxoato

En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno a 90 °C. Las adiciones 1 y 2 fueron añadidas dentro de un período de 3 h y

agitadas 90 °C por otra 1,5 h hora. Se añadió la adición 3 a 100 °C en 1 h, se agitó la carga de reacción por 1 h a esta temperatura. A continuación se añadió la adición 4 a 100 dentro de 1 h y entonces se agitó una vez más por 2 h a 100 °C. Se aumentó la temperatura hasta 125 °C a esta temperatura se agitó nuevamente por. La suspensión blanca obtenida fue transformada en cuaternaria a continuación con 50 g gramos de cloruro de metilo. Se filtro el producto, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante según la tabla 2.

Ejemplo 73 (Variante C): polimerización de AS/DMAPMAM/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado empleando dos iniciadores por radicales con diferentes temperaturas de descomposición, (no de acuerdo la invención)

Carga:	800 g de etilacetato 1,6 g de Belsil® DMC 6031 1 g de tert.-butilperoctoato
Adición 1:	125 g de ácido acrílico
Adición 2:	45 g de DMAPMAM 1,6 g de pentaeritritoltrialiléter
Adición 3:	80 g de etilacetato 0,4 g de peróxido de laurilo
Adición 4:	200 g de etilacetato 0,4 g de peróxido de laurilo

En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de adición se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno y agitación a 75 °C. Se añadieron las adiciones 1, 2 y 3 dentro de 3 h y se agitó a 75 °C por otras 2 h. Se añadió la adición 4 en 1 h a 80 °C y se agitó entonces adicionalmente por 1 h. Se aumentó la temperatura hasta 100 °C se agitó a esta temperatura por otras 3 h. La suspensión blanca obtenida fue a continuación transformada en cuaternaria con 40 g de cloruro de metilo. Se filtró el producto, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante C según la tabla 2.

Ejemplo 52 (Variante D): polimerización de AS/DMAPMAM/SMA/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado empleando dos iniciadores por radicales con diferentes temperaturas de descomposición (no de acuerdo con la invención).

Carga:	670 g de etilacetato/ciclohexano (65:35) 2 g de Belsil®DMC 6031 50 g de adición 1 14 g de adición 2 1,5 g de pentaeritritoltrialiléter
Adición 1:	1,5 g de tert.-butilperoctoato 142,5 g de ácido acrílico 3 g de estearilmetacrilato 3 g de dimetilaminopropilmetacrilamida 100 g de etilacetato/ciclohexano (65:35)
Adición 2:	4,3 g K ₂ CO ₃ anhidro 70 g de etilacetato/ciclohexano (65:35) 0,35 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)
Adición 3:	70 g de etilacetato/ciclohexano (65:35) 1,0 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)

En un equipo que estaba dotado con agitador, enfriador de reflujo, termómetro interno y tres dispositivos de adición se calentó la carga bajo atmósfera de nitrógeno y agitación a 50 °C. Se agregó la adición 1 dentro de un período de 1,5 h y la adición 2 dentro de un periodo de 2 h y se agitó la carga a 60 °C por otras 2 h. Se agregó la adición 3 en 1 h a 60 °C y después se agitó por otras 2 h a 70 °C. Se aumentó la temperatura a 100 °C y se agitó nuevamente a la temperatura aún por 3 h. La suspensión blanca obtenida fue filtrada, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se produjeron todos los productos de la variante D según la tabla 2.

Tabla 2:

