



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 764**

51 Int. Cl.:
A61Q 5/06 (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04803650 .3**
96 Fecha de presentación : **08.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1694728**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Copolímeros a base de terc-butil(met)acrilato y su uso en aspersores para cabello.**

30 Prioridad: **09.12.2003 DE 103 57 486**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Nguyen-Kim, Son y**
Wood, Claudia

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 a base de terc-butil(met)acrilato y su uso en aspersores para cabello.

5 La presente invención se refiere a copolímeros, que comprenden tert.-butil(met)acrilato, al menos un compuesto insaturado α,β -etilénicamente que contiene grupos amida y ácido acrílico incorporado como unidades polimerizadas, a productos cosméticos y farmacéuticos que comprenden al menos un copolímero de éstos y el uso de estos copolímeros.

10 En farmacia y cosmetología los polímeros con propiedades de formación de película tienen una variedad de aplicaciones. En farmacia sirven, por ejemplo como materiales de revestimiento o aglutinantes para formas sólidas de dosificación. En los cosméticos, los polímeros que tienen propiedades formadoras de película se usan, entre otras cosas, para el peinado de cabello, para mejorar la estructura del cabello y para darle forma al cabello. Sirven, por ejemplo, como acondicionadores para mejorar la compatibilidad seca y mojada, la sensación, el brillo y la apariencia y para impartir propiedades antiestáticas al cabello. Los requisitos que deben cumplir los polímeros formadores de película para usarse como resinas de fijación son, por ejemplo, una fijación fuerte (también con humedad atmosférica alta), elasticidad, capacidad de lavarse del cabello, compatibilidad en la formulación y un manejo agradable del cabello tratado con los mismos. El suministro de productos que tienen un perfil complejo de propiedades presenta con frecuencia dificultades. Así las cosas, existe una necesidad de polímeros que formen película para composiciones cosméticas del cabello que sean capaces de formar películas sustancialmente tersas, no pegajosas, que tengan un buen efecto fijador y que simultáneamente impartan al cabello buenas propiedades sensoriales, tales como elasticidad y manejo agradable. Si estos polímeros van a usarse en formulaciones para asperger sobre el cabello, entonces se desea adicionalmente que tengan una buena compatibilidad propelente, que sean adecuados para usar en formulaciones con contenido bajo de VOC (VOC = *volatile organic compounds* o compuestos orgánicos volátiles), que tengan buena capacidad de esparcirse, buena solubilidad en agua o mezclas solventes acuosas/de alcohol y buenas propiedades de lavado.

20 Se conoce que los polímeros a base de terc-butil(met)acrilato pueden usarse en cosméticos para el cabello. Así, la DE-A-32 27 334 (EP-A-0 100 890) describe copolímeros, que pueden obtenerse mediante copolimerización radical de a) al menos un éster alquilo (C_2 - C_{20}) de ácido (met)acrílico, por ejemplo terc-butil(met)acrilato, b) al menos un monómero que contiene nitrógeno y es soluble en agua, por ejemplo una N-vinillactama, c) al menos un monómero con grupos catiónicos y d) al menos un ácido carboxílico polimerizable radicalmente.

30 La DE-A-36 27 970 y la DE-A-40 31 912 describen terpolímeros de vinilpirrolidona, terc-butil(met)acrilato y ácido acrílico o ácido metacrílico y su uso en composiciones para el tratamiento del cabello.

35 La DE-A-43 14 305 describe una composición para fijar el cabello que en calidad de formador de película contiene un copolímero a base de terc-butilacrilato o terc-butil(met)acrilato, ácido acrílico o ácido metacrílico así como un monómero copolimerizable radicalmente, lo cual produce un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de $< 30^\circ\text{C}$.

40 La DE-A-100 08 263 describe una composición cosmética que contiene al menos un polímero soluble en agua o capaz de dispersarse en agua, el cual contiene a lo sumo 50% en peso de al menos un éster de terc-butilo y/o amida de N-terc-butilo de un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado y al menos una N-vinilamida y/o vinillactama y al menos un compuesto polimerizable con un grupo cationogénico o catiónico que puede incorporarse como unidad polimérica.

La WO 01/62809 describe una composición cosmética que contiene al menos un polímero soluble en agua o capaz de dispersarse en agua, que contiene incorporados

- 50 a) 5 hasta 50% en peso de al menos un monómero insaturado α,β -etilénicamente con un grupo terc-butilo,
b) 25 hasta 90% en peso de al menos una N-vinilamida y/o N-vinil-lactama,
c) 0,5 hasta 30% en peso de al menos un compuesto con un enlace doble insaturado α,β -etilénicamente, polimerizable radicalmente y al menos un grupo cationogénico y/o catiónico por molécula y
55 d) 0 hasta 30% en peso al menos de un compuesto α,β -etilénicamente insaturado, pudiéndose tratar de compuestos con al menos un grupo anionogénico y/o aniónico.

60 Se conoce que los copolímeros a base de N-alquil(met)acrilamidas pueden usarse en composiciones cosméticas. La US 3,927,199 describe una composición para fijación de cabello que comprende una resina aglutinante formadora de película a base de un copolímero que comprende, incorporados en forma de unidades poliméricas, 1) N-alquilacrilamida o metacrilamida, 2) monómeros que contienen grupos ácidos y 3) al menos otro comonómero.

65 La EP-A-0 062 002 describe una preparación para fijar el cabello que contiene un terpolímero de una N-alquil(met)acrilamida, un éster alquilo de C_1 - C_4 o éster hidroxialquilo de C_1 - C_4 del ácido (met)acrílico y ácido acrílico o ácido metacrílico. No se divulgan terpolímeros a base de terc-butil(met)acrilato.

ES 2 310 764 T3

La solicitud alemana de patente, no publicada, P 102 61 750.3 describe un copolímero anfolítico que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

a) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo anionogénico y/o aniónico,

b) al menos un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo cationogénico y/o catiónico,

c) al menos un compuesto insaturado que contiene grupos amida así como opcionalmente otros comonómeros. Se describen además otros complejos polielectrolitos que contienen un copolímero anfolítico de estos así como productos cosméticos o farmacéuticos a base de estos copolímeros anfolíticos y complejos polielectrolíticos.

La solicitud alemana de patente, sin publicar, 102 37 378.7 describe el uso de polímeros que pueden obtenerse mediante

(i) copolimerización iniciada radicalmente de mezclas de monómeros de

(a) al menos un monómero catiónico o monómero capaz de cuaternizarse,

(b) opcionalmente un monómero soluble en agua,

(c) opcionalmente otro monómero copolimerizable radicalmente,

(d) al menos un monómero que actúa como reticulador con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, y

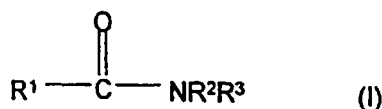
(e) al menos un regulador,

(ii) a continuación una cuaternización o protonización del polímero siempre que se use como monómero (a) un monómero no cuaternizado o solo parcialmente cuaternizado.

en preparaciones cosméticas para el cabello.

La solicitud alemana de patente no publicada 103 31 865.8 describe una dispersión acuosa de polímero Pd) que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica M) que comprende

a) al menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amida de la fórmula general I



En la cual

R^2 significa un grupo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^4$ y R^1 y R^3 significan, independientemente uno de otro, H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, o R^1 y R^3 juntos con el grupo amida al que están enlazados representan una lactama con 5 hasta 8 átomos en el anillo,

b) al menos un compuesto reticulante polimerizable mediante radicales con al menos dos enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados por molécula,

c) al menos un compuesto con un doble enlace polimerizable mediante radicales, α,β -etilénicamente insaturado, y al menos un grupo cationogénico o catiónico por molécula, en un medio acuoso en presencia de un agente de dispersión polimérico aniónico, especialmente champú.

La solicitud alemana de patente, no publicada, 102 37 378.7 describe un producto cosmético o farmacéutico que comprende al menos un complejo polielectrolito el cual contiene como componente A1) al menos un copolímero soluble en agua o capaz de dispersarse en agua con grupos cationogénicos, el vinilimidazol y/o un derivado del mismo y al menos otro monómero polimerizable con éste, y como componente A2) contiene al menos un polímero que contiene grupos ácidos.

ES 2 310 764 T3

La US 5,025,062 describe agentes de revestimiento a base de resinas sintéticas que contiene al menos un terc-butiléster de un ácido carboxílico, o dicarboxílico, α,β -etilénicamente insaturado incorporado como unidad polimérica.

La US 3,632,838 describe revestimientos de superficie a base de copolímeros que contienen los grupos N-metilamida eterificada. Los copolímeros pueden contener terc-butilacrilato incorporado como unidad polimérica.

La US 3,927,199 describe una composición fijadora de cabello que contiene un copolímero que contiene (1) al menos una N-alquil(met)acrilamida, (2) al menos un monómero que contiene grupos ácidos que se selecciona de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y los hemiésteres de alquilo de C₁-C₄ del ácido maléico y el ácido fumárico y

(3) al menos un monómero co-polymerizable con éste, incorporado como unidad polimérica.

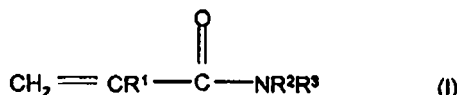
La US 4,748,989 describe un copolímero para fijadores de cabello, el cual contiene (A) vinilpirrolidona, (B) al menos una acrilamida mono- o dialquilada y (C) al menos otro monómero que se selecciona de entre alquil- e hidroxialquil (met)acrilatos, ácido acrílico o ácido metacrílico.

A pesar de los extensos esfuerzos, aún existe la necesidad de mejoramiento en el caso de los polímeros conocidos del estado de la técnica y destinados para la producción de formulaciones que se aspergen sobre el cabello con un valor ínfimo de VOC, buenas propiedades reológicas y buena capacidad de aspersión así como simultáneamente una fuerte fijación (también con una alta humedad del aire). De manera sorprendente se ha encontrado un aspersor que contiene

A) al menos un copolímero, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros que comprende

a) terc-butilacrilato y/o terc-butylmetacrilato; el componente a) comprende terc-butilacrilato o se compone del mismo,

b) al menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amida de la fórmula I



En la cual

R¹ es H o alquilo de C₁-C₄,

R² y R³, independientemente uno de otro, representan H o alquilo de C₁-C₄ o R² y R³, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, pueden representar también un heterociclo de 4 hasta 7 miembros, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales R¹, R² y R³ es a lo sumo de 4, y

c) ácido acrílico, y

B) al menos un soporte aceptable desde el punto de vista cosmético o aceptable.

