



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 230**

51 Int. Cl.:  
**C08F 246/00** (2006.01)  
**C08F 220/04** (2006.01)  
**C08F 220/34** (2006.01)  
**C08F 226/10** (2006.01)  
**C08F 220/60** (2006.01)  
**A61K 8/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03813917 .6**  
86 Fecha de presentación : **29.12.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1581569**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54 Título: **Copolímero anfólitico y su utilización.**

30 Prioridad: **30.12.2002 DE 102 61 750**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

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

72 Inventor/es: **Nguyen-Kim, Son;  
Schuch, Horst;  
Kaiser, Thomas;  
Wood, Claudia y  
Hössel, Peter**

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

ES 2 279 230 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímero anfólitico y su utilización.

5 La presente invención se refiere a un copolímero anfólitico, a complejos polielectrolíticos que contienen tal copolímero anfólitico, así como a los productos cosméticos o farmacéuticos que contienen por lo menos un copolímero anfólitico o un complejo polielectrolítico.

10 Polímeros con un gran número de grupos iónicos disociables en la cadena principal y/o una cadena lateral se denominan polielectrolíticos. Si estos polímeros presentan tanto grupos aniónógenos/aniónicos como grupos cationógenos/catiónicos, entonces se trata de polielectrolitos anfóteros o polímeros anfóliticos según corresponda. Un ionógeno, como un polímero iónico, puede reaccionar con un polímero cargable o cargado opuestamente mediante la formación un complejo polielectrolítico (simplejo). Los polímeros anfóliticos pueden fundamentalmente formar complejos polielectrolíticos de este tipo con polímeros aniónógenos/aniónicos, cationógenos/catiónicos y/o por lo menos con algún otro polímero anfólitico. Polielectrolitos con el suficiente número de grupos disociables son hidrosolubles o hidrodispersables y han encontrado una amplia gama de aplicaciones en rubros de pinturas, adyuvantes para papel, fabricación textil, así como particularmente en farmacia y cosmética.

20 Polímeros hidrosolubles aceptables cosmética y farmacéuticamente se utilizan por ejemplo en jabones, cremas y lociones como agentes para formulación por ejemplo, como espesantes, estabilizadores de espumas o hidroabsorbentes, o también, para reducir el efecto irritante de otros materiales o mejorar la aplicación dermatológica de sustancias activas. Su tarea en la cosmética del cabello consiste en modificar las características del cabello. En farmacia se utilizan como producto de recubrimiento o aglutinante para formas farmacéuticas sólidas.

25 Para la cosmética del cabello se utilizan polímeros formadores de película con grupos iónicos, por ejemplo, como acondicionadores para mejorar la peinabilidad en seco y húmedo, la palpabilidad, el brillo y el aspecto del cabello, así como para proporcionarle al cabello propiedades antiestáticas. La estructura y el mecanismo de acción de diversos polímeros para el tratamiento del cabello se describen en *Cosmetics & Toiletries* 103 (1988) 23. Dependiendo de tipo de aplicación se utilizan, por ejemplo, polímeros hidrosolubles de tipo catiónico, los cuales presentan una elevada afinidad por la superficie del cabello estructuralmente condicionada con carga negativa. Acondicionadores poliméricos catiónicos de uso comercial común son, por ejemplo, hidroxietilcelulosa catiónica, polímeros catiónicos a base N-vinilpirrolidona, por ejemplo, copolímeros de la N-vinilpirrolidona catiónica y N-vinilimidazol cuaternario, acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio. Polímeros hidrosolubles de tipo aniónico, como por ejemplo, en el caso ácido poliacrílico reticulado, se utilizan, por ejemplo, como espesantes, además los polímeros que contienen grupos carboxilato son utilizados como productos de acabado por los estilistas.

30 La aplicación de productos con un complejo perfil de características causa a menudo dificultades. De ahí la necesidad de utilizar polímeros para productos cosméticos, capaces de formar películas esencialmente lisas y no pegajosas, que impartan al cabello y a la piel una palpabilidad agradable y al mismo tiempo un buen efecto de acondicionamiento, es decir, un efecto de fijación. Los requerimientos para resinas fijadoras son, por ejemplo: una fuerte fijación ante elevada humedad en el aire, elasticidad, fácil remoción desde el cabello, compatibilidad con la formulación y palpabilidad agradable del cabello tratado. Además se plantean exigencias crecientes en torno a requisitos estéticos para productos cosméticos o farmacéuticos por parte del consumidor. En este sentido, se observa actualmente una preferencia por formulaciones claras, opacas en forma de gel. En muchos casos el perfil característico deseado se puede obtener solamente mediante el empleo de varios polímeros con grupos iónicos. Sin embargo, se presenta frecuentemente con ello incompatibilidad entre los diferentes polímeros, lo cual origina, por ejemplo, una precipitación salina. Por tanto, es necesario contar con polielectrolitos cosmética- y farmacéuticamente aceptables que mediante su uso como único componente polimérico, sean apropiados para proporcionar un cierto perfil de atributos y/o que sean compatibles con una amplia variedad de polielectrolitos distintos.

50 El documento EP-A-0 100,890 describe copolímeros obtenidos mediante copolimerización por radicales de

- a) 20 a 75 partes en peso de por lo menos un alquiléster  $C_2-C_{20}$  del ácido (meta)acrílico
- 55 b) 5 a 50 partes en peso de por lo menos un monómero nitrogenado, neutro al solubilizarse en agua
- c) 1 a 25 partes en peso de un monómero con grupos catiónicos y
- 60 d) 1 a 25 partes en peso de por lo menos un ácido carboxílico  $C_3-C_5$  insaturado oleofínico copolimerizable con a), b) y c).

El documento WO 01/62809 describe un producto cosmético que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, el cual contiene en su estructura:

- 65 a) 5 a 50% en peso de por lo menos un monómero insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico con un grupo terc-butilo,
- b) 25 a 90% en peso de por lo menos una N-vinilamida y/o una N-vinillactama,

## ES 2 279 230 T3

- c) 0,5 a 30% en peso de por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula, y
- 5 d) 0 a 30% en peso de por lo menos otro compuesto insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico que puede consistir en compuestos con, por lo menos, un grupo aniónógeno
- y/o aniónico por molécula.

10 En el documento EP-A-1038891 se describen sales poliméricas hidrosolubles o hidrodispersables de, por lo menos, un polímero y, por lo menos, un producto de neutralización con carga opuesta, donde el polímero y el medio de neutralización presentan respectivamente solamente un tipo de grupo iónico.

15 En el documento WO 00/39176 se describe un copolímero anfóptico catiónico hidrofílico, que contiene 0,05 a 20% en mol de un monómero aniónico con por lo menos un grupo carboxilo y 10 a 45% en Mol de un monómero catiónico con por lo menos un grupo aminado monopolimerizado, en el que la relación molar entre el monómero catiónico y el aniónico va de aproximadamente 2:1 a 16:1. Estos copolímeros anfópticos pueden ser utilizados, entre otros, para la modificación de las propiedades reológicas de artículos de tocador. En los ejemplos de la ejecución se utilizan exclusivamente polímeros basados en ácido metacrílico y dimetilaminopropilmetacrilamida, así como en ácido acrílico y dimetilaminoetilmetacrilato.

20 En el documento FR 2 393 011 A se describe la fabricación y el uso de polielectrolitos anfóteros como aditivos para la fabricación de papel producidos a través de la copolimerización de monómeros vinílicos.

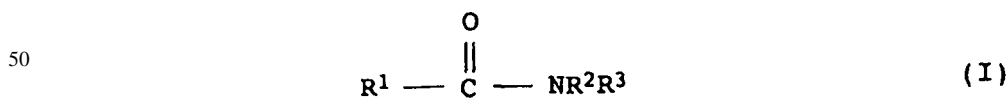
25 La presente invención tiene por objeto poner a disposición nuevos productos farmacéuticos y cosméticos. Éstos deben ser apropiados para cubrir un amplio espectro de requisitos y, por ejemplo, ser capaces de formar películas no pegajosas y lisas, mostrar una buena fijación y ser apropiados para la fabricación de productos en forma de geles o, en lo posible, ser compatibles con muchos polielectrolitos distintos para aplicaciones cosméticas y farmacéuticas.

30 Sorprendentemente fue encontrado que esta tarea se soluciona por medio de copolímeros anfópticos que contienen en su estructura por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula, por lo menos un monómero con, por lo menos, un grupo cationógeno y/o catiónico por la molécula y por lo menos un monómero hidrofílico con un grupo amida.

35 El objeto de esta invención es, por tanto, un producto cosmético o farmacéutico que contiene:

A) por lo menos un copolímero anfóptico, obtenido a través de polimerización con por radicales de

- 40 a) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico, polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula,
- b) por lo menos un compuesto con un doble enlaces insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico, polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,
- 45 c) por lo menos un compuesto insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico con grupos amido de fórmula general I



55 donde

uno de los radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  es un grupo de la fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CR}^4$  con  $\text{R}^4 = \text{H}$  o alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  y los otros radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$ , independientes uno del otro, pueden ser H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo, donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  junto con el grupo de amido, al cual están unidos, también pueden ser una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo,

60 donde  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  junto con el átomo de nitrógeno, a el cual están unidos, también pueden ser un heterociclo de cinco a siete miembros,

65 con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  sea a lo más 8, o un complejo polielectrolítico que contiene por lo menos tal copolímero anfóptico y por lo menos otro polielectrolito diferente y

## ES 2 279 230 T3

B) por lo menos un vehículo cosméticamente aceptable.