Ej.	(EO)-Silicona [#]	VP [#]	MAS [#]	AS [#]	VI [#]	DMPAM [#]	SMA [#]	n-BA [#]	EMA [#]	PLEX-O [#]	EGDMA [#]	PETAE [#]	Variante de producción
51*	2	--	90	--	4	--	5	--	--	--	1,0	--	C
52*	2	--	--	95	--	2	2	--	--	--	--	1,0	D
53*	2	--	85	--	10	--	3,5	--	--	--	1,5	--	C
54*	2	--	--	92	--	4	2,5	--	--	--	--	1,5	D
55*	2	--	--	85	--	12	1,8	--	--	--	--	1,2	C
56*	2	--	85	--	5	5	3,8	--	--	--	1,2	--	C
57*	2	--	78	--	10	7	3,8	--	--	--	1,2	--	B
58*	2	--	--	75	--	10	--	--	13,5	--	--	1,5	C
59*	1	--	75	--	--	23,5	--	--	--	--	1,5	--	C
60*	1	--	70	--	--	23,5	--	--	--	5	1,5	--	C
61*	1	-	45	--	--	48,5	--	--	--	5	1,5	--	C
62*	1	--	50	--	25	23,8	--	--	--	--	1,2	--	C
63*	1	--	50	--	25	20	3,8	--	--	--	1,2	--	C
64*	1	--	45	--	-	38,5	--	15	--	--	1,5	--	C
65*	1	--	45	--	--	38,5	--	10	--	5	1,5	--	C
66*	1	--	45	-	--	33,5	--	15	--	5	1,5	--	C
67*	1	--	45	--	--	33,5	--	25	--	--	1,5	--	C
68*	1	--	45	--	--	28,5	--	25	--	--	1,5	--	C
69*	1	--	45	--	--	28	--	25	--	--	2	--	C
70*	1	--	45	-	--	123,5	--	30	--	-	1,5	--	C
71*	1	--	40	--	--	23,5	--	35	--	--	1,5	--	C
72*	1	--	70	--	--	28,8	--	--	--	--	1,2	--	C
73*	1	--	--	70	--	28,8	--	--	--	--	--	1,2	C
74*	1	25	70	--	--	3,8	--	--	--	--	1,2	--	B
75*	1	25	-	70	-	3,8	--	--	--	--	1,2	--	B
76*	1	25	50	--	--	23,8	--	--	--	--	1,2	--	C
77*	1	25	--	50	--	23,8	--	--	--	--	--	1,2	C
78*	1	45	50	--	--	3,8	--	--	--	--	1,2	--	C
79*	1	45	--	50	--	3,8	--	--	--	--	-	1,2	C
80*	1	45	30	--	--	23,8	--	--	--	--	1,2	--	C
81*	1	45	--	30	--	23,8	--	--	--	--	1,2	--	C
82*	1	61	3,3	--	35	--	--	-	--	--	--	0,7	B
83*	1	46	3,3	--	50	--	--	--	--	--	--	0,7	B
84*	1	31	3,3	--	65	--	--	--	--	--	--	0,7	B
85*	1	16	3,3	--	80	--	--	--	--	--	--	0,7	B
86*	2	--	4,5	--	85	--	--	--	10	--	--	0,5	B
87*	2	--	5,5	--	94	--	--	--	--	--	--	0,5	B
88*	2	--	5,5	--	90	--	4	--	4	--	--	0,5	B
89*	1	--	3,3	--	93	--	3	--	3	--	--	0,7	B
90*	1	--	2,3	--	95	--	2	--	2	--	--	0,7	B

Ej. ejemplo

los datos de cantidades están en % en peso, referidos a los compuestos insaturados empleados para la polimerización, las partes en peso de compuesto que contiene Si se indican por separado
(EO)-Silicona Belsil® 6031, dimetilsiloxano etoxilado

VP Vinilpirrolidona

MAS Ácido etacrílico

AS Ácido acrílico

VI Vinilimidazol

DMPAM Dimetilaminopropilmetacrilamida

SMA Estearilmetacrilato

EGDMA Etilenglicoldimetacrilato

PETAE Pentaeritritoltrialiléter

EMA Etilmetacrilato

n-BA n-butilacrilato

PLEX-O Plex® 6877-0 = Ester del ácido etacrílico de un alcohol graso C₁₆-C₁₈ alcoxlado con 25 mol de óxido de etileno, como solución al 25% en metilmetacrilato

* = no de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Copolímero A) que contiene grupos silicona, obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
 5 a) por lo menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y al menos un grupo ionógeno y/o iónico por molécula, donde los monómeros a) son elegidos exclusivamente de entre compuestos a1) con grupos anionógenos y/o aniónicos o donde el componente a) incluye por lo menos un compuesto con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico a1) y por lo menos un compuesto con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico a2) y donde el copolímero A) exhibe un exceso molar de grupos anionógenos/aniónicos respecto a los grupos cationógenos/catiónicos superior a 1 : 1,
 10 b) por lo menos un compuesto entrelazador que puede ser polimerizado por radicales libres, que contiene por lo menos dos dobles enlaces α,β etilénicamente insaturados por molécula,
 en presencia de por lo menos un compuesto de silicona c) que contiene un doble enlace olefinicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, donde el por lo menos un compuesto de silicona que exhibe un doble enlace
 15 que puede ser polimerizado por radicales libres es un uretan(met)acrilato que contiene grupos siloxano, que puede ser polimerizado por radicales libres.