De aquí en adelante los compuestos que pueden derivarse del ácido acrílico y ácido metacrílico se abrevian parcialmente adicionando la sílaba “(met)” al compuesto derivado del ácido acrílico.

Por monómeros y polímeros solubles en agua se entienden en el contexto de la presente invención monómeros y polímeros que se disuelven hasta al menos 1 g/l a 20°C en agua. Por monómeros y polímeros capaces de dispersarse en agua se entienden los monómeros y polímeros que se desintegran en partículas que pueden dispersarse al usar fuerzas de corte, por ejemplo al revolver. Los monómeros hidrófilos son preferiblemente solubles en agua o al menos capaces de dispersarse. Los copolímeros de acuerdo con la invención son en general solubles en agua.

Los copolímeros de acuerdo con la invención son adecuados de una manera particularmente ventajosa para un uso en productos cosméticos, en particular en productos para el tratamiento del cabello. Sirven preferiblemente para generar peinados elásticos con una fijación particularmente fuerte. De una manera ventajosa se distinguen tanto por tener una buena compatibilidad con el propelente como también por una buena solubilidad en agua o en mezclas

ES 2 310 764 T3

de solvente agua/alcohol. Por lo tanto, pueden formularse tanto como aspersores para el cabello que tienen un alto contenido de propelente (VOC de al menos 85% en peso) como también como formulaciones con valores bajos de VOC (en general no mayor a 55% en peso, con respecto al peso total del producto). En cualquier caso las formulaciones de aspersores para cabello tienen muy buena capacidad de aspersión.

Para establecer determinadas propiedades de producto, una parte de los monómeros a) puede reemplazarse por al menos un monómero f). En una realización especial, por lo tanto, hasta el 50% en peso de los monómeros de componente a) puede reemplazarse por al menos un metacrilato de alquilo de C_1-C_3 y/o metacrilato de hidroxi alquilo de C_1-C_3 . Los metacrilatos de alquilo de C_1-C_3 adecuados y los metacrilatos de hidroxi alquilo de C_1-C_3 se describen abajo para el componente f). Preferiblemente se usa etil metacrilato.

Monómero a)

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen como componente a) terc-butilacrilato y/o terc-butylmetacrilato, los cuales se incorporan como unidades polimerizadas. Preferiblemente, tert.-butylmetacrilato no se usa solo como componente a). Por lo tanto se prefieren copolímeros en los que el componente a) comprende terc-butilacrilato o está compuesto del mismo.

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 30 hasta 90% en peso, particularmente preferible 40 hasta 85% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de al menos un compuesto a) incorporado en forma de unidades polimerizadas.

Monómero b)

Como componente b) los copolímeros contienen al menos una amida de un ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de la fórmula general I, incorporada en forma de unidades polimerizadas. Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula general I los radicales R^2 y R^3 son ambos H o uno de los radicales R^2 y R^3 es H y el otro es alquilo de C_1-C_4 .

Preferiblemente las amidas de la fórmula general I se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico como el ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado. Preferiblemente el componente b) se selecciona de entre amidas de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)acrilamida, N-(sec.-butil)acrilamida, N-(tert.-butil)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-diethylacrilamida, N-acrilolmorfolina, N-acrilolpiperazina, N-(met)acrilolpirrolidina y mezclas de los mismos.

Preferiblemente el componente b) comprende amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butil)acrilamida o está compuesto de uno de estos componentes o de una mezcla de amida de ácido metacrílico y N-(terc-butil)acrilamida.

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 3 hasta 50% en peso, particularmente preferible 5 hasta 40% en peso, en especial 10 hasta 35% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de al menos una composición del componente b) incorporado en forma de unidad polimerizada.

Monómero c)

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 5 hasta 40% en peso, particularmente preferible 7 hasta 35% en peso, en especial 10 hasta 30% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de ácido acrílico (= monómero c)) incorporado en forma de unidades polimerizadas.

Para la preparación de los copolímeros, el ácido acrílico c) puede usarse parcial o totalmente en forma des-protonizada. Los iones opuestos del mismo se derivan luego preferiblemente a partir de bases tal como se describe abajo para establecer el pH en la polimerización o en el polímero obtenido.

En una forma especial de realización los copolímeros de acuerdo con la invención están compuestos de unidades de monómeros de los monómeros ya mencionados a), b) y c). En otras formas de realización los copolímeros de acuerdo con la invención contienen adicionalmente monómeros incorporados como unidades polimerizadas. Monómeros adicionalmente adecuados se mencionan abajo.

Monómero d)

En una forma preferida de realización el copolímero contiene adicionalmente ácido metacrílico (= monómero d)) incorporado en forma de unidades polimerizadas. De manera preferible los copolímeros contienen entonces hasta 25% en peso, particularmente preferible hasta 20% en peso, en particular hasta 15% en peso, con respecto al peso

total del monómero usado para la polimerización, ácido metacrílico incorporado como unidad polimerizada. Si se usa el ácido metacrílico para la polimerización, entonces se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 1% en peso, particularmente preferible al menos 5% en peso.

Monómero e)

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden comprender, incorporado en forma de unidad polimerizada, adicionalmente al menos un compuesto que tiene un enlace doble α,β -etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres y al menos un grupo cationogénico y/o catiónico por molécula.

Preferible los grupos cationogénicos o catiónicos del componente e) son grupos que contienen nitrógeno, como grupos amina primarios, secundarios y terciarios, así como grupos amonio cuaternarios. Preferiblemente los grupos que contienen nitrógeno son grupos amino terciarios. Para la polimerización se prefieren los compuestos e) en forma no cargada. Aunque también es adecuado el uso en forma cargada. Los grupos cargados como cationes pueden producirse, por ejemplo, a partir del nitrógeno de amina mediante protonación, por ejemplo con ácidos carboxílicos mono- o polivalentes, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Preferiblemente el componente e) se selecciona de entre ésteres α,β -etilénicamente insaturado de ácidos mono- y dicarboxílicos con aminoalcoholes, que pueden estar mono- o dialquilados en el nitrógeno de amina, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados α,β -etilénicamente con diaminas, las cuales tienen un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno vinilo y alilo sustituidos, compuestos heteroaromáticos vinilo y alilosustituidos y mezclas de los mismos.

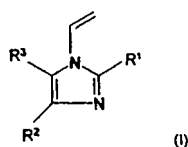
Adecuados como compuestos e) son los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes. Los aminoalcoholes de C_2 - C_{12} , que están mono- o dialquilados de C_1 - C_8 en el nitrógeno de la amina. Como componentes ácidos de estos ésteres son adecuados, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido protónico, anhídrido de ácido maléico, monobutilmaleato y mezclas de los mismos. Se prefiere usar ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Particularmente preferibles como compuestos e) son N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(n-butil)aminoetil(met)acrilato, N-(terc-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato. En particular se prefiere usar como compuesto e) N-(terc-butilo)aminoetilacrilato y N-(terc-butilo)aminoetilmetacrilato.

Monómeros e) adecuados son además las amidas de los ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados ya mencionados con diaminas, que tienen al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren diaminas que tienen un grupo amino terciario y un grupo amino primario o secundario. Como monómeros e) se prefiere usar N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida. Particularmente se prefiere usar N-[3-(dimetil-amino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

Monómeros e) adecuados son además N,N-dialilamina y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición de ácido. El alquilo en este caso es preferiblemente alquilo de C_1 - C_{24} . Se prefiere, por ejemplo, N,N-dialil-N-metilamina.

Monómeros e) adecuados son además heterociclos de nitrógeno vinilo y alilo sustituidos, como N-vinilimidazol, derivados de N-vinilimidazol, por ejemplo N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinilo y alilo sustituidos, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de las mismas.

Monómeros e) adecuados son también N-vinilimidazoles de la fórmula general (I), en la cual R^1 hasta R^3 son hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 o fenilo



ES 2 310 764 T3

Ejemplos de compuestos de la fórmula general (I) se infieren de la siguiente tabla I:

TABLA 1

5

10

15

20

25

30

R¹	R²	R³
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		

35

Particularmente son preferibles los compuestos e) seleccionados entre N-(terc-butiloamino)etil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida, vinilimidazol y mezclas de los mismos.

40

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen preferiblemente hasta 25% en peso, particularmente preferible hasta 20% en peso, en especial hasta 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de al menos un monómero e) incorporado en forma de unidad polimerizada. Si se usa un monómero e), entonces se prefiere en una cantidad de al menos 1% en peso, particularmente se prefiere al menos 2% en peso.

45 *Monómero f)*

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente, incorporados como unidades polimerizadas, al menos un monómero f) copolimerizable, diferente de los componentes a) hasta e).

50

Preferiblemente el componente f) se selecciona de ésteres, diferentes del componente a), α,β -etilénicamente insaturados de ácidos mono- y dicarboxílicos con alcoholes de C₁-C₃₀ y alcandioles de C₁-C₃₀, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C₂-C₃₀, que tienen un grupo amino primario o secundario, N-vinil-lactamas, N-vinil-amidas de ácidos monocarboxílicos saturados, amidas primarias, diferentes del componente b), de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo- y N,N-dialquilo, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀, viniléteres, vinilaromáticos, vinilhaluros, vinilidenhaluros, monoolefinas de C₁-C₈, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles y mezclas de los mismos.

55

60

N-vinilo-lactamas adecuadas como monómeros f) son N-vinilo-lactamas no sustituidas y derivados de N-vinilo-lactama, que pueden tener, por ejemplo, uno o varios sustituyentes de alquilo de C₁-C₆, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc-butilo, etc. Estos incluyen, 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-caprolactama, etc. En una forma preferida de realización los copolímeros de acuerdo con la invención no contienen N-vinilo-lactamas incorporadas como unidades polimerizadas.

65

Compuestos de N-vinilamida adecuados como monómeros f) son, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-

ES 2 310 764 T3

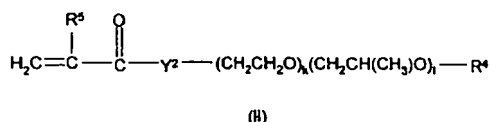
N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida. En una realización preferida los copolímeros de acuerdo con la invención no contienen compuestos N-vinilamida incorporados como unidades polimerizadas.

Monómeros f) adicionalmente adecuadas son además 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.

Monómeros f) adicionalmente adecuados son además 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.