Otro objeto de esta invención es un copolímero anfólitico, por la copolimerización por radicales de

- 5 a) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico, polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula,
- b) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$  etilénico, polimerizable por radicales y por  
10 lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,
- d) por lo menos un compuesto insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico con grupos amido de fórmula general I



donde

20 uno de los radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  es un grupo de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CR}^4$  con  $\text{R}^4 = \text{H}$  o alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  y los otros radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$ , independientes entre ellos, son H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo,

25 donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  junto con el grupo de amido, al cual están unidos, también pueden ser una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo,

30 donde  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  junto con el átomo del nitrógeno, al cual están unidos, también pueden corresponder a un heterociclo de cinco a siete miembros, con la condición de que la suma de los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  sea como máximo 8, donde el componente c) se elige entre N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N-vinillactamas, N-alquil- y N, N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos y sus mezclas.

35 El contexto de la presente invención la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadenas lineales y ramificadas. Los grupos alquilo de cadena corta apropiados son, por ejemplo, grupos alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_7$  lineales o ramificados, preferentemente grupos alquilos  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  y particularmente se prefieren grupos alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ . Entre éstos se encuentran particularmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etilo-2-metilpropilo, N-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo etc.

40 Los grupos de cadena larga apropiados alquilo  $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$  o alqueno  $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$  son grupos alquilo o alqueno de cadenas lineales y ramificadas. Preferentemente se trata de radicales de alquilo predominante lineales, como aquellos que se presentan en ácidos grasos naturales o sintéticos y en alcoholes grasos, así como en oxoalcoholes, los cuales pueden ser mono-, bi- o poliinsaturados, en caso de ser requerido. Entre ellos se encuentran por ejemplo: n-hexil(en), n-heptil(en), n-octil(en), n-nonil(en), n-decil(en), n-undecil(en), n-dodecil(en), n-tridecil(en), n-tetradecil(en), n-pentadecil(en), n-hexadecil(en), n-heptadecil(en), n-octadecil(en), n-nonadecil(en) etc.

45 Cicloalquilo se encuentra preferentemente como cicloalquilo  $\text{C}_5 - \text{C}_8$ , como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

50 Arilo comprende grupos arilo sustituidos e insustituidos preferentemente como fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno y particularmente para fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.

55 En adelante los compuestos que pueden derivarse del ácido acrílico y metacrílico se abrevian parcialmente insertando la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.

Los copolímeros anfóliticos y complejos polielectrolíticos según la invención o utilizados según la invención, pueden formularse favorablemente como geles bajo condiciones estándares (20°C).

60 "Consistencia en forma de gel" se refiere a formulaciones que presentan una viscosidad más alta que la de un líquido y que son autoportantes, es decir, guardan la forma otorgada sin requerir de una cubierta estabilizadora. En forma opuesta a las formulaciones sólidas, las formulaciones en forma de gel pueden deformarse fácilmente mediante la aplicación de mínimas fuerzas de corte. La viscosidad de los productos en forma de gel se encuentra preferentemente en un rango que va desde mayor a 600 hasta aproximadamente 60 000 mPas. Preferentemente, los geles se refieren a geles para el cabello, por lo cual éstos presentan una viscosidad de preferentemente 6 000 a 30 000 mPa-s.

65 Por monómeros y polímeros hidrosolubles en el contexto de la presente invención se entienden monómeros y polímeros, los cuales se disuelven en por lo menos 1 g/l con agua a 20°C. Por monómeros y polímeros hidrodispersables

## ES 2 279 230 T3

se entiende monómeros y polímeros que se desintegran en forma de partículas dispersables mediante la aplicación de fuerzas de corte p.ej. mediante agitación. Los monómeros hidrofílicos son preferentemente hidrosolubles o por lo menos hidrodispersables. Los copolímeros y complejos polielectrolíticos según la invención o utilizados según la invención, son generalmente hidrosolubles o por lo menos hidrodispersables.

5 Los copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención, presentan tanto grupos aniónógenos y/o aniónicos, como grupos cationógenos y/o catiónicos. Para su fabricación se utilizan preferentemente monómeros con grupos inicialmente no cargados, es decir, con grupos aniónógenos y cationógenos. En una forma apropiada de la ejecución se requiere el uso conjunto de estos monómeros, es decir, en forma de los llamados "pares de sales".  
10 Preferentemente se utiliza para esto, por lo menos, una parte de los compuestos a) y b) en forma de una composición monomérica, en la cual la relación molar de la composición monomérica de grupos aniónógenos y aniónicos del componente a) con respecto a la de grupos cationógenos o catiónicos del componente b) es aproximadamente 1:1.

15 Si se desea pueden utilizarse para la fabricación copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención, en lugar de los monómeros sin carga, o además a los monómeros sin carga, o además de pares de sales, también monómeros ya cargados, es decir, se utilizan monómeros con grupos aniónicos y catiónicos.

20 Los contraiones contenidos en estos monómeros se derivan preferentemente ácidos o bases, como aquellos que se describen a continuación para el ajuste del valor de pH en la polimerización o en la obtención de polimerizados. Los monómeros catiónicos pueden además ser utilizados en forma parcial- o completamente cuaternizada.

25 Preferentemente la relación molar entre los compuestos a) y los compuestos b) (es decir de compuestos de aniónógenos/aniónicos y compuestos de cationógenos/catiónicos) se encuentra en un rango de 0,5:1 a menos de 2:1 y particularmente en un rango de 0,7:1 a 1,8:1.

30 En una forma apropiada de la ejecución los copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención son esencialmente neutros hacia el exterior. Tales polímeros presentan grupos aniónicos y catiónicos en una relación molar tal, en la que las cargas positivas y negativas prácticamente se compensan. Preferentemente la relación entre equivalentes de carga positivos y negativos se encuentra en un rango de 0,8:1 a 1:0,8, particularmente preferida de 0,9:1 a 1:0,9 y en especial de 0,95:1 a 1:0,95.

35 El valor de pH de una solución acuosa molar 0,1 de copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención, se encuentra preferentemente en un rango de 5,5 a 8,0 para una temperatura de 20°C, particularmente preferido de 5,6 a 7,5 y en especial de 5,8 a 7,3. Puesto que los copolímeros anfólicos según la invención, se utilizan en general como amortiguadores, los valores de pH de sus soluciones acuosas generalmente son estables en un rango relativamente amplio ante diluciones o adiciones de ácido o bases.

40 Para la fabricación de copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención, mediante copolimerización por radicales en un medio acuoso, el valor de pH se encuentra preferentemente en un rango de 5,5 a 9,0, particularmente preferido de 5,6 a 8,5 y en especial de 5,8 a 7,5. La regulación del valor de pH puede lograrse a través de la adecuada selección de monómeros con grupos aniónógenos y cationógenos para la copolimerización. Además la regulación del pH a un valor deseado puede lograrse por medio de la adición de, por lo menos, un ácido o de, por lo menos, una base.

45 Para la fabricación de copolímeros anfólicos según la invención o utilizados según la invención, mediante copolimerización por radicales en un medio no acuoso, por ejemplo, por medio de la polimerización por precipitación, la selección del monómero debe realizarse de tal forma, que el valor del pH de la solución acuosa correspondiente se encuentre preferentemente en un rango de 5,5 a 8,0, particularmente preferido de 5,6 a 7,5 y en especial de 5,8 a 7,3 o que se agrega un ácido o una base, para que el valor del pH de la solución acuosa correspondiente alcance un valor dentro de este rango.

50 La regulación del valor de pH se realiza mediante la adición de por lo menos un ácido apropiado, por ejemplo, de un ácido carboxílico, como ácido láctico o ácido tartárico, o un ácido mineral, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, o mediante la adición de por lo menos una base apropiada, preferentemente de un hidróxido alcalino, como NaOH o KOH, amoníaco o de una amina, como la trietilamina y particularmente de un aminoalcohol, como trietanolamina, dimetiletanolamina o 2-amino-2-metilpropanol.

60 Los copolímeros anfólicos de la invención o utilizados según la invención, contienen preferentemente de 0,1 a 25% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 20% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos de un compuesto a) monopolimerizado.

Preferentemente los compuestos a) se eligen entre ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y sus mezclas.

65 Entre los monómeros a) se encuentran ácidos mono y dicarboxílicos insaturados etilénicos con 3 a 25 preferentemente 3 a 6 átomos de C, que se pueden utilizar también en forma de sales o anhídridos. Ejemplo de éstos son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloracrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fu-

## ES 2 279 230 T3

márico. Entre los monómeros a) se encuentran los hemiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados monoetilénicos con 4 a 10 preferentemente con 4 a 6 átomos de C, por ejemplo de ácido maleico como el monometiléster del ácido maleico. Entre los monómeros a) se encuentran también ácidos sulfónicos insaturados monoetilénicos y ácidos fosfónicos, por ejemplo: ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónicos. Entre los monómeros a) también se encuentran las sales de los ácidos antes mencionados, en especial, las sales de sodio, potasio y amonio, así como las sales con las aminas antes mencionadas. Los monómeros a) se pueden utilizar como tales o como mezclas. Las partes en peso indicadas se refieren en su totalidad a la forma ácida.

Preferentemente el componente a) se elige entre: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloracrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y sus mezclas.