2. Copolímero A) según la reivindicación 1, que es obtenible mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación.

3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde el componente a) incluye por lo menos un compuesto a1) con al menos un grupo anionógeno y/o aniónico, que es elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, 2-ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y mezclas de ellos.

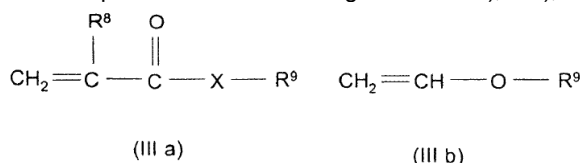
4. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde el componente a) incluye por lo menos un compuesto a2) con al menos un grupo cationógeno y/o catiónico, que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales pueden tener uno o dos grupos alquilo en el nitrógeno amino, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas que exhiben al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo y mezclas de ellos.

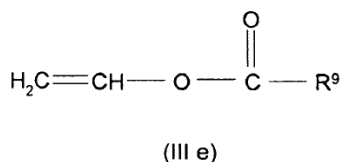
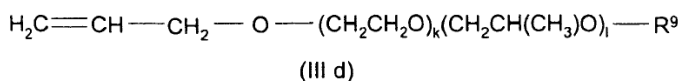
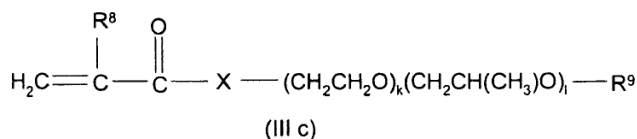
5. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene copolimerizado adicionalmente por lo menos otro monómero d) que es elegido de entre compuestos α,β -etilénicamente insaturados que contienen grupos amido, de la fórmula general I



40 donde uno de los radicales R^1 a R^3 representa un grupo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^4$ - con $\text{R}^4 = \text{H}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y los otros radicales R^1 a R^3 representan independientemente uno de otro H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, donde R^1 y R^2 junto con un grupo amido al cual están unidos, puede representar también una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo,
 45 donde R^2 y R^3 junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, pueden representar también un heterociclo con cinco a siete miembros, con la condición de que la suma de átomos de carbono de los radicales R^1 , R^2 y R^3 sea como máximo de 8.

6. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes que contiene copolimerizado adicionalmente por lo menos un compuesto e) que es elegido de entre compuestos de las fórmulas generales III a), III b), III c), III d) y III e)





5 donde

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

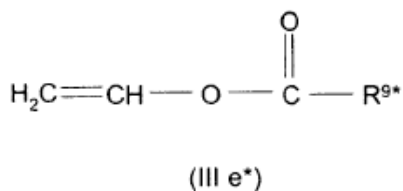
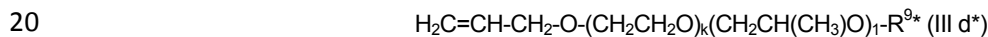
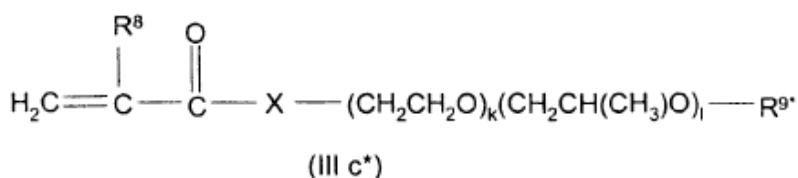
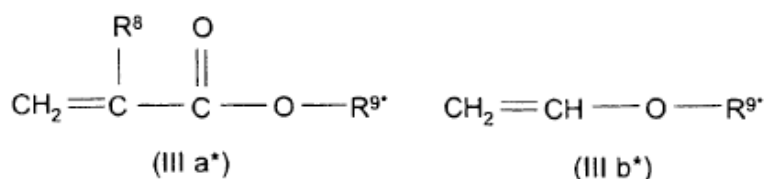
k y l representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 1000, donde la suma de k y l es al menos 5,