Monómeros f) adecuados son también polieteracrilatos, por los cuales se entienden en el marco de esta invención en general ésteres de ácidos mono- y di-carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con polieteroles. Los polieteroles adecuados son sustancias lineales o ramificadas que tienen grupos hidroxilo que están en el extremo y que contienen enlaces de éter. En general tienen un peso molecular en el rango de alrededor de 150 hasta 20000. Polieteroles adecuados son polialquilenglicoles, como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Los óxidos de alquileo adecuados para la producción de polímeros de óxidos de alquileo son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden comprender las unidades de óxido de alquileo incorporadas aleatoriamente en forma de bloques. Se prefieren copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno.

Como componente f) se prefieren polieteracrilatos de la fórmula general II



en la cual

la secuencia de las unidades de óxido de alquileo puede ser cualquiera

k y l, independientemente uno de otro, son un número entero de 0 hasta 1000, y la suma de k y l es de al menos 5,

R⁴ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₀ o cicloalquilo de C₅-C₈,

R⁵ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₈,

Y² es O o NR⁶, y R⁶ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₀ o cicloalquilo de C₅-C₈,

Preferiblemente k es un número entero de 1 hasta 500, en especial 3 hasta 250. Preferiblemente l es un número entero de 0 hasta 100.

R⁵ es preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en especial es hidrógeno, metilo o etilo.

Preferiblemente R⁴ en la fórmula II es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitoilo o estearilo.

Preferiblemente Y² en la fórmula II es O o NH.

Polieteracrilatos f) adecuados son por ejemplo los productos de policondensación de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados ya mencionados cloruros ácidos, amidas ácidas y anhídridos con polieteroles. Polieteroles adecuados pueden prepararse fácilmente haciendo reaccionar óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epiclorhidrina con una molécula iniciadora, tal como agua o un alcohol de cadena corta R⁴-OH. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alternadamente sucesiva o como mezcla. Los poliéteracrilatos e) pueden usarse solos o en mezclas para la producción de los polímeros usados de acuerdo con la invención.

Monómeros f) adicionalmente adecuados son metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, 2-pentil(met)acrilato, 3-pentil(met)acrilato, isopentilacrilato, neopentilacrilato, etiletacrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, sec.-butil(met)acrilato, isobutil(met)acrilato, terc-butiloetacrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil

ES 2 310 764 T3

(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, arraquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitoleinil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato y mezclas de los mismos. Monómeros e) preferidos son los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos a,b-etilénicamente insaturados con alcanos de C₁-C₄.

Monómeros f) adicionalmente adecuados son además N-(n-Butil)metacrilamida, N-(sec.-butil)metacrilamida, N-(terc-butilo)metacrilamida, N-(n-pentil)(met)acrilamida, N-(n-hexil)(met)acrilamida, N-(n-heptil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(terc-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, N-etilhexil (met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil (met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitoil(met)acrilamida, N-heptadecil (met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-arraquinil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignocerenil (met)acrilamida, N-cerotinil(met)acrilamida, N-melissinil(met)acrilamida, N-palmitoleinil(met)acrilamida, N-oleil (met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida.

Monómeros f) adicionalmente adecuados son además vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato y mezclas de los mismos.

Monómeros f) adicionalmente adecuados son además etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, a-metil-estireno, acrilonitrilo, metacrilnitrilo, vinilcloruro, vinilidencloruro, vinilfluoruro, vinilidenfluoruro y mezclas de los mismos.

Los monómeros f) adicionales ya mencionadas pueden usarse individualmente o en forma de mezclas cualesquiera.

Preferiblemente los copolímeros de acuerdo con la invención contienen al menos un compuesto f) incorporado en forma de unidades poliméricas, que se seleccionan de entre alquilmetacrilatos de C₁-C₃, hidroxialquilo de C₁-C₃-metacrilatos y mezclas de los mismos. Particularmente se prefieren etilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato y mezclas de los mismos. En especial se usa etilmetacrilato. Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen estos monómeros incorporados como unidades polimerizadas preferiblemente en una cantidad a lo sumo de 50% en peso, particularmente preferible a lo sumo de 45% en peso, con respecto al peso total de los compuestos del componente a) y estos compuestos f).

Los copolímeros de acuerdo con la invención contienen preferiblemente hasta 25% en peso, particularmente preferible hasta 20% en peso, en particular hasta 15% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de al menos un monómero f) incorporado en forma de unidades polimerizadas. Si se usa un monómero f), se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1% en peso, particularmente preferible de al menos 1% en peso y en particular de al menos 5% en peso.

Agente reticulador g)

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden contener si se desea al menos un agente reticulador, es decir un compuesto con dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, incorporados en forma de unidades polimerizadas.

Preferiblemente se usan reticuladores en una cantidad de 0,01 hasta 3% en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 2% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización.

Reticuladores g) adecuados son, por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, éteres de alilo o éteres de vinilo de al menos alcoholes dihidrícos. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de fundamento pueden esterificarse o esterificarse total o parcialmente; los reticuladores contienen sin embargo al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de los alcoholes que sirven de fundamento son alcoholes dihidrícos como 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2,3-butandiol, 1,4-butandiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentandiol, 1,5-pentandiol, 1,2-hexandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, 1,2-dodecandiol, 1,12-dodecandiol, neopentilglicol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, ácido hidroxipiválico-neopentilglicolmonoéster, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tio-pentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofurano con pesos moleculares de 200 hasta 10000, respectivamente. Además de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden usarse los copolímeros en bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes que sirven de fundamento con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitol, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Obviamente los alcoholes polihídricos también pueden usarse después de la conversión con óxido de etileno u óxido de propileno en calidad de los etoxilatos o propoxilatos correspondientes. Los alcoholes polihídricos pueden convertirse primero también en los éteres de glicidilo correspondientes mediante reacción con epiclorhidrina.

ES 2 310 764 T3

Otros reticuladores adecuados g) son los ésteres de vinilo o los ésteres de alcoholes monohídricos insaturados con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de C₃-C₆, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol de alilo, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol de dicitlopentenilo, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol de crotilo o cis-9-octadecen-1-ol. También puede esterificarse alcoholes monohídricos, insaturados con ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácido masónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros reticuladores adecuados g) son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes arriba descritos, por ejemplo del ácido oleico, ácido protónico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

Otros reticuladores g) adecuados son uretandiacrilatos y uretanpoliacrilatos, como los que están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo la marca Laromer®.

Además, como reticuladores g) son adecuados hidrocarburos alifáticos de cadena recta o ramificada, lineales o cíclicos, o aromáticos, que disponen de al menos dos enlaces dobles; en el caso de hidrocarburos alifáticos pueden no estar conjugados. Por ejemplo, divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 hasta 20000.

Además como reticuladores g) son adecuadas la amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico y N-alilamina de al menos aminas 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 isoforondiamina. También son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o al menos ácidos carboxílicos divalentes, tal como ya se describieron arriba.

Además, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, como por ejemplo trialilmetilamonio cloruro o -metilsulfato, también son adecuados como reticulador g).

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

Otros reticuladores g) adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Obviamente también pueden usarse mezclas de los compuestos g) previamente mencionados. Preferiblemente se usan reticuladores g) solubles en agua.

Particularmente los reticuladores g) usados preferiblemente son, por ejemplo, metilenbisacrilamida, trialilamina y sales de trialilalquilamonio, divinilimidazol, éter de pentaeritritilo alilo, N,N'-diviniletilenurea, productos de reacción de alcoholes polivalentes con ácido acrílico o ácido metacrílico, metacrilato y acrilato de óxidos de polialquileno

o alcoholes polivalentes, que hayan sido reaccionados con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o epíclorhidrina.

Muy particularmente preferibles como reticuladores g) son éter de pentaeritritilo trialilo, metilenbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio y acrilato de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina o acrilato de glicol, butandiol, trimetilolpropano o glicerina, reaccionado con óxido de etileno y/o epíclorhidrina.

Se prefieren copolímeros que comprenden

- 30 hasta 90% en peso, particularmente preferible 40 hasta 85% en peso, de al menos un compuesto a),

- 3 hasta 50% en peso, particularmente preferible 5 hasta 40% en peso, en particular 10 hasta 35% en peso, de al menos un compuesto b),

- 5 hasta 40% en peso, particularmente preferible 7 hasta 35% en peso, en particular 10 hasta 30% en peso, de ácido acrílico c),

- 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 1 hasta 20% en peso, en particular 5 hasta 15% en peso de ácido metacrílico d),

- 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 1 hasta 20% en peso, en particular 2 hasta 10% en peso, de al menos un compuesto e);

- 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 20% en peso, en particular 5 hasta 15% en peso, de al menos un compuesto f),

ES 2 310 764 T3

- 0 hasta 5% en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 3% en peso, en particular 0,1 hasta 2% en peso, de al menos un reticulador g),

incorporados como unidades polimerizadas.

5

Una realización preferida son copolímeros, que se componen de unidades de repetición de

10

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida, y
- ácido acrílico.

15

Otra realización preferida son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

20

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

25

Otra realización preferida son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

30

- terc-butilacrilato,
- N-acriloilmorfolina o N,N-dimetilacrilamida y
- ácido acrílico.

35

Otra realización preferida son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

40

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida y/o N-acriloilmorfolina y/o N,N-dimetilacrilamida

y

45

- ácido acrílico.

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de

50

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida y/o N-acriloilmorfolina y/o N,N-dimetilacrilamida,

55

- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

60

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de

65

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- N-vinilpirrolidona y
- ácido acrílico.

ES 2 310 764 T3

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- N-vinilpirrolidona,
- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida, y
- ácido acrílico.

Otra realización preferida son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílicoamida y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- N-(terc-butilo)aminoetil(met)acrilato o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida o N-vinilimidazol.

Otra realización preferida son los copolímeros que se componen de unidades de repetición de -terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,

- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico,
- ácido metacrílico y
- N-(terc-butilo)aminoetil(met)acrilato o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida o N-vinilimidazol.

Además, se prefieren copolímeros que contienen

- a) terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,
- b) amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- c) ácido acrílico y

ES 2 310 764 T3

- f) al menos un compuesto que se selecciona de entre C₁-C₃-alquilmetacrilatos, hidrox-C₁-C₃-alquilmetacrilatos y mezclas de los mismos, incorporados en forma de unidades polimerizadas, con la condición de que la porción de cantidad en peso del componente a) es igual o mayor que la porción de cantidad en peso del componente f).