En forma particular preferida el componente a) se elige entre: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y sus mezclas.

Además en forma particular preferida el componente a) se elige entre: ácido 2-acriiloamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido estirensulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, mezclas de éstos y mezclas con los monómeros a) antes mencionados. En particular, se utiliza ácido 2-acriiloamido-2-metilpropansulfónico como compuesto exclusivo para el componente a) o de las mezclas que contienen ácido 2-acriiloamido-2-metilpropansulfónico.

El compolímero anfótero contiene preferentemente de 0,1 a 40% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 35% en peso, especialmente de 1 a 30% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto del componente b) monopolimerizado.

Preferentemente los grupos cationógenos y/o catiónicos del componente b) consisten en grupos nitrogenados, tales como grupos amino primarios, secundarios y terciarios, así como grupos de amonio cuaternario. Los grupos cargados catiónicamente se generan a partir de los nitrógenos amínicos ya sea mediante protonación, p. ej., con ácidos carboxílicos mono o multivalentes, tales como ácido láctico o ácido tartárico, o ácidos minerales, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, o mediante cuaternización, por ejemplo, con agentes alquilantes como alquilhalogenuros de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o sulfatos. Ejemplos de tales agentes alquilantes son: etilcloruro, etilbromuro, metilcloruro, metilbromuro, dimetilsulfato y dietilsulfato.

Como componentes ácidos de estos ésteres son apropiados, por ejemplo, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con aminoalcoholes. Aminoalcoholes preferidos son aminoalcoholes C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, los cuales están dialquilados con C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> en el nitrógeno amínico. Como componentes ácidos de estos ésteres son apropiados por ejemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido del ácido maleico, monobutilmaleato y sus mezclas. Se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Son preferidos 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.

Otros monómeros apropiados b) son las amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos antes mencionados con diaminas, que presentan por lo menos un grupo aminado primario o secundario. Son preferidas las diaminas que presentan un grupo aminado terciario y primario o secundario. Se prefieren como monómeros b) 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-(dietilamino)ciclohexil]acrilamida,

N-[4-(dietilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc. En particular se prefieren N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

65

Además son monómeros b) apropiados N,N-dialilamina y N,N-dialil-N-alquilamina y sus sales formadas por la adición de ácidos y productos de cuaternización. Alquilo es preferentemente un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>24</sub>. Se prefieren com-

## ES 2 279 230 T3

puestos N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, como por ejemplo el cloruro y el bromuro.

5 Los monómeros apropiados b) son además heterociclos nitrogenados sustituidos de vinilo- y alilo como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos sustituidos de vinilo y alilo como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina y sus sales.

10 Se prefiere el componente b) elegido entre: N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, vinilimidazol y sus mezclas.

Las combinaciones preferidas de los componentes a) y b), que se pueden utilizar, por ejemplo, como par de las sales para la copolimerización por radicales son ácido (met)acrílico/N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato y ácido (met)acrílico/vinilimidazol.

15 Otras combinaciones preferidas de los componentes a) y b) son:

- ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico y

20 - por lo menos un monómero, elegido entre

N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida,

vinilimidazol, N-(ter-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dialilamin, N,N-dialil-N-metilamina y sus mezclas.

25 Otras combinaciones preferidas de los componentes a) y b) son:

- ácido estirensulfónico y

30 - por lo menos un monómero, elegido entre

N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, vinilimidazol, N-(ter-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dialiloamin, N,N-dialil-N-metilamina y sus mezclas.

35 Otras combinaciones preferidas de los componentes a) y b) son:

- ácido vinilsulfónico y

40 - por lo menos un monómero, elegido entre

N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, vinilimidazol, n (ter-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dialiloamin, N,N-dialil-N-metilamina y sus mezclas.

45 Otras combinaciones preferidas de los componentes a) y b) son:

- ácido vinilfosfónico y

50 - por lo menos un monómero, elegido entre

N-[3-(dimetilamino)propil] metacrilamida, vinilimidazol, n (ter-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dialiloamin,

55 N,N-dialil-N-metilamina y sus mezclas.

60 El copolímero anfólitico según la invención o utilizado según la invención contiene preferentemente 40 a 99,8% en peso, en particular preferido 45 a 99% en peso, en especial de 50 a 98% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto c) monopolimerizado.

Preferentemente los compuestos del componente c) presentan, además del átomo de carbono del carbonilo, a lo más 7 átomos de carbono adicionales.

65 Preferentemente los compuestos del componente c) se eligen entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N vinillactamas, N-alquil y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos y sus mezclas.

## ES 2 279 230 T3

N-alquil y N, N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos apropiados que, además del átomo de carbono del carbonilo del grupo amido, presentan a lo más 8 átomos de carbono adicionales son por ejemplo N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N-ter-butil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida, morpholinil(met)acrilamida y sus mezclas.

Son particularmente preferidos los compuestos del componente c) elegidos entre amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilacetamida y sus mezclas.

Los copolímeros hidrosolubles o hidrodispersables según la invención o utilizados según la invención pueden contener, si se desea, hasta 20% en peso, preferido hasta 15% en peso, en particular preferido de 0,1 a 10% en peso, de por lo menos otro monómero d) monopolimerizado. Preferentemente estos monómeros adicionales se eligen entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con alcoholes  $C_1-C_{30}$  y alcanodíoles  $C_1-C_{30}$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con aminoalcoholes  $C_2-C_{30}$ , los cuales presentan un grupo amino primario o secundario, N-alquil y N, N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos, las que además del átomo de carbono del carbonilo del grupo amido presentan más de 8 átomos de carbono adicionales, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , viniléteres, vinilaromáticos, vinilhalogenuros, vinilidenhalogenuros, monooleofinas  $C_1-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con por lo menos dos dobles enlaces conjugados, siloxanmacrómeros y sus mezclas.

Son preferidos como monómeros d) ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con alcoholes  $C_8-C_{30}$  y alcanodíoles  $C_8-C_{30}$ , particularmente preferidos con alcoholes  $C_{12}-C_{22}$  y alcanodíoles  $C_{12}-C_{22}$ .

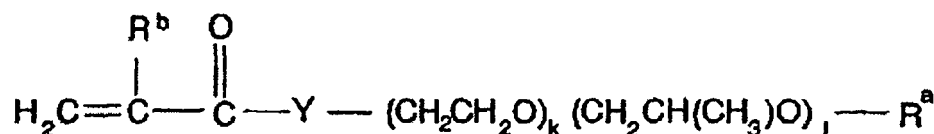
Se prefiere el monómero a) elegido entre: metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, ter-butiletacrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decilo(met)acrilato, n-undecilo(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, arraquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignocerenil(met)acrilato, cerotil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitoleinil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, ter-butyl(met)acrilamida, n-octil(met)acrilamida, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilamida, etilhexil(met)acrilamida, n-nonil(met)acrilamida, n-decil(met)acrilamida, n-undecil(met)acrilamida, tridecil(met)acrilamida, miristil(met)acrilamida, pentadecil(met)acrilamida, palmitil(met)acrilamida, heptadecil(met)acrilamida, nonadecil(met)acrilamida, arraquinil(met)acrilamida, behenil(met)acrilamida, lignocerenil(met)acrilamida, cerotil(met)acrilamida, melisinil(met)acrilamida, palmitoleinil(met)acrilamida, oleil(met)acrilamida, linolil(met)acrilamida, linolenil(met)acrilamida, estearil(met)acrilamida, lauril(met)acrilamida y sus mezclas. son particularmente preferidos los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con alcoholes lineales  $C_1-C_{30}$ .

Otros monómeros preferidos d) son: 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutylacrilato, 3-hidroxibutylmetacrilato, 4-hidroxibutylacrilato, 4-hidroxibutylmetacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, 6-hidroxihexilmetacrilato, 3-hidroxietilhexilacrilato, 3-hidroxietilhexilmetacrilato, etc.

Los copolímeros anfólics según la invención o utilizados según la invención pueden contener además de uno de los componentes a) a d) un monómero distinto e) copolimerizable tensioactivo monopolimerizado.

Son monómeros e) apropiados los poliéteracrilatos, por los cuales en el contexto de esta invención se entiende ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con poliéteroles. Poliéteroles apropiados son sustancias que presentan grupos hidroxilo terminales, lineales o ramificados, los cuales contienen enlaces etéricos. En general presentan pesos moleculares en un rango de 150 a 20 000. Poliéteroles apropiados son polialquilenglicoles, como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofurano y alquilenoxicopolímeros. alquilenóxidos apropiados para la fabricación de alquilenoxicopolímeros son, por ejemplo, etilenóxido, propilenóxido, epíclorohidrina, 1,2- y 2,3-butilenóxido. Los alquilenóxidocopolímeros pueden contener unidades de alquilenóxido distribuidas estadísticamente o en forma de bloques monopolimerizados. Se prefieren copolímeros etilenóxido/propilenóxido.

Preferidos como componente e) son poliéteracrilatos de fórmula general II



(II)

## ES 2 279 230 T3

donde

la secuencia de las unidades de alquilenóxido es indistinta,

5 k e I son independientes entre sí y comprenden un número entero entre 0 y 100, donde la suma de k y I es por lo menos 5,

R<sup>a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>,

10 R<sup>b</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

Y es O o NR<sup>b</sup>, donde R<sup>b</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>,

15 K se prefiere como un número entero entre 1 y 500, en especial de 3 a 250. I se prefiere como un número entero de 0 a 100.