R⁸ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo,

10 R⁹ representa alquilo C₈-C₃₀ o alquenilo C₈-C₃₀, y

X representa O o un grupo de la fórmula NR¹⁰, donde R¹⁰ representa H, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

7. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes, que adicionalmente contiene copolimerizado por lo menos un compuesto f) que es elegido de entre compuestos de las fórmulas generales III a*), III b*), III c*), III d*) y III e*)



donde

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

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

R⁸ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo,

R^{9*} representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₃-C₈, y

X representa O o un grupo de la fórmula NR¹⁰, donde R¹⁰ representa H, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

8. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene copolimerizado adicionalmente por lo menos compuesto g) que es elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con dioles C_2-C_{30} , amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2-C_{30} , que exhiben grupo amino primario o secundario, ésteres de alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C_1-C_7 , polieteracrilatos diferentes de III c) y III c*), compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C_1-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de ellos.
9. Copolímero A) según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene copolimerizado
- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
 - 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
 - 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c).
10. Copolímero A) según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene copolimerizado
- por lo menos 2 % en peso de al menos un compuesto a1) con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres, y al menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
 - 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un entrelazador b), preferiblemente etilenglicoldi(met)acrilato y/o pentaeritritoltrialiléter,
 - 0,05 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
 - 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona d),
 - 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C_8-C_{22} , alquilviniléteres C_8-C_{22} , polieter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo C_8-C_{22} , alilalcoholalcoxilatos terminados con grupos alquilo C_8-C_{22} , vinilésteres de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} y mezclas de ellos,
 - 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que es elegido preferiblemente de entre (met)acrilatos C_1-C_6 , en particular metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato y mezclas de ellos.
11. Copolímero A) según una de las reivindicaciones 1 a 10, obtenible mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
 - por lo menos 1 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero a1) adicional con un grupo aniónógeno o aniónico o por lo menos un monómero a2) adicional con un grupo cationógeno o catiónico,
 - 0,05 a 5 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un compuesto b) que entrelaza, que puede ser polimerizado por radicales libres,
 - 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
 - 0 a 95 % en peso de por lo menos un monómero d) que contiene grupos amido,
 - 0 a 40 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero e) hidrófobo,
 - 0 a 40 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero f).
12. Método para la producción de un copolímero A) que contiene grupos silicona, como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11, mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación.
13. Método según la reivindicación 12, donde la polimerización ocurre en un solvente o mezcla de solventes apróticos ampliamente anhidros, preferiblemente en etilacetato y/o n-butilacetato.
14. Método según una de las reivindicaciones 12 o 13, en el cual para la copolimerización se emplean por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición difieren mutuamente en por lo menos 10 °C, preferiblemente en por lo menos 15 °C.
15. Método según la reivindicación 14, donde la copolimerización ocurre hasta la terminación de la precipitación del copolímero a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición más baja e inferior a la temperatura superior de descomposición y después de la precipitación ocurre otra reacción a una temperatura superior o igual a la temperatura superior de descomposición.
16. Método según una de las reivindicaciones 12 a 14, que incluye una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización por encima de la primera temperatura de polimerización, donde para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores, cuyos tiempos de vida media a la primera temperatura de polimerización se diferencian de modo que por lo menos durante

la primera fase de polimerización uno de estos iniciadores se descompone en radicales y por lo menos durante la primera fase de polimerización uno de estos iniciadores esencialmente no se descompone en radicales y se descompone en radicales durante la segunda fase de polimerización.

- 5 17. Agente cosmético o farmacéutico que contiene
 - A) por lo menos un copolímero que contiene grupos silicona como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11,
 - B) por lo menos un principio activo o sustancia efectiva cosmética o farmacéuticamente aceptables, y
 - C) dado el caso por lo menos otra sustancia auxiliar cosmética o farmacéuticamente aceptables diferente de B).