Una realización preferida son copolímeros que contienen

- a) terc-butilacrilato,
- b) amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- c) ácido acrílico,
- d) ácido metacrílico,
- f) etilmetacrilato y/o hidroxietilmetacrilato

incorporados en forma de unidades polimerizadas, con la condición de que la parte de cantidad en peso del componente a) es igual o mayor que la parte de cantidad en peso del componente f).

Una realización particularmente preferible son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- etilmetacrilato

con la condición de que la porción de cantidad en peso del terc-butilacrilato es igual o mayor que la porción de cantidad en peso de etilmetacrilato.

Otra realización particularmente preferible son copolímeros que se componen de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico
- ácido metacrílico y
- etilmetacrilato

con la condición de que la porción de cantidad en peso de terc-butilacrilato es igual o mayor que la porción de cantidad en peso de etilmetacrilato.

Se prefieren copolímeros que contienen respectivamente, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización,

- 40 hasta 80% en peso, preferible 45 hasta 75% en peso, de terc-butilacrilato y etil-metacrilato, con la condición de que la porción en peso de terc-butilometacrilato es igual o mayor que la porción de la cantidad en peso de etilmetacrilato,

- 5 hasta 30% en peso, preferible 7 hasta 25% en peso, amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

- 5 hasta 30% en peso, preferible 5 hasta 15% en peso, de ácido acrílico y

- 0 hasta 25% en peso, preferible 5 hasta 20% en peso, de ácido metacrílico

incorporados en forma de unidades polimerizadas.

ES 2 310 764 T3

La preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante polimerización en solución, de precipitación, en suspensión o en emulsión. Métodos de este tipo ya son conocidos en principio para el técnico en la materia. Se prefiere la preparación mediante polimerización en solución.

5 Los solventes preferidos para la polimerización son solventes acuosos como agua y mezclas de agua con solventes miscibles con agua, por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, terc-butanol, n-hexanol y ciclohexanol así como glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol así como los éteres de metilo o etilo de los alcoholes divalentes, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares promedio de hasta alrededor de 3000, glicerina y dioxano. Particularmente se prefiere la polimerización en
10 agua o una mezcla de agua/alcohol, por ejemplo en una mezcla de agua/etanol.

La polimerización puede llevarse a cabo en principio en el valor de pH resultante por los monómeros usados. Si para la polimerización se usa al menos una N-vinilo-lactama (= componente f)), el valor de pH del medio de polimerización se establece preferiblemente a un valor de 5 hasta 8, preferible 6 hasta 7. Es ventajoso mantener entonces el valor de pH
15 durante la polimerización en este rango. Para establecer el valor de pH antes, durante o después de la polimerización son adecuados en principio todas las bases inorgánicas u orgánicas (y opcionalmente ácidos), en especial aquellos que además de una formación de sal cualquiera no tienen reacción con los monómeros. Bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino y alcalino térreo, amoníaco así como aminas primarias, secundarias y terciarias, como trietilamina, así como amino-alcoholes, tal como trietanolamina, metildietanolamina, dimetiletanolamina o 2-
20 amino-2-metilpropanol. Para establecer el valor de pH se prefiere usar al menos una amina terciaria que se seleccione especialmente de entre N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina y mezclas de las mismas. Si para la polimerización se usa al menos una N-vinilolactama (= componente f)), entonces el valor de pH del medio de polimerización se establece preferiblemente con N,N-dimetiletanolamina.

25 Las temperaturas de polimerización se encuentran preferiblemente en un rango de cerca de 30 hasta 120°C, particularmente preferible de 40 hasta 100°C. La polimerización se efectúa usualmente a presión atmosférica aunque puede también transcurrir a presión disminuida o elevada. Un rango de presión adecuado se encuentra entre 1 y 5 bar.

30 Para la copolimerización los monómeros pueden polimerizarse con ayuda de iniciadores que forman radicales.

Como iniciadores para la polimerización radical pueden usarse los peroxo- y azo- compuestos usuales para esto, como por ejemplo peroxidisulfatos de metal alcalino o amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-terc-butiloperóxido, terc-butiloperbenzoato, terc-butiloperpivalato, terc-butiloperoxi-2-etilhexanoato, terc-
35 butilopermaleinato, cumolhidroperóxido, diisopropilperoxidicarbamato, bis-(o-toluoil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilauroilperóxido, terc-butiloperisobutirato, terc-butiloperacetato, di-terc-amilperóxido, terc-butilohidroperóxido, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-amidinopropan)hidrocloruros (V50 de Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores redox, como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, terc-butilohidroperóxido/
40 do/bisulfito de sodio, terc-butilohidroperóxido/hidroximetanosulfonato de sodio, H_2O_2/Cu^I .

Para establecer el peso molecular, la polimerización puede efectuarse en presencia de al menos un regulador. Los reguladores que pueden usarse son los compuestos convencionales conocidos para una persona versada en la materia como, por ejemplo, compuestos de azufre, por ejemplo mercaptoetanol, 2-etilhexiltioglicolato, ácido tioglicólico o
45 dodecilmercaptano así como tribromclorometano u otros compuestos que actúan como reguladores sobre el peso molecular de los polímeros obtenidos. Un regulador preferido es cisteína.

Con el fin de obtener polímeros muy puros que tienen un contenido residual de monómero, la polimerización (polimerización principal) puede seguirse de un paso de post- polimerización. La post-polimerización puede efectuarse
50 en presencia del mismo sistema iniciador como la polimerización principal o de un sistema iniciador que difiere del mismo. Preferiblemente, la post-polimerización se efectúa al menos a la misma temperatura que la polimerización principal, preferiblemente a una temperatura más alta que la polimerización principal. Si se desea, la partida (o tanda) de reacción puede someterse a lavado con vapor o mediante destilación con vapor después de la polimerización o entre el primer y segundo paso de polimerización.

55 Si al preparar el polímero se usa un solvente orgánico este puede separarse mediante métodos usuales conocidos por la persona versada en la materia, por ejemplo mediante destilación a presión disminuida.

Las composiciones poliméricas líquidas obtenidas pueden convertirse a una forma de polvo mediante diversos
60 procesos de secamiento; por ejemplo, secado por aspersión, secado por aspersión fluidizada, secado con rodillos o secado por congelamiento. Se usa preferiblemente el secado por aspersión. Los polvos de polímero seco obtenidos de esta manera pueden convertirse nuevamente de manera ventajosa en solución o dispersión acuosa mediante disolución o redispersión en agua. Los polvos de copolímero tienen la ventaja de almacenarse mejor y transportarse más fácil y normalmente tienen menos tendencia a dejarse atacar por gérmenes. Estos incluyen generalmente polímeros aniónicos,
65 catiónicos, anfóteros y neutrales.

Los copolímeros descritos previamente son muy útiles para la preparación de composiciones cosméticas y farmacéuticas. Sirven, por ejemplo, como formadores de película polimérica en formulaciones para higiene personal, lo

ES 2 310 764 T3

cual incluye el uso en formulaciones cosméticas para superficies queratinosas, tales como piel, pelo y uñas, y también preparaciones para la higiene oral. Pueden usarse y formularse universalmente en un rango muy amplio de formulaciones cosméticas y son compatibles con los componentes convencionales. Los copolímeros de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para la preparación de composiciones cosméticas para el pelo. En comparación con polímeros convencionales conocidos del estado de la técnica son ventajosamente adecuados para la preparación de peinados elásticos en combinación con una fijación fuerte (también con una humedad atmosférica alta). Los copolímeros de acuerdo con la invención también tienen buena compatibilidad con el propelente, buena solubilidad en agua o en mezclas de solvente agua/alcohol y son apropiados para usar en formulaciones de bajo contenido de VOC, además pueden lavarse fácilmente. Además, tienen normalmente buenas propiedades de acondicionamiento; es decir, mejoran el cabello tratado con los mismos en sus propiedades sensoriales, tales como el tacto, volumen, manejabilidad, etc. Las formulaciones de aspersiones para cabello a base de los copolímeros de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades reológicas y buena capacidad de aspersión.

15 *Soportes cosméticamente aceptables B)*

Los productos de acuerdo con la invención comprenden un soporte B) aceptable desde el punto de vista cosmético o farmacéutico, el cual se selecciona de

- i) agua,
 - ii) solventes orgánicos miscibles con agua, preferiblemente C₂-C₄-alcanoles, en particular etanol,
 - iii) aceites, grasas, ceras,
 - iv) ésteres de ácidos monocarboxílicos de C₆-C₃₀ con alcoholes mono-, di- o trivalentes (mono-, di- o trihídricos); estos ésteres se diferencian de iii).
 - v) hidrocarburos saturados acíclicos o cíclicos,
 - vi) ácidos grasos,
 - vii) alcoholes grasos,
 - viii) gases propelentes,
- y mezclas de los mismos.

Los productos de acuerdo con la invención tienen, por ejemplo, un componente de aceite o grasa B) que se selecciona de entre: hidrocarburos de baja polaridad, tales como aceites minerales; hidrocarburos saturados lineales, preferiblemente con más de 8 átomos de C, tales como tetradecano, hexadecano, octadecano etc.; hidrocarburos cíclicos tales como decahidronaftalina; hidrocarburos ramificados, aceites de origen animal y vegetal; ceras, ésteres de cera, vaselina; ésteres, preferible ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo los ésteres de monoalcoholes de C₁-C₂₄ con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₂₂, como isopropilisoestearato, n-propilmiristato, iso-propilmiristato, n-propilpalmitato, iso-propilpalmitato, hexacosanilpalmitato, octacosanilpalmitato, triacontanilpalmitato, dotriacontanilpalmitato, tetratriacontanilpalmitato, hexacosanilestearato, octacosanilestearato, triacontanilestearato, dotriacontanilestearato, tetratriacontanilestearato; salicilatos, como salicilatos de C₁-C₁₀, por ejemplo octilsalicilato; ésteres de benzoato, como alquilbenzoatos de C₁₀-C₁₅, benzilbenzoato; otros ésteres cosméticos, como triglicéridos de ácido graso, propilenglicolmonolaurato, polietilenglicolmonolaurato, alquilolactatos de C₁₀-C₁₅, etc. y mezclas de los mismos.

Aceites de silicona adecuados B) son por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio numérico de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) se encuentra preferiblemente en un rango de alrededor de 1000 hasta 150000 g/mol. Siloxanos cíclicos preferidos tienen anillos de 4 hasta 8 miembros. Los siloxanos cíclicos adecuados se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación ciclometicona.