R<sup>b</sup> se prefiere como hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo o n-hexilo, muy especialmente preferido como hidrógeno, metilo o etilo.

20 Preferentemente R<sup>a</sup> es en la fórmula II alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, especialmente preferidos son alquilos C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> como decilo, undecilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, laurilo, estearilo, etc.

Preferentemente Y en la fórmula II es O o NH.

25 Poliéteracrilatos e) apropiados son, por ejemplo, productos de policondensación de los llamados ácidos mono- y/o dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos y sus cloruros ácidos, amidas y anhídridos con polieteroles. Polieteroles apropiados pueden fabricarse fácilmente mediante la conversión de etilenóxido, 1,2 propilenóxido y/o epiclorhidrina con una molécula iniciadora, como agua o un alcohol R<sup>a</sup>-OH de cadena corta. Los alquilenóxidos pueden utilizarse individualmente, alternándose sucesivamente o como mezcla. Poliéteracrilatos e) apropiados pueden fabricarse por  
30 medio de transesterificación de los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicos insaturados con polieteroles. Como resultado aparecen mezclas de productos, que contienen tanto a los ésteres introducidos como aductos, así como a los poliéteracrilatos formados por transesterificación. Estas mezclas se pueden utilizar generalmente sin previa separación para la fabricación de los copolímeros anfóliticos según la invención o utilizados según la invención. Los poliéteracrilatos e) se pueden utilizar solos o en mezclas para la fabricación de los polímeros según la invención.

35 Los copolímeros anfóliticos según la invención o utilizados según la invención, contienen preferentemente 25% en peso, particularmente se prefiere hasta 20% en peso y en especial hasta 15% en peso, referido al peso total de los monómeros de por lo menos un compuesto e) monopolimerizado. Si se utiliza un monómero e), entonces se prefiere en una cantidad de por lo menos 0,1% en peso, particularmente se prefiere por lo menos 1% y en especial por lo menos  
40 5% en peso.

Los copolímeros anfóliticos según la invención o utilizados según la invención pueden contener, si se desea, por lo menos un agente de reticulado f) monopolimerizado, es decir un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces insaturados. Preferentemente se utilizan agentes de reticulado f) en una cantidad de 0,1% a 10% en peso, particularmente  
45 se prefiere de 0,03 a 3% en peso, y en especial de 0,1 a 1% en peso referido al peso total de los componentes usados para la polimerización.

Como monómeros de reticulado f) se utilizan compuestos con por lo menos dos dobles enlaces insaturados etilénicos como, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos etilénicos insaturados, tales como por ejemplo, los ésteres de  
50 ácidos carboxílicos etilénicos insaturados, como el ácido acrílico o ácido metacrílico y alcoholes multivalentes, éteres de por lo menos alcoholes divalentes, como por ejemplo viniléter o aliléter.

Los ejemplos de los alcoholes especificados son alcoholes divalentes tales como: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-entanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis (hidroximetil)ciclohexano, ácido hidroxipivalínico-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 politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10 000. Con excepción de los homopolimerizados de etilenóxidos o propilenóxidos respectivamente, pueden utilizarse también copolimerizados en bloque a partir etilenóxido, propilenóxido o copolimerizados, los cuales contienen grupos etilenóxido y propilenóxido insertados. Ejemplos de alcoholes preferidos con más de dos grupos OH, son: trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrito, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitán, azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa.  
65 Obviamente, pueden también utilizarse alcoholes multivalentes después de su conversión con etilenóxido o propilenóxido como los etoxilatos o propoxilatos correspondientes. Los alcoholes multivalentes pueden primordialmente ser transferidos también mediante la conversión con epiclorhidrina en el glicidiléter correspondiente.

## ES 2 279 230 T3

Otros agentes de reticulado f) apropiados son vinilésteres o los ésteres de alcoholes monovalentes, insaturados con ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> insaturados etilénicos, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alilalcohol, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1 ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, dicitropentenilalcohol, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, crotilalcohol o cis-9-octadecen-1-ol.  
5 Además, se pueden también esterificar los alcoholes monovalentes, insaturados con ácidos carboxílicos multivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros agentes de reticulado f) apropiados son los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes multivalentes antes mencionados, de por ejemplo ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.  
10

Además son apropiados los hidrocarburos de cadenas lineales o ramificadas, alifáticos lineales o cíclicos o aromáticos, que tienen por lo menos dos enlaces dobles, los cuales no deben estar conjugados con los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadien, 1,9-decadien, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadieno con pesos moleculares de 200 a 20 000.  
15

Además son apropiadas las amidas de los ácidos carboxílicos insaturados, como por ejemplo, ácido acril- y metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, y N-alilaminas de por lo menos aminas divalentes, como por ejemplo: 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Del mismo modo, son apropiadas las amidas de alflamina y ácidos carboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o por lo menos ácidos carboxílicos divalentes como los anteriormente mencionados.  
20

Además son apropiados como agentes de reticulado trialilamina o sales amonio correspondientes, por ejemplo cloruro o sulfato de trialilmetilamonio.  
25

Además pueden utilizarse compuestos N-vinílicos de derivados de ureicos por lo menos de amidas bivalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida del ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilénurea o N,N'-divinilpropilénurea.  
30

Otros agentes de reticulado preferidos son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Agentes de reticulado particularmente preferidos son por ejemplo metilénbisacrilamida, divinilbenceno, trialilamina y sales de trialilamonio, divinilimidazol, N,N'-diviniletilenurea, productos de conversión de alcoholes multivalentes con el ácido acrílico o ácido metacrílico, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico que fueron obtenidos con etilénóxido y/o propilénóxido y/o epíclorohidrina, así como alil- o viniléter de alcoholes multivalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrito, sorbitan y azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa.  
35

Son particularmente preferidos como agentes de reticulado f) pentaeritrittrialiléteres, aliléteres de azúcares como sacarosa, glucosa, manosa, divinilbenceno, N,N'-metilénbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, y ésteres del ácido (met)acrílico de glicol, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina o éster del ácido (met)acrílico de glicol substituidos con etilénóxido y/o epíclorohidrina, butanodiol, trimetilolpropano o glicerina. Muy particularmente preferidos son N,N'-metilénbisacrilamida, diamida del ácido dialiltartárico, dialilftalato, dialilurea, glicoldi(met)acrilato, alil(met)acrilato así como polialiléter.  
40  
45

Según con una forma adecuada de ejecución, la copolimerización para la fabricación de los copolímeros anfolíticos según la invención o utilizados según la invención en presencia de por lo menos un compuesto de los componentes g), que se elige entre:  
50

g1) compuestos que contienen poliéteres

g2) polímeros, que presentan por lo menos 50% en peso de las unidades de la repetición, que se derivan del vinilalcohol,  
55

g3) celulosa, almidón y sus derivados.

Si ocurre la copolimerización por radicales de los componentes en presencia de, por lo menos, un compuesto del componente g), entonces se obtienen copolímeros anfolíticos de características favorables. Esto puede atribuirse a un efecto de los componentes g) como coloides protectores o emulsificantes. Esto puede resultar a consecuencia por ejemplo de, por lo menos, una injercción parcial en el componente g) como injerto base. Sin embargo, existen también diversos posibles mecanismos de injercción. Los copolímeros anfolíticos según la invención o utilizados según la invención cubren generalmente en su totalidad los productos del procedimiento de la copolimerización por radicales, dentro de la cual se incluyen polimerizados de injercción puros, mezclas de polimerizados para injercción con compuestos no injertados de los componentes g), copolimerizados de los monómeros antes mencionados, así como mezclas arbitrarias. Porciones de compuestos no injertados de los componente g) pueden resultar ventajosos para los polímeros anfolíticos según con el propósito que se persiga. Particularmente los compuestos g1) pueden traer consigo, por ejemplo, un efecto como emulsificante o coloide protector.  
60  
65

## ES 2 279 230 T3

Preferentemente las cantidades requeridas de los componente g) comprenden de 1 a 25% en peso, particularmente preferidas de 3 a 20% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización.

5 Compuestos con poliéteres g1) apropiados son, por ejemplo, los polímeros hidrosolubles o no iónicos hidrodispersables, que presentan unidades de repetición de alquilenóxido. Preferentemente, la parte que contiene unidades repetidas de alquilenóxido comprende por lo menos 30% en peso, referido al peso total de los componentes g1). Compuestos que contienen poliéteres apropiados g1) son, por ejemplo, polialquilenglicoles, poliésteres basados en polialquilenglicoles, poliéteruretanos así como derivados del silicio con grupos polialquilenóxido.

10 Los polialquilenglicoles apropiados como componente g1) presentan generalmente un peso molecular promedio en un rango de aproximadamente 150 a 100 000, preferido 300 a 50 000, particularmente preferido 500 a 40000, Polialquilenglicoles apropiados son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofurano y copolímeros de alquilenóxido. Los alquilenóxidos apropiados para la fabricación de copolímeros alquilenóxido son por ejemplo etilenóxido, propilenóxido, epíclorohidrina, 1,2 y 2,3-butilenóxido. Los copolímeros de alquilenóxido apropiados pueden contener unidades alquilenóxido distribuidas estadísticamente o en forma de bloques. Favorablemente se utiliza un homopolimerizado de etilenóxido o copolimerizado, que contienen etilenóxidos. Preferentemente la parte que contiene unidades de repetición derivadas de alquilenóxido comprende 40 a 99% en peso. Son apropiados, por ejemplo, los copolimerizados de etilenóxido y propilenóxido, copolimerizados de etilenóxido y butilenóxido así como copolimerizados de etilenóxido, propilenóxido y, por lo menos, un butilenóxido. Como componente g1) son adecuados también los aliléteres de los polialquilenglicoles antes mencionados.