Los componentes de aceite o grasa preferidos B) se seleccionan de parafinas y parafinas líquidas; vaselina; grasas y aceites naturales, tales como aceite de ricino, aceite de soya, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de ajonjolí, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendra, aceite de semilla de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, blanco de ballena, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos, tales como alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol cetílico; ácidos grasos, como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácidos grasos, saturados, insaturados y sustituidos, diferentes de los primeros; ceras, como cera de abejas, cera carnauba, cera de candelilla, blanco de ballena y mezclas de los componentes de aceite o grasa arriba mencionados.

ES 2 310 764 T3

Componentes de aceite o grasa compatibles desde el punto de vista cosmético y farmacéutico B) se describen en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika (Fundamentos y formulaciones de cosmetología), 2. Edición, Verlag Hüthig (editorial), Heidelberg, páginas 319 - 355, la cual se incorpora como referencia.

- 5 Soportes hidrófilos adecuados B) se seleccionan de entre agua, alcoholes mono-, bi- o polihídricos con preferiblemente 1 hasta 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, iso-propanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

10 Los productos cosméticos de acuerdo con la invención pueden ser composiciones cosméticas para la piel, composiciones cosméticas para el cabello o composiciones dermatológicas, para higiene o farmacéuticas. Debido a sus propiedades de formación de película, los copolímeros y complejos polielectrolíticos descritos arriba son adecuados en particular como aditivos para cosméticos para la piel y el cabello.

15 Preferiblemente los productos de acuerdo con la invención se presentan en forma de un aspersor, gel, espuma, ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. Si se desea, también pueden usarse liposomas o microesferas.

Los productos activos cosméticos o farmacéuticos pueden comprender adicionalmente sustancias activas desde el punto de vista cosmético y/o dermatológico así como sustancias auxiliares (excipientes).

20 Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención comprenden preferiblemente al menos un copolímero (= componente A) tal como ya se definió, al menos un soporte B) tal como ya se definió y al menos un componente que se diferencia de los anteriores y se selecciona de sustancias activas desde el punto de vista cosmético, emulsionantes, surfactantes, preservantes, aceites de perfume, espesantes, polímeros para cabello, acondicionadores para cabello y piel, polímeros injertados, polímeros solubles o capaces de dispersarse en agua y que contienen silicona, protectores solare, blanqueadores, formadores de gel, productos para el cuidado, colorantes, composiciones para tinctura, composiciones para bronceado, tintas, pigmentos, agentes de consistencia, humectantes, agentes re-engrasantes, colágeno, productos de hidrólisis de proteína, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, agentes antiestáticos, emolientes y suavizantes.

30 Los espesantes usuales en tales formulaciones son ácidos poliacrílicos reticulados y derivados de los mismos, polisacáridos y derivados de los mismos, tales como goma xantano, agar agar, alginatos o tilosas, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa o hidroxicarboximetilcelulosa, alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona. Preferiblemente se usan espesantes no iónicos.

35 Sustancias activas desde el punto de vista cosmético y/o dermatológico adecuadas son, por ejemplo, sustancias activas que imparten color, composiciones para pigmentar piel y pelo, composiciones para tinturar, composiciones para broncear, blanqueadores, sustancias endurecedores de queratina, sustancias activas antimicrobianas, sustancias activas como filtros de luz, sustancias activas repelentes, sustancias con un efecto hiperémico, sustancias queratolíticas y queratoplásticas, sustancias activas anticasca, agentes antiflogísticos (antipiréticos), sustancias con efecto queratinizante, antioxidantes o sustancias activas para atrapar radicales libres, sustancias humectantes de piel, que la humectan y la mantienen humectada, sustancias activas re-engrasantes, sustancias activas antieritematosas o antialérgicas y mezclas de las mismas.

45 Sustancias para bronceado artificial que son adecuadas para broncear la piel sin exposición natural o artificial a los rayos UV son, por ejemplo, dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscaras de nuez. Sustancias endurecedores de queratina adecuadas son normalmente sustancias activas como las que se usan también en los antitranspirantes, como por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxicloloruro de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se usan agentes activos antimicrobianos para eliminar microorganismos o para inhibir su crecimiento y de esta manera sirven tanto como preservantes y como desodorantes que reducen la formación o la intensidad del olor corporal. Estos incluyen, 50 por ejemplo, preservantes conocidos por la persona versada en la materia, tales como éster de ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Sustancias activas desodorantes de este tipo son, por ejemplo, ricinoleato de cinc, triclosan, alquilolamidas de ácido undecilénico, ésteres trietilo de ácido cítrico, clorhexidina, etc. Sustancias activas como filtro de luz que son adecuadas son sustancias que absorben rayos UV en el rango UV-B y/o UV-A. Los filtros UV adecuados son por ejemplo 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinas, en las 55 que los grupos arilo pueden tener respectivamente al menos un sustituyente que se selecciona preferiblemente de entre hidroxi, alcoxi, especialmente metoxi, alcocarbonilo, especialmente metoxicarbonilo y etoxicarbonilo y mezclas de los mismos. Además, son adecuados el éster de ácido aminobenzoico, éster de ácido cinámico, benzofenonas, derivados de alcanfor y pigmentos que proporcionan apantallamiento de los rayos UV, tales como dióxido de titanio, talco y óxido de cinc. Las sustancias activas como repelentes son compuestos que están en capacidad de mantener a distancia de los humanos, o de repeler, a ciertos animales, en particular insectos. Estos incluyen, por ejemplo, 2-etil-1,3-hexandiol, N,N-dietyl-m-toluamida, etc. Sustancias adecuadas con efecto hiperémico y que estimulan el flujo de sangre en la piel son, por ejemplo, aceites esenciales (etéricos) tales como aceite de agujas de pino montano, lavanda, romero, enebrina, extracto de castaña de indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de yerba, etilacetato, alcánfor, mentol, aceite de pimienta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Sustancias con efecto queratolítico 65 y queratoplástico que son adecuadas son, por ejemplo, ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Sustancias con efecto anticasca son, por ejemplo, azufre, azufre polietilenglicol sorbitan monooleato, azufre ricinol polietoxilato, cinc pirition, aluminio pirition, etc. Agentes antiflogísticos adecuados, que contrarrestan las irritaciones de la piel son, por ejemplo, alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, panthenol, etc.

ES 2 310 764 T3

Los productos cosméticos de acuerdo con la invención pueden contener como sustancias activas cosméticas y/o farmacéuticas (así como también opcionalmente como auxiliar o excipiente) al menos un polímero aceptable desde el punto de vista cosmético o farmacéutico.

5 Polímeros aniónicos preferidos como polímeros adicionales son, por ejemplo, homo- y co-polímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico y sales de los mismos. Estos incluyen también polímeros reticulados de ácido acrílico, tal como el que se encuentra disponible bajo el nombre INCI de carbomer. Homopolímeros reticulados del ácido reticulado de este tipo se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre Carbopol® de la empresa BF GOODRICH. También se prefieren polímeros de poliacrilato reticulados, modificados hidrofóbicamente, como Carbopol® Ultrez 21
10 de la empresa Noveon.

Otros ejemplos de polímeros aniónicos adicionales que son adecuados son los copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales sódicas de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, poliuretanos y poliureas. Polímeros particularmente adecuados son los copolímeros de ácido
15 (met)acrílico y los poliéteracrilatos, en los cuales la cadena de poliéter está terminada con un residuo alquilo de C₈-C₃₀. Estos incluyen copolímeros de acrilato/beheneth-25-metacrilato, los cuales se encuentran disponibles bajo la denominación Aculin® de la empresa Rohm y Haas. Polímeros particularmente adecuados son además 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-terc-butiloacrilamida, etilacrilato,
20 ácido acrílico (Ultrasound® 8, strong (fuerte)), copolímeros de vinilacetato, ácido crotonico y opcionalmente otros ésteres de vinilo (por ejemplo Luviset® Marken), copolímeros de anhídrido de ácido maléico, opcionalmente reaccionado con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo carboxifuncionales, t-butilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófobos, como por ejemplo ésteres alquilo de C₄-C₃₀ del ácido (met)acrílico, ésteres alquilo de C₄-C₃₀ vinilo, éteres de alquilo de C₄-C₃₀ vinilo y ácido hialurónico. Ejemplos de polímeros aniónicos son además copolímeros de acetato de
25 vinilo/ácido protónico, como se encuentran en el comercio, por ejemplo, bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, disponibles bajo las marcas mercantiles Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son el terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato disponible bajo el nombre Luviflex® VBM-35 (BASF) y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio.
30

El grupo que comprende polímeros aniónicos adecuados comprende además, por ejemplo Balance® CR (National Starch; Copolímero acrilato), Balance® 0/55 (National Starch; Copolímero acrilato), Balance® 47 (National Starch; copolímero de octilacrilamida/acrilato/butilaminoetilmetacrilato), Aquaflex® FX 64 (ISP; copolímero de isobutileno/etilmaleimida/hidroxietilmaleimida), Aquaflex® SF-40 (ISP/National Starch; copolímero de VP/vinil caprolactama/DMAPA acrilato), Allianz® LT-1 20 (ISP; Rohm & Haas; copolímero de acrilato/C1-2 succinato/hidroxiacrilato), Aquarez® HS (Eastman; Poliester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; copolímero de metacrilatoiletilbetaína/metacrilato), Diaformer® Z-711 (Clariant; copolímero de metacrilatoiletil N-óxido/metacrilato), Diaformer® Z-712 (Clariant; copolímero de metacrilatoiletil N-óxido/metacrilato), Omnirez® 2000 (ISP; monoetilésteres de poli(metilviniléter/ácido
40 maleico en etanol), Amfomer® HC (National Starch; copolímero de acrilato/octilacrilamida), Amfomer® 28-4910 (National Starch; copolímero de octilacrilamida/acrilato/butilaminoetilmetacrilato), Advantage® HC 37 (ISP; terpolímero de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato), Advantage® LC55 y LC80 o LC A y LC E, Advantage® Plus (ISP; copolímero de VA/butilo maleato/isobornilo acrilato), Aculine® 258 (Rohm & Haas; copolímero de acrilato/hidroxiésteracrilato), Luviset® P.U.R. (BASF, Poliuretane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48
45 (Eastman), Stileze® CC-10 (ISP; VP/DMAPA copolímero acrilato), Stileze® 2000 (ISP; copolímero VP/acrilato/laurilo metacrilato), DynamX (National Starch; Poliurethane-14 copolímero de AMP-acrilato), Resyn XP (National Starch; copolímero de acrilato/octilacrilamida), Fixomer A-30 (Ondeo Nalco; Poliacido metacrílico (y) ácido acrilamidometilpropansulfónico), Fixate G-100 (Noveon; copolímero de AMP-acrilato/alilo metacrilato).

50 Polímeros adicionalmente adecuados se describen también en la US 3,405,084 como terpolímeros de vinilpirrolidona, (met)acrilato alquilo de C₁-C₁₀, cicloalquilo y arileno y ácido acrílico. Polímeros adicionalmente adecuados son además los terpolímeros descritos en EP-A-0 257 444 y EP-A-0 480 280 de vinilpirrolidona, terc-butilo(met)acrilato y ácido (met)acrílico. Polímeros adicionalmente adecuados son además los copolímeros descritos en DE-A-42 23 066, los cuales contienen al menos un éster de ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico así como N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama, incorporados en forma de unidades polimerizadas. Se hace referencia aquí a la divulgación de estos documentos.
55

Además, los polímeros adecuados que contienen carboxilo son los poliuretanos que contienen carboxilo.

60 La EP-A-636361 divulga copolímeros en bloque adecuados con bloques de polisiloxano y bloques de poliuretano/poliurea, los cuales tienen grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico. Poliuretanos adecuados que contienen silicona son también los que se describen en la WO 97/25021 y en la EP-A-751 162. Poliuretanos adecuados se describen también en la DE-A-42 25 045, la cual se incorpora aquí como referencia en todo su alcance. Estos poliuretanos se construyen en principio de
65

i) al menos un compuesto que contiene dos o más átomos de hidrógeno por molécula,

ii) al menos un diol que contiene grupos de ácido carboxílico o una sal del mismo y

iii) al menos un poliisocianato.

- 5 El componente i) es, por ejemplo, dioles, diaminas, aminoalcoholes, y mezclas de los mismos. El peso molecular de estos compuestos se encuentra preferiblemente en un rango de aproximadamente 56 hasta 280. Si se desea hasta el 3% molar de los compuestos mencionados puede reemplazarse por trioles o triaminas.

10 Los dioles útiles i) son por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexandimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de los mismos. Se prefiere usar neopentilglicol y/o ciclohexandimetilol. Aminoalcoholes i) adecuados son 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. Diaminas i) adecuadas son por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano así como α,ω -diaminopoliéter, que pueden producirse mediante afinación de óxidos de polialquileño con amoniaco.

15 El componente i) también puede ser un polímero con un peso molecular promedio en el rango de cerca de 300 hasta 5000, preferible cerca de 400 hasta 4000, en particular 500 hasta 3000. Polímeros i) útiles son, por ejemplo, poliesterdioles, polieteroles y mezclas de éstos. Los polieteroles son preferiblemente polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos, etc., copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros de bloques de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, que comprenden unidades de óxido de alquileño incorporadas como unidades polimerizadas aleatoriamente o en forma de bloques. Politetrahidrofuranos i) adecuados pueden prepararse mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Tales procesos de preparación son conocidos para una persona versada en la materia. Los poliesterdioles i) útiles tienen preferiblemente un peso molecular promedio en el rango de alrededor de 400 hasta 5000, preferible 500 hasta 3000, en particular 600 hasta 2000. Como poliesterdioles i) se toman en consideración todos aquellos que se usan usualmente para la producción de poliuretanos, en particular aquellos a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido Na- o K-sulfoisoftálico, etc., ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido adípico o ácido succínico, etc., y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandioico. Dioles particularmente adecuados son los dioles alifáticos, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, etc.

20 Compuestos adecuados ii), que tienen dos átomos activos de hidrógeno y al menos un grupo de ácido carboxílico por molécula, son por ejemplo ácido dimetilolpropanoico y mezclas que contienen ácido dimetilolpropanoico.

25 El componente iii) son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, metilendifenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas isoméricas, o- y m-xilendiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de los mismos, en particular isoforondiisocianato y/o dicitlohexilmetandiisocianato. Si se desea, el 3% molar de los compuestos mencionados puede reemplazarse por triisocianatos.

30 Otros polímeros adecuados son, además, polímeros catiónicos. Estos incluyen, por ejemplo, polímeros con la denominación poliquaternium de acuerdo con INCI; por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, cuaternizado con dietilsulfato (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (poliquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (Poliquaternium-7) y quitosan. Polímeros catiónicos adecuados (cuaternizados) también son Merquat® (polímero a base de dimetildialilamoniocloruro), Gafquat® (polímeros cuaternarios que se generan por reacción de polivinilpirrolidona con compuestos cuaternarios de amonio), Polímero JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos de origen vegetal, por ejemplo polímeros de guar, como la marca Jaguar® de la empresa Rhodia.

35 Otros polímeros adecuados son también los polímeros anfóteros o zwitteriónicos, tales como los que se encuentran disponibles bajo los nombres Amfomer® (National Starch): copolímeros de octilacrilamida/metilmetacrilato/terc-butiloaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato; así como polímeros zwitteriónicos como los que se divulgan en las solicitudes alemanas de patente DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Copolímeros de acrilamido propil trimetilamoniocloruro/ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales alcalinas y de amonio son polímeros zwitteriónicos preferidos. Otros polímeros zwitteriónicos adecuados son copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato, los cuales se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación Amersette® (AMER-CHOL), y copolímeros de hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y ácido acrílico (Jordapon®). Polímeros neutrales adicionalmente adecuados son, por ejemplo, polivinilpirrolidona, copolímeros de N-vinilpirrolidona y vinilacetato y/o vinilpropionato, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona, polietileniminas y sus sales, polivinilaminas y sus sales, derivados de celulosa, sales de ácido poliasparagínico y derivados. Estos incluyen, por ejemplo, Luviflex® Swing (copolímero parcialmente saponificado de polivinilacetato y polietilenglicol, empresa BASF).

40 También son polímeros adecuados los polímeros u oligómeros no iónicos, solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, tales como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviscol® Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus

ES 2 310 764 T3

copolímeros, en especial con ésteres de vinilo, como vinilacetato, por ejemplo Luviscol® VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas, tales como las que se describen por ejemplo en la DE-A-43 33 238.

- 5 Polímeros adecuados son también los polímeros no iónicos que contienen siloxano, solubles o capaces de dispersarse en agua, por ejemplo poliéter siloxanos, como Tegopren® (empresa Goldschmidt) o Belsil® (empresa Wacker).

10 Los productos para el tratamiento del cabello de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos un copolímero de acuerdo con la invención en una cantidad en el rango de alrededor de 0,1 hasta 30% en peso, preferible 0,5 hasta 20% en peso, con respecto al peso total del producto.

15 De acuerdo con la invención los productos para el tratamiento del cabello de la invención se presentan en forma de un aspersor para el cabello. Los aspersores para el cabello comprenden preferiblemente de manera preponderante o exclusivamente componentes solubles en agua o capaces de dispersarse en agua. Si los compuestos usados en los aspersores para el cabello de acuerdo con la invención son capaces de dispersarse en agua, los primeros pueden aplicarse en forma de micro-dispersiones acuosas con diámetros de partícula desde usualmente 1 hasta 350 nm, preferible 1 hasta 250 nm. Los contenidos de sólido de estos preparados se encuentran en este caso de manera habitual en un rango de cerca de 0,5 hasta 20% en peso. Estas micro-dispersiones normalmente no requieren emulsionantes o surfactantes para su estabilización.

20 Las formulaciones cosméticas para el cabello de acuerdo con la invención contienen en una forma preferida de realización

- 25 a) 0,05 hasta 20% en peso de al menos un copolímero, tal como se definió previamente,
b) 20 hasta 99,95% en peso de agua y/o alcohol,
c) 0 hasta 50% en peso de al menos un gas propelente,
30 d) 0 hasta 5% en peso de al menos un emulsionante,
e) 0 hasta 3% en peso de al menos un espesante, y
35 f) hasta 25% en peso de otros componentes.

Por alcohol se entienden todos los alcoholes habituales en cosmetología, por ejemplo etanol, isopropanol, n-propanol.

40 Por otros componentes se entienden los aditivos habituales en la cosmetología, por ejemplo propelentes, anti-espumantes, compuestos activos en la frontera de fases, es decir surfactantes, emulsionantes, formadores de espuma y solubilizantes. Los compuestos activos en la frontera de fases pueden ser aniónicas, catiónicas, anfóteras o neutrales. Otros componentes habituales pueden ser, además, por ejemplo: preservantes, aceites de perfume, agentes de turbiedad, sustancias activas, filtros UV, sustancias para el cuidado como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de albúmina, ácidos alfa- y beta-hidroxicarboxílicos, hidrolizados de albúmina, estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, tintes, sales, agentes para mantener la humedad, re-engrasantes, formadores de complejos y otros aditivos habituales.

50 Además, esto incluye todos los conocidos en la cosmetología para peinado y acondicionamiento que pueden usarse en combinación con los polímeros de acuerdo con la invención, si es que deben ajustarse propiedades muy especiales.

55 Para ajustar determinadas propiedades las formulaciones pueden contener también adicionalmente sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona. Compuestos de silicona adecuados son por ejemplo los polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, poliétersiloxanos, resinas de silicona, o dimeticona copolíoles (CTFA) y compuestos de silicona aminofuncionales como amodimeticonas (CTFA).

Los copolímeros de acuerdo con la invención son especialmente adecuados como agentes fijadores en aspersores para cabello (aspersores de aerosol y aspersores para bombear sin gas propelente).

60 En una forma preferida de realización, las preparaciones de aspersor contienen

- 65 a) 0,1 hasta 10% en peso de al menos un copolímero, como ya se definió previamente,
b) 20 hasta 99,9% en peso de agua y/o alcohol,
c) 0 hasta 70% en peso de al menos un propelente,
d) 0 hasta 20% en peso de otros componentes.

ES 2 310 764 T3

Los propelentes son los usados usualmente para aspersores para el cabello o espumas de aerosol. Se prefieren mezclas de propano/butano, pentano, dimetiléter, 1,1-difluoretano (HFC-152a), dióxido de carbono, nitrógeno o aire comprimido.

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden usarse en preparaciones cosméticas como agentes acondicionadores.