15 Los polimerizados con poliéteres ramificados g1) pueden ser fabricados mediante, por ejemplo, la adición de por lo menos uno de los alquilenóxidos antes mencionados a radicales de polialcoholes, por ejemplo, a pentaeritrito, glicerina o a alcoholes de azúcares como d-sorbitol y d-manitol o a polisacáridos tales como celulosa y almidón. Las unidades alquilenóxido pueden estar distribuidas estadísticamente o presentarse en forma de bloques.

20 Es posible también utilizar poliésteres de polialquilenóxidos y de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico y ácido tereftálico como compuesto g1) de poliéter. Los poliésteres apropiados de polialquilenóxidos con masas molares de 1 500 a 25 000 se describen, por ejemplo, en EP-A-0743962. Además, también los policarbonatos provenientes de la conversión de polialquilenóxidos con diisocianatos aromáticos y alifáticos pueden utilizarse como compuesto g1).

25 Según una forma preferida de la ejecución, para la fabricación de los copolímeros anfólicios se utiliza un componente g1) que por lo menos incluye unpoliéteruretano.

30 Poliéteruretanos apropiados son los productos de condensación de poliéterpolioles, como poliéterdioles, con poliisocianatos, como diisocianatos. Los poliéterpolioles apropiados son los polialquilenglicoles antes mencionados, que se obtienen, por ejemplo, a partir de la polimerización de éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, o a partir de la reacción de uno o varios polialquilenóxidos con una molécula del iniciador, la cual presenta dos o más átomos de hidrógeno activos.

35 Los poliisocianatos apropiados se eligen entre compuestos con 2 a 5 grupos isocianato, prepolímeros con un número medio de 2 a 5 grupos isocianato, y sus mezclas. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, di, tri y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Diisocianatos apropiados son por ejemplo: tetrametilendiisotiocianato, hexametilendiisocianato, 2,3,3-trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, isoforondiisotiocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4 y 2,6-toluenilendiisocianato y sus mezclas isoméricas (por ejemplo 80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómero), 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato. Un triisocianato apropiado es, por ejemplo, trifenilometan-4,4',4''-triisocianato. Además son apropiados los prepolímeros de isocianato y poliisocianato, que se obtienen mediante la adición de los isocianatos antes mencionados a compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino. Son también apropiados los prepolímeros de isocianato y poliisocianato, que resultan de la reacción de Biuret o de la formación de isocianuratos. Preferentemente se utilizan hexametilendiisocianato, hexametilendiisocianato trimerizado, isoforondiisocianato, 2,4-toluenilendiisocianato, 2,6-toluenilendiisocianato, y sus mezclas.

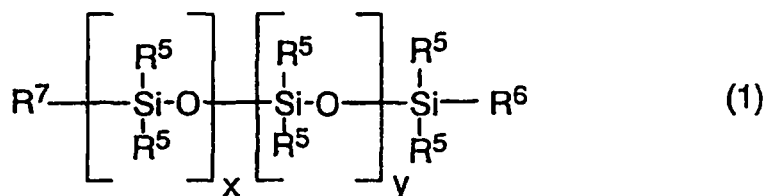
40 Según otra forma preferida de la ejecución, se utiliza un componente g1) para la fabricación de copolímeros anfólicios, el cual incluye por lo menos un derivado de silicona con polialquilenóxido.

45 Derivados de silicio apropiados g1) son los compuestos designados con nombres INCI dimeticona-copolioles o surfactantes de silicona, como por ejemplo, aquellos con el nombre comercial Abil® (de la firma T. Goldschmidt), Alkasil® (de la firma Rhône Poulenc), Silicon Polyol Copolimer® (de la firma Genesee), Belsil® (de la firma Wacker), Silwet® (de la firma OSI) o Dow Corning (de la firma Dow Corning). Éstos incluyen compuestos con los números CAS 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

65

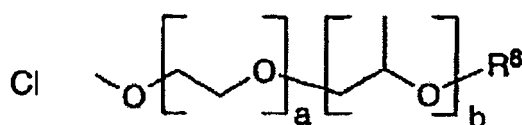
## ES 2 279 230 T3

Compuestos particularmente apropiados g1) son aquellos, que contienen las siguientes estructuras:



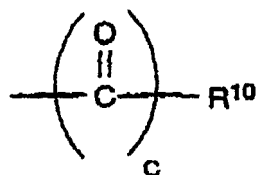
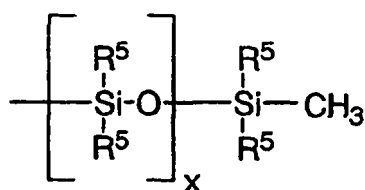
donde

$\text{R}^6 = \text{CH}_3$  o



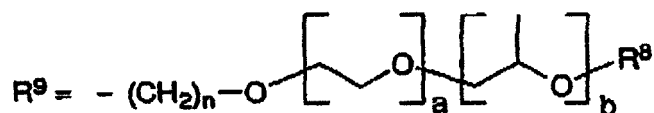
$\text{R}^7 = \text{CH}_3$  o  $\text{R}^6$

$\text{R}^8 = \text{H}, \text{CH}_3,$



$\text{R}^{10}$  puede contener un radical orgánico de 1 a 40 átomos de carbono de los grupos amino, carboxilo o sulfonato o para el caso en el que  $c = \text{O}$ , también puede ser el anión de un ácido inorgánico,

y donde los radicales  $\text{R}^5$  pueden ser iguales o diferentes, y son, o bien del grupo de los hidrocarburos alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos cíclicos con 3 a 20 átomos de C, de naturaleza aromática, o son iguales a  $\text{R}^9$ , donde:



y n es un número entero de 1 a 6,

x e y son números enteros de la misma clase para que el peso molecular del bloque polisiloxano permanezca entre 300 y 30 000, a, b pueden ser números enteros entre 0 y 50 con la condición de que la suma de a y de b sea mayor que 0 ó 1.

Los radicales preferidos de  $\text{R}^6$  y de  $\text{R}^9$  son tales que la suma de a + b se encuentra entre 5 y 30.

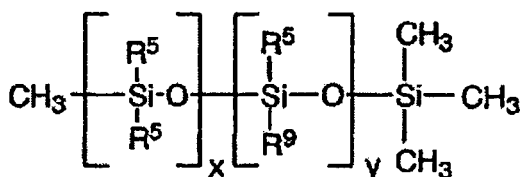
## ES 2 279 230 T3

Se prefieren los grupos R<sup>5</sup> elegidos entre los siguientes grupos: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo y octadecilo, radicales cicloalifáticos, particularmente ciclohexilo, grupos aromáticos, particularmente fenilo o naftilo, radicales mezclados aromático-alifáticos tales como bencilo o feniletilo, así como toluilo y xililo y R<sup>9</sup>.

Particularmente preferidos son radicales R<sup>8</sup>, para los cuales en caso de que R<sup>8</sup> = -(CO)-R<sup>10</sup> R<sup>10</sup> es cualquier radical alquilo, cicloalquilo o arilo, que posea entre 1 y 40 átomos de C e incluya grupos ionógenos tales como NH<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H.

Preferidos son los radicales inorgánicos R<sup>10</sup>, para el caso c = O, de fosfato y sulfato.

Son particularmente preferidos los derivados de silicona e), de la estructura general:



Como base para injerto son apropiados preferentemente otros polimerizados g2), que poseen por lo menos 50% en peso de unidades de vinilalcohol. Preferentemente estos polímeros contienen por lo menos 70% en peso, muy particularmente preferido 80% en peso de unidades de polivinilalcohol. Tales polimerizados se producen mediante la polimerización de un viniléster, seguida de por lo menos una alcoholisis parcial, aminólisis o hidrólisis. Son preferidos vinilésteres de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales y ramificados, muy particularmente preferido es el vinilacetato. Los vinilésteres pueden obviamente ser utilizados en forma combinada.

Como comonómeros de vinilésteres para la síntesis de la base para injerto g2) se utilizan por ejemplo: N-vinil-ca-prolactama, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, cloruro de 3-metil-1-vinilimidazol, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, cloruro de dialilamonio, estireno, alquilestirenos.

Otros comonómeros apropiados para la fabricación de la base para injerto g2) son por ejemplo ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monetilénicos insaturados como por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, el ácido fumárico, así como sus ésteres, amidas y nitrilos, tales como por ejemplo: éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido metacrílico, éster etílico del ácido metacrílico, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato, hidroximetilmetacrilato, éster monometílico del ácido maleico, éster dimetílico del ácido maleico, éster monoetilico, éster monodietílico, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, anhídrido del ácido maleico así como su hemiéster, alquilenglicol(met)acrilato, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, N-ter-butilacrilamida, acrilonitrilo, metacrilnitrilo, viniléster como por ejemplo éteres de metilo, etilo, butilo o dodecilvinilo, monómeros catiónicos como dialquilaminoalquilo(met)acrilatos y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, como dimetilaminometilacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, así como las sales de los últimos monómeros mencionados con ácidos carboxílicos o ácidos minerales así como los productos cuaternarios.