De aquí en adelante la invención se ilustra en mayor detalle por medio de ejemplos que no la limitan.

Ejemplos

Procedimiento general de preparación: polimerización en solución etanol/agua (2:1)

Ejemplo 15

600 g de una solución polimérica al 30% (TBA/MAM/NtBAM/MAS = 63: 10: 10: 17)

Alimentación 1: mezcla monomérica de:

113,4 g de terc-butilacrilato

120 g de amida de ácido metacrílico (al 15%)

18 g de N-terc-butilacrilamida

30,6 g de ácido acrílico

147 g de etanol

Alimentación 2: solución iniciadora de:

0,5 g de Wako[®] 50 [2,2'-azobis(2-amindinopropan)dihidrocloruro]

21 g de agua

Alimentación 3: solución iniciadora de:

0,9 g terc-butilperpivalato al 75%

42 g de etanol

Alimentación 4: agente de neutralización:

34 g de 2-amino-2-metil-propanol (AMP)

97 g etanol/agua

En un aparato para revolver con un condensador (refrigerante) de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación se pusieron 21 g de la alimentación 1, 1 g de la alimentación 2, 108 g de etanol/agua (3,5 : 1) y se calentó la mezcla a cerca de 65°C revolviendo. Después del inicio de la pre-polimerización, reconocible por un ligero aumento en la viscosidad, el resto de la alimentación 1 se adicionó a 67°C en el transcurso de tres horas y el resto de la alimentación 2 en el transcurso de cuatro horas. La solución de reacción se revolvió por cerca de otras dos horas a 70°C y luego la alimentación 3 se dosificó en el transcurso de 30 minutos a 70°C. Después de la adición se efectuó la polimerización por cerca de otras dos horas a 80°C. La alimentación 4 se dosificó entonces en el transcurso de 10 minutos para neutralización. Se obtuvo una solución agua/etanol al 30%, aproximadamente.

De manera análoga se prepararon los polímeros Nr. 1 - 44.

ES 2 310 764 T3

TABLA 1

Bsp. Nr.	TBA	TMBA	MAM	NtBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NtBAE-MA	VI	DMAP-MAM	Amin. N G [%]
1	80	-	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	AMP/95
2	75	-	15	-	-	-	-	10	-	-	-	-	AMP/95
3	75	-	10	-	-	-	-	15	-	-	-	-	AMP/90
4	73	-	10	-	-	-	-	17	-	-	-	-	AMP/90
5	70	-	10	-	-	-	-	15	5	-	-	-	AMP/85
6	70	-	10	-	-	-	-	20	-	-	-	-	AMP/85
7	70	-	10	-	-	-	-	12	8	-	-	-	AMP/85
8	70	-	10	-	-	-	-	10	10	-	-	-	AMP/90
9	70	-	10	-	-	-	-	8	12	-	-	-	AMP/95
10	65	-	15	-	-	-	-	10	10	-	-	-	AMP/85
11	65	-	-	15	-	-	-	10	10	-	-	-	AMP/85
12	65	-	-	-	15	-	-	10	10	-	-	-	AMP/85
13	60	-	-	20	-	-	-	8	12	-	-	-	AMP/95
14	60	-	10	-	-	-	-	8	22	-	-	-	AMP/80
15	63	-	10	10	-	-	-	17	-	-	-	-	AMP/90
16	60	-	15	10	-	-	-	15	-	-	-	-	AMP/95
17	60	-	10	15	-	-	-	15	-	-	-	-	AMP/95
18	55	-	10	20	-	-	-	15	-	-	-	-	AMP/95
19	55	-	10	15	-	-	-	20	-	-	-	-	AMP/95
20	50	-	13	20	-	-	-	17	-	-	-	-	AMP/90
21	50	-	15	-	-	20	-	15	-	-	-	-	AMP/80
22	50	-	-	15	-	20	-	15	-	-	-	-	AMP/80
23	63	10	10	-	-	-	-	17	-	-	-	-	AMP/95
24	63	10	-	10	-	-	-	17	-	-	-	-	AMP/95
25	40	20	-	25	-	-	-	15	-	-	-	-	AMP/95

Bsp. Nr.	TBA	TMBA	MAM	NtBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NtBAE-MA	VI	DMAP-MAM	Amin. N G [%]
26	55	-	20	-	-	-	-	15	10	-	-	-	AMP/85
27	55	-	-	20	-	-	-	15	10	-	-	-	AMP/85
28	55	-	-	-	20	-	-	15	10	-	-	-	AMP/85
29	55	-	-	-	-	-	20	15	10	-	-	-	AMP/85
30	70	-	5	-	-	-	-	20	-	5	-	-	AMP/85
31	65	-	10	-	-	-	-	20	-	5	-	-	AMP/85
32	65	-	15	-	-	-	-	15	-	-	5	-	AMP/85
33	65	-	15	-	-	-	-	17	-	-	-	3	AMP/85
34	60	-	10	-	-	-	-	10	12	8	-	-	AMP/95
35	60	-	10	-	-	-	-	25	-	-	5	-	AMP/90
36	60	-	-	12	-	-	-	22	-	6	-	-	AMP/90
37	55	-	-	20	-	-	-	8	12	5	-	-	AMP/95
38	30	30	-	12	-	-	-	22	-	-	-	6	AMP/95
39	40	-	10	-	-	25	-	15	-	10	-	-	AMP/85

(Bsp. Nr. = Ejemplo No. (nota de traducción))

TABLA 2

Ejemplo No.	TBA	EMA	MAM	NtBAM	AS	MAS
40	65	-	-	10	5	20
41	40	25	15	-	8	12

ES 2 310 764 T3

42	48	20	-	7	5	20
43	40	25	-	10	8	17
44	35	27	-	15	3	20
TBA: terc-butilacrilato TBMA: terc-butilmetacrilato EMA: etilmetacrilato MAM: metacrilamida NtBAM: N-terc-butilacrilamida ACMO: acrilolmorfolina VP: vinilpirrolidona DMAA: N,N-dimetilacrilamida AS: ácido acrílico MAS: ácido metacrílico NtBAEMA: N-terc-butilaminoetilmetacrilato VI: vinilimidazol DMAPMAM: dimetilaminopropilmetacrilamida AMP: 2-amino-2-metilpropanol N.G.: grado de neutralización						

Ejemplos de aplicación técnica

1) Aplicación en los cosméticos para el cabello

1) Aspersor para el cabello aerosol VOC 80 (Ejemplos No. 1 - 39)

Polímero 1-39 (solución acuosa en etanol al 30%) 10,0

Agua 14,6

Dimetiléter 40,0

Etanol 35,4

Otros aditivos:

Preservantes, silicona etoxilada soluble, perfuma, antiespumante...

2) Aspersor para el cabello - aerosol VOC 80 (Ejemplos No. 40 - 78)

Polímero 1-39 (solución acuosa en etanol al 30%) 6,6

Luvimer[®] 100P 1,0 (terpolímero de TBA/EA/MAS-, empresa BASF)

Agua 15,5

Dimetiléter 40,0

Etanol 37,0

Otros aditivos:

Preservantes, silicona etoxilada soluble, perfuma, antiespumante...

ES 2 310 764 T3

3) *Aspersor para el cabello aerosol VOC 55 (Ejemplos No. 79 - 122)*

Polímero 1-44 (solución acuosa en etanol al 30%) 10,0

Agua 39,6

Dimetiléter 40,0

Etanol 10,4

Otros aditivos:

Preservantes, silicona etoxilada soluble, perfuma, antiespumante...

4) *Aspersor para el cabello aerosol VOC 55 (Ejemplos No. 123 - 166)*

Polímero 1-44 (solución acuosa en etanol al 30%) 10,0

Luviset[®] PUR (solución al 30%) 5,0 (Poliuretano, empresa BASF)

Agua 35,1

Dimetiléter 40,0

Etanol 9,9

Otros aditivos:

Preservantes, silicona etoxilada soluble, perfuma, antiespumante...

5) *VOC 55 aspersor con bomba (Ejemplos No. 167 - 210)*

Polímero 1-44 (solución acuosa en etanol al 30%) 13,5

Agua 37,8

Etanol 48,7

Otros aditivos:

Preservantes, silicona etoxilada soluble, perfuma, antiespumante ...

6) *Composición fijadora de espuma (Ejemplos No. 211 - 234)*

Polímero No. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (solución al 30%) 10,0

Cremophor[®] A 25 0,2 (Cetareth 25, BASF)

Comperlan[®] KD 0,1 (Coamide DEA, Henkel)

Agua 79,7

Dimetiléter 10,0

Otros aditivos: perfume, preservante...

Preparación: pesar y disolver revolviendo. Llenar y adicionar propelente.

7) *Composición fijadora de espuma (Ejemplos No. 235 - 258)*

Polímero No. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (solución al 30%) 10,0

ES 2 310 764 T3

Luviflex[®] Soft (solución acuosa al 10%, pH=7) 15,0 (copolímero de acrilato, BASF)

Cremophor[®] A 25 0,2 (Cetareth 25, BASF)

Comperlan[®] KD 0,1 (Coamide DEA Henkel)

Agua 64,7

Dimetiléter 10,0

Otros aditivos: perfume, preservante...

Preparación: pesar y disolver revolviendo. Llenar y adicionar propelente.

8) Gel para cabello (Ejemplos No. 259 - 282)

Fase 1

Polímero No. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (solución al 30%) 10,0%

Agua destilada 39,0%

Aminometilpropanol (solución al 38%) 1,0%

Otros aditivos: preservante, silicona etoxilada soluble, perfume...

Fase 2

Copolímeros de ácido acrílico/Beheneth-25-metacrilato

(Aculyn[®] 28 de la empresa Rohm und Haas, suspensión acuosa al 1%) 50,0

Preparación: Los componentes de las fases 1 y 2 se pesan por separado y se homogenizan. La fase 2 se incorpora a la fase 1 revolviendo lentamente. Se forma un gel claro y viscoso.

9) Gel para cabello (Ejemplos No. 283 - 306)

Fase 1

Polímero No. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (solución al 30%) 10,0%

Agua destilada 40,0%

Otros aditivos: preservante, silicona etoxilada soluble, perfume...

Fase 2

Hidroxietilcelulosa (Natrosol[®] HR 250, empresa Hercules solución acuosa al 5%) 50,0%

Preparación: Los componentes de las fases 1 y 2 se pesan por separado y se homogenizan. La fase 1 se incorpora a la fase 2 revolviendo lentamente. Se forma un gel claro capaz de fluir.

ES 2 310 764 T3

II) Aplicación en cosméticos para la piel

10) crema aceite/agua estándar (Ejemplos No. 307 - 322)

5	Fase oleosa:	%	CTFA Name
	Cremophor A6	3,5	Ceteareth-6 (y) estearil alcohol
	Cremophor A25	3,5	Ceteareth-25
10	Monoestearato de glicerina	2,5	Gliceril estearato
	Aceite de parafina	7,5	Aceite de parafina
	Cetylalkohol	2,5	Cetil alcohol
	Luvitol EHO	3,2	Cetearil octanoato
15	Vitamina-E-acetato	1,0	Tocoferil acetato
	Nip-Nip	0,1	Metil- y propil-4-
	hidroxibenzoato (7:3)		
20	Fase de agua:	%	CTFA Name
	Polímero No. 21, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 (solución acuosa al		
25	20 %) 3,0 %		
	Agua 74,6 %		
	1,2-Propilenglicol 1,5%		Propilenglicol
	Germall II 0,1%		Imidazolidinil-urea
30			

Preparación: Los componentes se pesan y la fase oleosa y la fase de agua se homogenizan por separado revolviendo a una temperatura de alrededor de 80°C. la fase de agua se incorpora revolviendo lentamente a la fase oleosa y la mezcla se enfría revolviendo a la temperatura ambiente.

Documentos indicados en la descripción

Esta lista de documentos indicados por el solicitante se registró exclusivamente para la información del lector y no es parte componente del documento europeo de patente. Se compiló con el mayor esmero; La OEP no asume ninguna responsabilidad por errores u omisiones que se encontraren.

Documentos de patentes indicados en la descripción

- DE 3227334 A [0003]
- EP 0100890 A [0003]
- DE 3627970 A [0004]
- DE 4031912 A [0004]
- DE 4314305 A [0005]
- DE 10008263 A [0006]
- WO 0162809 A [0007]
- US 3927199 A [0008] [0016]
- EP 0062002 A [0009]
- DE P10261750 [0010]
- DE 10237378 [0011] [0013]
- DE 10331865 [0012]

ES 2 310 764 T3

• US 5025062 A [0014]

• US 3632838 A [0015]

5 • US 4748989 A [0017]

• US 3405084 A [0124]

• EP 0257444 A [0124]

10 • EP 0480280 A [0124]

• DE 4223066 A [0124]

15 • EP 636361 A [0126]

• WO 9725021 A [0126]

• EP 751162 A [0126]

20 • DE 4225045 A [0126]

• DE 3929973 [0133]

25 • DE 2150557 [0133]

• DE 2817369 [0133]

• DE 3708451 [0133]

30 • DE 4333238 A [0135]

35

40

45

50

55

60

65

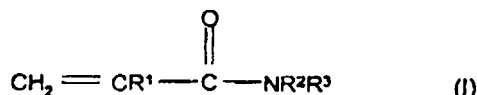
REIVINDICACIONES

1. Aspersor para el cabello que contiene

A) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica que contiene

a) terc-butilacrilato y/o tert-butilmetacrilato; el componente a) comprende terc-butilacrilato o está compuesto del mismo.

b) al menos un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene grupos amida de la fórmula general I



en la cual

R¹ es H o alquilo de C₁-C₄,

R² y R³, independientemente uno de otro, representan H o alquilo de C₁-C₄ o R² y R³ conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, también pueden representar un heterociclo de 4 hasta 7 miembros, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales R¹, R² y R³ es a lo sumo de 4, y

c) ácido acrílico, y

B) al menos un soporte aceptable desde el punto de vista cosmático o farmacéutico.

2. Aspersor para cabello según la reivindicación 1, en el que el componente b) se selecciona de entre amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)acrilamida, N-(sec.-butil)acrilamida, N-(terc-butilo)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-acriloilmorfolina, N-acriloilpiperazina, N-(met)acriloilpirrolidina y mezclas de las mismas.

3. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el componente b) comprende amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida o está compuesto de amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida.

4. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente contiene como componente d) ácido metacrílico incorporado como unidad polimerizada.

5. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente contiene como componente e) al menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado, polimerizable mediante radicales libres, y al menos un grupo cationogénico y/o catiónico por molécula, incorporado como unidad polimerizada.

6. Aspersor para el cabello según la reivindicación 5, en el cual el componente e) se selecciona de entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales pueden estar mono- o dialquilados en el nitrógeno de la amina, amidas de mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales tienen al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno vinilo- y alilo-sustituidos, compuestos heteroaromáticos vinilo- y alilo-sustituidos y mezclas de los mismos.

7. Aspersor para el cabello según la reivindicación 6, en el cual el componente e) comprende al menos un compuesto que se selecciona de entre N-(terc-butiloamino)etil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida, vinilimidazol y mezclas de los mismos.

8. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente al menos otro monómero f) incorporado como unidad polimerizada, el cual se selecciona de entre ésteres, diferentes del componente a), de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles de C₁-C₃₀ y alcandioles de C₁-C₃₀, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C₂-C₃₀, que tienen un grupo amino primario o secundario, N-vinilo-lactamas, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, amidas primarias, diferentes del componente b), de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados N-alquilo- y N,N-dialquilo, ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀, éteres de vinilo, vinilaromáticos, vinilohaluros, vinilidenohaluros, monoolefinas de C₁-C₈, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados y mezclas de los mismos.

ES 2 310 764 T3

9. Aspensor para el cabello según la reivindicación 8, en el cual el componente f) se selecciona de alquilmetacrilatos de C₁-C₃, hidroxi-alquilo de C₁-C₃-metacrilatos y mezclas de los mismos.

5 10. Aspensor para el cabello según la reivindicación 9, en el que el componente f) comprende etilmetacrilato o se compone del mismo.

11. Aspensor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene incorporados como unidades polimerizadas a

10 - 30 hasta 90% en peso, particularmente preferible 40 hasta 85% en peso, de al menos un compuesto a),

- 3 hasta 50% en peso, particularmente preferible 5 hasta 40% en peso, en especial 10 hasta 35% en peso, de al menos un compuesto b).

15 - 5 hasta 40% en peso, particularmente preferible 7 hasta 35% en peso, en especial 10 hasta 30% en peso, de ácido acrílico c),

20 - 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 1 hasta 20% en peso, en especial 5 hasta 15% en peso, de ácido metacrílico d).

- 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 1 hasta 20% en peso, en especial 2 hasta 10% en peso, de al menos un compuesto e),

25 - 0 hasta 25% en peso, particularmente preferible 0,1 hasta 20% en peso, en especial 5 hasta 15% en peso, de al menos un compuesto f),

- 0 hasta 5% en peso, particularmente preferible 0,01 hasta 3% en peso, en especial 0,1 hasta 2% en peso, de al menos un reticulador g).

30 12. Aspensor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,

35 - amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

- ácido acrílico.

40 13. Aspensor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,

45 - amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

- ácido acrílico y

- ácido metacrílico.

50 14. Aspensor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,

55 - N-acriloilmorfolina o N,N-dimetilacrilamida y

- ácido acrílico.

60 15. Aspensor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,

65 - amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

- N-vinilpirrolidona y

- ácido acrílico.

ES 2 310 764 T3

16. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato.
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- N-vinilpirrolidona;
- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

17. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida, y
- ácido acrílico.

18. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- ácido metacrílico.

19. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico y
- N-(terc-butilo)aminoetil(met)acrilato o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida o N-vinilimidazol.

20. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,
- amida de ácido metacrílicoamida y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico,
- ácido metacrílico y
- N-(terc-butilo)aminoetil(met)acrilato o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida o N-vinilimidazol.

21. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que contiene incorporados como unidades polimerizadas

- a) terc-butilacrilato y/o terc-butilometacrilato,
- b) amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

ES 2 310 764 T3

c) ácido acrílico y

f) al menos un compuesto que se selecciona de alquilo de C_1-C_3 - metacrilatos, hidroxi- alquilo de C_1-C_3 - metacrilatos y mezclas de los mismos,

con la condición de que la porción de cantidad en peso del componente a) es igual a o mayor que la porción de cantidad en peso del componente f).

22. Aspersor para el cabello según la reivindicación 21, que se compone de unidades de repetición de

- terc-butilacrilato,
- amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,
- ácido acrílico ácido metacrílico y
- etilmetacrilato.

23. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que contiene en cada caso con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización, incorporados en la forma de unidades polimerizadas,

- 40 hasta 80% en peso, preferible 45 hasta 75% en peso, de terc-butilacrilato y etilmetacrilato, con la condición de que la porción de peso de terc-butilometacrilato es igual a o mayor que la porción de cantidad en peso de etilmetacrilato,

- 5 hasta 30% en peso, preferible 7 hasta 25% en peso, amida de ácido metacrílico y/o N-(terc-butilo)acrilamida,

- 5 hasta 30% en peso, preferible 5 hasta 15% en peso, de ácido acrílico y

- 0 hasta 25% en peso, preferible 5 hasta 20% en peso, de ácido metacrílico.

24. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente B) se selecciona de

- i) agua,
- ii) solventes orgánicos miscibles con agua, preferiblemente alcoholes de C_2-C_4 , en especial etanol,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- iv) ésteres diferentes de iii) de ácidos monocarboxílicos de C_6-C_{30} con alcoholes mono-, di- o trihídricos,
- v) hidrocarburos saturados, acíclicos y cíclicos,
- vi) ácidos grasos,
- vii) alcoholes grasos,
- viii) gases propelentes

y mezclas de los mismos.

25. Aspersor para el cabello según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un aditivo diferente de los componentes A) y B), el cual se selecciona de sustancias activas desde el punto de vista cosmético, emulsionantes, surfactantes, preservantes, aceites de perfume, espesantes, polímeros para cabello, acondicionadores para pelo y piel, polímeros injertados, polímeros solubles en agua o capaces de dispersarse en agua que contienen silicona, agentes de protección de la luz, blanqueadores, formadores de gel, productos para el cuidado, colorantes, agentes colorantes, productos para bronceado, tintes, pigmentos, suministradores de consistencia, agentes para mantener humedad, agentes re-engrasante, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

26. Uso de un copolímero, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 hasta 23, en productos para el tratamiento de cabello como fijadores y/o como acondicionadores; el producto se presenta en forma de un aspersor para el cabello.