Bases para injertos preferidas g2) son polimerizados, que se obtienen mediante homopolimerización de vinilacetato y seguida de por lo menos una hidrólisis parcial, alcoholisis o aminólisis.

Particularmente preferidos como base para injertos g2) son polimerizados, que se obtienen mediante homopolimerización de vinilacetato y seguida de por lo menos una saponificación parcial. Tales unidades de alcohol polivinílico están disponibles bajo el nombre de Mowiol®.

Preferentemente se utilizan como componente g) celulosa, derivados de celulosa, almidón y/o derivados de almidón g3). Entre los cuales se encuentran sustancias, que contienen estructuras sacáridas. Tales sustancias naturales son, por ejemplo, sacáridos del origen vegetal o animal o productos que resultaron de la metabolización a través de microorganismos, así como sus productos de degradación. Bases apropiadas para injerto g3) son por ejemplo oligosacáridos, polisacáridos degradados mediante oxidación, enzimas o hidrólisis, polisacáridos degradados mediante oxidación, e hidrólisis u oxidación enzimática, oligo- o polisacáridos modificados químicamente y sus mezclas. Productos preferidos son los compuestos mencionados en US 5,334,287 columna 4, renglón 20 a columna 5, renglón 45.

Productos apropiados disponibles en el comercio son el C-Pur® - y el C-Dry® de la firma Cerestar.

En caso de ser deseado pueden usarse mezclas de compuestos del componente g).

Una forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros anfolíticos, que se obtienen por polimerización en presencia de un compuesto g1), que se eligen entre polialquilenóxidos, derivados de silicona con polialquilenóxidos y las mezclas que los contienen.

## ES 2 279 230 T3

Preferentemente los copolímeros según la invención o utilizados según la invención presentan en una solución acuosa al 1% en peso un valor K de aproximadamente 30 a 300 (medido según con E. Fikent, Cellulose-Chemie 13 (1932), P. 58-64), particularmente preferido de 40 a 150.

5 Dependiendo del valor K, los copolímeros según la invención o utilizados según la invención, son adecuados para una amplia variedad de usos cosméticos y farmacéuticos. De esta forma se utilizan favorablemente polímeros con un valor K de hasta 50 como aspersiones (aspersiones de aerosol y de bombeo). Los polímeros con un valor k entre aproximadamente 50 a 90 son apropiados favorablemente para geles y espumas. Para champúes y usos dermatocósméticos se prefieren los polímeros con un valor K de por lo menos 80.

10 Los copolímeros anfolíticos de la invención o utilizados según la invención, se obtienen preferentemente mediante la copolimerización por radicales de

15 - 0,1 a 30% en peso, preferido 0,3 a 25% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto a),

- 0,1 a 40% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto b),

20 - 40 a 99,8% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto c),

- 0 a 20% en peso % de por lo menos otro monómero d), 0 a 10% en peso, preferido 0,1 a 7% peso %, de por lo menos un poliéteracrilato e),

25 - 0 a 10% en peso %, preferido 0 a 5, de por lo menos un agente de reticulados f),

en caso de ser necesario, hasta de 25% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un compuesto g).

30 Particularmente preferidos son copolímeros anfolíticos, que se obtienen mediante copolimerización por radicales de

35 - 0,1 a 25% en peso, preferido 0,3 a 20% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos un monómero, que se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estireno-4-sulfónico y sus mezclas,

40 - 1 a 20% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, referido al peso total de los componentes, de por lo menos un compuesto b), elegido entre N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, vinilimidazol y sus mezclas,

45 - 60 a 98% en peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, referido al peso total de los componentes, de por lo menos un compuesto c), que se elige entre amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida y sus mezclas.

Además se prefiere particularmente el copolímero anfolítico obtenido a través de polimerización por radicales de:

50 - 5 a 20% en peso referido al peso total de los componentes utilizados para polimerización, de por lo menos un monómero, el cual se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estireno-4-sulfónico y sus mezclas,

55 - 10 a 30% en peso referido al peso total de los componentes utilizados para polimerización, de por lo menos compuesto b), el cual se elige entre N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, vinilimidazol y sus mezclas,

60 - 50 a 85% en peso referido al peso total de los componentes utilizados para polimerización, de por lo menos un compuesto c), el cual se elige entre amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida y sus mezclas,

- 0 a 25% en peso de por lo menos otro monómero d), 0 a 10% en peso, preferentemente 0,1 a 7% en peso, de por lo menos un poliéteracrilato e).

65 Los copolímeros particularmente preferidos mencionados anteriormente pueden contener además 0,05 a 1% en peso de por lo menos un agente de reticulado f). Se trata en particular de una metileno-bisacrilamida y/o una N,N'-diamida del ácido dialiltartárico.

## ES 2 279 230 T3

Los copolímeros particularmente preferidos mencionados anteriormente pueden contener además 1 a 10% en peso de por lo menos un éster de un ácido mono o dicarbonado etilénico insaturado con un alcohol, conteniendo preferentemente estearilmetacrilato monopolimerizado.

5 Los copolímeros particularmente preferidos mencionados anteriormente pueden obtenerse por medio de un método específico a través de copolimerización en presencia de hasta 10% peso, referido al peso total de los componentes usados para la polimerización, de por lo menos uno de los componentes g).

10 Una forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

15 - dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

20 Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

25 - ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico,

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

30 - por lo menos un poliéteracrilato

Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

35 - vinilpirrolidona,

- ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico,

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

40 - dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

45

Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

50

- amida del ácido acrílico y/o amida del ácido metacrílico

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

55 - dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

60

Otra forma preferida de la ejecución son copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

65

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

## ES 2 279 230 T3

- por lo menos un poliéteracrilato
- por lo menos un monómero de fórmula



en la que

10  $\text{R}^c$  es H o metilo y

$\text{R}^d$  es un alquilo lineal  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

15 Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

- ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico

20 - dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

25 - por lo menos un monómero de fórmula



30 en la que

$\text{R}^c$  es H o metilo y

35  $\text{R}^d$  es un alquilo lineal  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

40 - vinilpirrolidona,

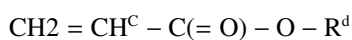
- amida del ácido acrílico y/o amida del ácido metacrílico,

- ácido acrílico y/o metacrílico,

45 - dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

50 - por lo menos un monómero de fórmula



55 en la que

$\text{R}^c$  es H o metilo y

60  $\text{R}^d$  es un alquilo lineal  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

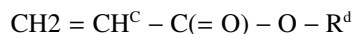
Otra forma preferida de la ejecución son productos, los copolímeros, compuestos por unidades de repetición de:

65 - vinilpirrolidona,

- amida del ácido acrílico y/o amida del ácido metacrílico,

## ES 2 279 230 T3

- ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico,
- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butil-aminoetilmetacrilato y
- por lo menos un poliéteracrilato
- por lo menos un monómero de fórmula



en la que

R<sup>c</sup> es H o metilo y

R<sup>d</sup> es un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Preferentemente los copolímeros de los ejemplos anteriormente mencionados contienen además una sal del ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico monopolimerizada, preferentemente la sal sódica.

Preferentemente los copolímeros de los ejemplos anteriormente mencionados contienen además un monómero monopolimerizado que contiene grupos amino cuaternizado, preferentemente vinilimidazol cuaternizado.

Preferentemente los copolímeros de los ejemplos anteriormente mencionados contienen además hasta 1% en peso, referido al peso total de los monómeros usados para la polimerización, de por lo menos un agente de reticulación.

La fabricación de los copolímeros anfólicos se realiza por el método conocido por experto, preferentemente a través de polimerización por disolución y polimerización por precipitación.

Los disolventes preferidos para la polimerización por disolución son disolventes acuosos, como el agua y las mezclas de agua con los disolventes miscibles en agua, por ejemplo alcoholes, tales como el metanol, etanol, N-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, ter-butanol, n-hexanol y ciclohexanol así como glicoles, como el etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, así como metiléteres o etiléteres de dialcoholes, dietilenglicol, trietilenglicol, con pesos moleculares de aproximadamente 3000, glicerina y dioxano. Particularmente se prefiere la polimerización en agua o una mezcla agua/alcohol, por ejemplo, en una mezcla agua/etanol.

La polimerización por precipitación se realiza por ejemplo en un éster, como el etiléster del ácido acético o el butiléster ácido acético usado como disolvente. Las partículas poliméricas resultantes precipitan durante la reacción de solubilización y pueden aislarse a través de métodos convencionales, como la filtración por presión negativa. Mediante la polimerización por precipitación se obtienen polímeros con pesos moleculares más altos que por medio de la polimerización por disolución.

Las temperaturas de la polimerización se encuentran preferentemente en un rango de aproximadamente 30 a 120°C, preferentemente de 40 a 100°C. La polimerización se realiza generalmente bajo presión atmosférica, no obstante, puede efectuarse también bajo presión reducida o elevada. Un rango adecuado de presión se encuentra entre 1 y 5 bar.

Para la fabricación de polimerizados los monómeros pueden ser polimerizados en caso de ser necesario en presencia de los componentes e) iniciadores formadores de radicales.

Como iniciadores para polimerización por radicales pueden utilizarse peroxo- y/o azocompuestos, por ejemplo: álcali- o amonioperóxidosulfatos, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-terc-butilperóxido, terc-butilperbenzoato, terc-butilperpivalato, terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, terc-butilpermaleinato, cumolhidroperóxido, diisopropilperóxidicarbamato, bis-(o-toluoil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilaurilperóxido, ter-butilperisobutirato, ter-butilperacetato, di-ter-amilperóxido, ter-butilhidroperóxido, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-(2-amidinopropan)dihidrocloreuro o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son apropiados también mezclas de iniciadores o sistemas de iniciadores Redox, como por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico, ter-butilhidroperóxido/disulfito sódico, tert-butilhidroperóxido/hidroximetansulfato sódico, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu.

Para el ajuste del peso molecular la polimerización puede ser realizada en presencia de por lo menos un regulador. Como reguladores pueden utilizarse generalmente, los compuestos conocidos por el experto, como por ejemplo los compuestos azufrados, por ejemplo mercaptoetanol; 2-etilhexiltioglicolato o dodecilmercaptano así como tribromoclorometano u otros compuestos, los cuales actúan regulando el peso molecular de los polímeros obtenidos, pueden ser utilizados. Un regulador preferido es la cisteína.

## ES 2 279 230 T3

Para obtener polímeros de mayor pureza con bajo contenido en radicales monoméricos puede efectuarse una polimerización ulterior después de la polimerización (polimerización principal). La polimerización ulterior puede ocurrir en la presencia del mismo o de otro sistema de iniciadores como en la polimerización principal. La polimerización ulterior ocurre preferentemente por lo menos a una temperatura más elevada que la de la polimerización principal. La temperatura (polimerización principal). La temperatura de la polimerización principal y ulterior asciende preferentemente cuando más a 90°C. Preferentemente el inicio de la reacción se somete a una extracción con vapor de agua o a una destilación con vapor de agua.

Si se utiliza un disolvente orgánico para la fabricación de los polímeros, éste podrá eliminarse a través de los métodos generales conocidos por el experto, por ejemplo, a través de destilación con presión reducida.

La polimerización se realiza, como se describió inicialmente, preferentemente con un valor de pH dentro del rango de 5,5 a 8,0, particularmente preferido de 5,6 a 7,5 y muy particularmente de 5,8 a 7,3. Esto conduce generalmente también a la obtención de polímeros de la mayor pureza posible con un bajo contenido de radicales monoméricos, la cual se explicada por la eliminación de aminas, las cuales se forman como productos derivados de algunos monómeros y las cuales pueden reaccionar con otros monómeros dando lugar a subproductos no deseados. El ajuste del valor de pH se realiza, como ya se describió al inicio, por la adición de un ácido apropiado o una base apropiada.

Los productos particularmente de elevada pureza y características favorables correspondientes para su uso en cosmética pueden obtenerse, cuando el producto de reacción después de la polimerización, según el caso antes o después de la polimerización ulterior, se somete a una destilación con vapor de agua o a una extracción con vapor de agua. El tratamiento con vapor de agua sirve para la eliminación de aminas y otros subproductos eliminables con con vapor de agua de la mezcla de reacción. Preferentemente el tratamiento con vapor de agua se realiza por lo menos entre la polimerización principal y la ulterior. El valor de pH del producto de polimerización se ajusta para preferentemente antes del tratamiento con vapor de agua a un valor de a lo más 6,5. La temperatura del vapor de agua utilizado y de la solución polimérica en tratamiento asciende preferentemente, por lo menos, a 90°C.

Las soluciones poliméricas pueden ser convertidas a polvos por diversos procedimientos de secado, como por ejemplo secado por aspersión, secado en lecho fluido, secado por rodillos o liofilización.

Preferentemente se utiliza el secado por aspersión. De esta forma los polvos que contienen polímeros secos pueden llevarse ventajosamente a solución acuosa o dispersión acuosa mediante su disolución o redispersión en agua. Los copolímeros pulverizados tienen la ventaja de ser más estables, más fáciles de transportar y mostrar generalmente una baja suspensión hacia la contaminación por gérmenes.

Los grupos aniónógenos (grupos ácidos) de los polímeros pueden neutralizarse parcial o totalmente con un una base. Como bases para la neutralización de polímeros se utilizan bases de metales alcalinos como sosa cáustica en solución, potasa cáustica en solución, soda, carbonato ácido de sodio, carbonato o carbonato ácido de potasio y bases de metales alcalinotérreos como como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio así como aminas. Las aminas apropiadas son, por ejemplo, alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferidas n-propilamina y n-butilamina, dialquilamina, se prefiriere dietilpropanolamina y dipropilometilamina, trialquilamina, preferida trietilaminay triisopropilamina. Son preferidos aminoalcoholes, por ejemplo, trialcanolaminas, dimetiletanolamina así como 2-amino-2-metil-1-propanol. Particularmente para el empleo en el tratamiento del cabello se reservan NaOH, KOH, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etilpropan-1,3-diol, dietilaminopropilamina y triisopropilamina para la neutralización de polímeros que contienen grupos ácidos. La neutralización de los grupos ácidos se puede realizarse también con al ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclase sosa cáustica y triisopropanolamina. La neutralización puede ocurrir, dependiendo de propósito, parcial o totalmente.

Grupos con carga catiónica pueden generarse a partir de grupos nitrogenados catiónicos remanentes ya sea por protonación, por ejemplo con ácidos carboxílicos mono o multivalentes, como ácido láctico o ácido tartárico, o con ácidos minerales, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o por cuaternización, por ejemplo con los agentes alquilantes, como alquilhalogenuros C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o sulfatos. Los ejemplos de tales agentes alquilantes son: etilcloruro, etilbromuro, metilcloruro, dimetilsulfato y dietilsulfato.

Una neutralización ocurre generalmente de una manera tal que el valor de pH de una solución acuosa 0,1 molar de copolímeros anfóliticos de la invención o utilizados según con la invención, a una temperatura de 20°C, se encuentra en un rango de 5,5 a 8,0, particularmente preferido de 5,6 a 7,5 y muy en especial de 5,8 a 7,3.

Otro objeto de la invención son complejos polielectrolíticos y los medios que los contienen, que por lo menos incluyen un copolímero anfólitico, como se definió anteriormente, y por lo menos otro polielectrolítico diferente.

Otros polielectrolíticos apropiados se eligen básicamente entre polímeros con grupos aniogénicos y/o aniónicos, polímeros con grupos catiogénicos y/o catiónicos, copolímeros anfóliticos y sus mezclas.

Los complejos polielectrolítico contienen preferentemente por lo menos un copolímero anfólitico de la invención o utilizado según la invención y por lo menos algún otro polielectrolítico diferente en una relación en peso desde aproximadamente 10:1 hasta 1:10. Preferentemente la relación molar de grupos aniónógenos y aniónicos a grupos

## ES 2 279 230 T3

cationógenos y catiónicos para los complejos polielectrolíticos según la invención o utilizados según la invención, está en el rango de aproximadamente 0,8:1 a 1:0,8, preferida desde 0,9:1 a 1:0,9.

5 Como polielectrolíticos son polímeros aniónicos apropiados, por ejemplo, los homo y copolimerizados del ácido acrílico y ácido metacrílico y sus sales. Entre éstos se encuentran también polímeros reticulados del ácido acrílico, como aquellos obtenibles bajo el nombre INCI de Carbomer. Tales homopolímero reticulados de ácido acrílico se encuentran por ejemplo disponibles en el comercio bajo el nombre de Carbopol® de la firma Noveon (antes BF GOODRICH). Preferidos son también polímeros-poliacrilato reticulados modificados hidrofóbicamente, como como Carbopol® Ul-  
10 trez 21 de la firma Noveon. Los complejos polielectrolíticos de la invención o utilizados según la invención, basados en homo y copolimerizados de ácido acrílico y ácido metacrílico, se utilizan ventajosamente para la formulación como geles, por ejemplo para geles de fijación, así como para la formulación de espumas.

15 Los almidones acídicamente modificados son además otros ejemplos de polímeros aniónicos apropiados. Los almidones acídicamente modificados y los medios para su fabricación se conocen generalmente por el experto y se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. Edición en CD-ROM, Starch and other Polysaccharides, 1.2.2.1, Wiley-VCH (1997). Los complejos polielectrolítico basados en almidones modificados anió-  
nicamente son apropiados ventajosamente para la formulación de geles y para empleo como acondicionadores para champús.

20 Otros ejemplos de polímeros aniónicos apropiados son los copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres hidrosolubles o hidrodispersables, poliuretanos y poliureas. Polímeros particularmente apropiados son copolímeros del ácido (met)acrílico y poliéteracrilatos, donde la cadena de poliéter concluye con un resto alquílico C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Entre éstos se encuentran por ejemplo acrilato/copolímero Beheneth 25-metacrilato, disponibles con el nombre de Aculyl® de la firma Rohm y Haas. Particularmente preferi-  
25 dos son copolímeros del t-butilacrilato, etilacrilato, ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer 100P®), copolímeros de etilacrilato y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE y Luviflex® soft), copolímeros de N-ter-butilacrilamida, etilacrilato, ácido acrílico (Ultrahold 8®, fuerte), copolímeros de vinilacetato, ácido crotonico y, en caso necesario, otros viniléstere (por ejemplo las marcas Luviset®), copolímeros del anhídrido de ácido maleico, en caso necesario, tratados con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo carboxifuncionales, t-butilacrilato, ácido metacrílico (por  
30 ejemplo Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrofóbicos, como por ejemplo alquiléster C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> del ácido met(acrílico), alquilviniléster C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> y ácido hialurónico. Ejemplos de polímeros aniónicos son además copolímero vinilacetato/ácido crotonico, como aquellos bajo las denominaciones comerciales de Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y los copolímeros vinilpirrolidona/vinilacrilato, disponibles por ejem-  
35 plo bajo la marca registrada Luviflex® (BASF). Otros polímeros apropiados son terpolímero vinilpirrolidona/acrilato obtenible bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF) y poliamidas que contienen sulfonato sódico o poliésteres que contienen sulfonato sódico.

Otros polímeros apropiados son polímeros catiónicos con la denominación Poliquaternium de INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MC, Luviquat®  
40 Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, cuaternizados con dietilsulfato (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama/N-vinilpirrolidona/sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados de celulosa catiónicos (Poliquaternium-4 y -10), acrilamidocopolímero (Poliquaternium-7) y quitosán. Polímeros catiónicos (cuaternizados) apropiados son también Merquat® (polímero basado en cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat® (polímeros cuaternarios, los cuales resultan de la reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternario), polímero JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos de base vegetal, por  
45 ejemplo polímero Guar, como los de la marca Jaguar® - de la Cia. Rhodia. Apropriados son también los polímeros con unidades de amida del ácido (met)acrílico descritos en la solicitud de patente alemana P 102 43 573.1 Además son también apropiados los polímeros que contienen vinilimidazol y un derivado monopolimerizado del mismo, descritos en la solicitud de patente alemana P 103 31 870.4.

50 Polímeros apropiados son también polímeros anfótericos o zwitteriónicos, como los copolímeros octilacrilamida/metilmetacrilato/terc-butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato que se encuentran con la denominación Amphomer® (National Starch) así como copolímeros zwitteriónicos, como los publicados por ejemplo en las solicitudes de patente alemana DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451.

55 Los copolimerizados cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales amónicas y alcalinas son polímeros zwitteriónicos preferidos. Otros polímeros zwitteriónicos apropiados son copolímeros metacroleilbetaína/metacrilato, obtenibles en el comercio bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL), y copolímeros de hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato y ácido acrílico (Jordapon®).

60 Los productos farmacéuticos o cosméticos de la invención contienen

A) por lo menos un copolímero anfóterico, como definió anteriormente, o un complejo polielectrolítico, como define antes, y

65 B) por lo menos un vehículo cosméticamente aceptable.

## ES 2 279 230 T3

El vehículo cosméticamente aceptable B) se elige preferentemente entre:

- i) agua,
- 5 ii) disolventes orgánicos miscibles en agua ii, preferentemente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- iii) aceites, grasas, ceras,
- 10 iv) de iii) diversos ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> con alcoholes mono-, bi y trivalentes,
- v) hidrocarburos cíclicos y acíclicos saturados
- vi) ácidos grasos,
- 15 vii) alcoholes grasos y mezclas sus mezclas.

Los productos de la invención presentan por ejemplo un componente graso o oleoso b), elegido entre: hidrocarburos de baja polaridad, como aceites minerales; hidrocarburos saturados lineales, preferentemente con más de 8 átomos de C, como tetradecano, hexadecano, octadecano etc.; hidrocarburos cíclicos, como decahidronaftalina; hidrocarburos ramificados; aceites animales y vegetales; ceras; ésteres de ceras; vaselina; ésteres, ésteres de ácidos grasos, como los ésteres de monoalcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, como isopropilisoestearato, n-propilmiristato, iso-propilmiristato, n-propilpalmitato, iso-propilpalmitato, hexacosanilpalmitato, octacosanilpalmitato, tricontanilpalmitato, dotriacontanilestearato, tetrtriacontanilestearato; salicilatos, como salicilatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo octilsalicilato; ésteres de benzoato, como alquilbenzoatos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>, bencilbenzoato; otros ésteres cosméticos, como triglicéridos de ácidos grasos, propilenglicolmonolaurato, polietilenglicolmonolaurato, alquillactatos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>, etc. y sus mezclas.

Los aceites de silicona apropiados B) son por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxane), siloxanos cíclicos y sus mezclas. El peso molecular medio de los polidimetilsiloxanos y poli (metilfenilsiloxanos) se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1 000 a 150 000 g/mol. Siloxanos cíclicos preferidos son, por ejemplo, los que se encuentran comercialmente con la denominación de Ciclomethicon.

Componentes oleosos o grasos preferidos B) se eligen entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales, como aceite de castor, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendra, aceite de melocotón, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, esperma de ballena, aceites de esperma de ballena, aceite de germen del trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos, como laurilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol, oleilalcohol, ácidos grasos, como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y sus diferentes ácidos grasos substituidos, saturados e insaturados; ceras, como cera de abejas, cera carnauba, cera candelilla, esperma de ballena y mezclas de los componentes oleosos y grasos antes mencionados.

Los componentes oleosos o grasos b) apropiados compatibles cosmética y farmacéuticamente están descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S.319-355, la cual se tomará como referencia.

Los vehículos hidrofílicos b) apropiados se eligen entre: agua, alcoholes mono, bi o multivalentes preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc.

Como productos cosméticos según la invención, puede referirse a productos cosméticos para la piel, dermatológicos o cosméticos para el cabello.

Preferentemente los productos según la invención se presentan en forma de un gel, espuma, aerosol, ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. Si se desea pueden utilizarse liposomas o microsferas.

Los productos activos cosmética o farmacéuticamente de la invención pueden contener además sustancias cosméticamente y/o dermatológicamente activas, así como adyuvantes.

Preferentemente los productos cosméticos según la invención contienen un copolímero anfólico como los que se definen anteriormente o un complejo polielectrolítico A, por lo menos un vehículo y por lo menos un compuesto diferente del componente A, que se elige entre sustancias cosméticamente activas, emulsificantes, tensioactivos, conservadores, esencias de perfumes, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores para piel y cabellos, polímeros ramificados, polímeros reticulados, polímeros para injercción, polímeros hidrosolubles o hidrodispersables que contienen silicio, productos para protección solar, blanqueadores, gelificantes, agentes protectores, productos para coloración, tonificadores, bronceadores, colorantes, pigmentos, modificadores de la consistencia, humectantes, engrasantes, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, agentes antiespumantes, antiestáticos, emolientes, suavizantes.

Sustancias activas cosméticamente y/o dermatológicamente apropiadas son por ejemplo activos para coloración, pigmentadores para piel y cabello, tonificadores, bronceadores, blanqueadores, queratinizantes, sustancias activas antimicrobianas, sustancias activas para filtros solares, sustancias activas para repelentes, sustancias hiperemizantes, sustancias activas queratoplásticas y queratolíticas, sustancias activas anticasca, antiflogísticos, sustancias activas antioxidantes o captadoras de radicales, sustancias humectantes o conservadoras de humedad, sustancias activas engrasantes, sustancias activas antieritematosas o antialérgicas y sus mezclas.

Sustancias bronceadoras artificiales, las cuales son apropiadas para broncear la piel sin radiación natural o artificial con rayos UV son, por ejemplo, dihidroxiacetona, aloxano y extracto de la cáscara de nuez. Materiales endurecedores con queratina apropiados generalmente son sustancias activas, como las que se utilizan también en antitranspirantes, como por ejemplo el sulfato de aluminio y potasio, hidroxiclورو de aluminio, lactato de aluminio, etc. Se utilizan sustancias antimicrobianas, para eliminar microorganismos correspondientemente para inhibir su crecimiento y por esta razón se emplean tanto como conservadores como deodorizantes, a través de los cuales se reduce la aparición del olor del cuerpo. Entre ellos se encuentran por ejemplo, los conservadores usuales conocidos por el experto, tales como el éster del ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinilurea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Conservadores favorables son, por ejemplo, ésteres de parabeno, como metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, etc. Una mezcla apropiada de ésteres de parabeno en fenoxietanol se encuentra disponible en el comercio con el nombre de Phenonip® (Cia. Clariant). Apropriadas son además las isotiazolonas cloradas y no cloradas. Éstas se encuentran disponibles con el nombre de Euxilo® K 100 (Cias. Schülke y Mayr). Tales sustancias deodorizantes son por ejemplo ricinoleato de zinc, triclosan, alquilamida de ácido undecilénico, trietiléster de ácido cítrico, clorhexidina etc. Materiales filtrantes apropiados son sustancias que absorben los rayos UV en las regiones UV-B y/o UV-B. Filtros UV apropiados son por ejemplo 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinas, en las cuales los grupos de arilos pueden llevar por lo menos en cada caso un sustituyente, que se elige preferentemente entre hidroxilo, alcoxi, particularmente metoxi, alcóxicarbonilo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo y sus mezclas ésteres del ácido p-aminobencénico, éster del ácido cinámico, benzofenona, derivados de alcanfor así como pigmentos dispersores de rayos UV, como el dióxido de titanio, talco y óxido de cinc. Sustancias repelentes apropiadas son compuestos capaces de ahuyentar o alejar animales, particularmente insectos, de los seres humanos. Entre ellos se encuentran por ejemplo 2-etil-1, 3-hexanodiol, N,N-dietil-m-toluamida etc. Sustancias hiperemizantes apropiadas, que aumentan la circulación sanguínea son, por ejemplo, aceites etéricos, como pino carrasco, rosmarina, enebro, extracto de castañas de indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flores de heno, etilacetato, alcanfor, mentol, aceite de hierbabuena, extracto de romero, aceite de eucalipto y materiales queratoplásticos por ejemplo: ácido salicílico, glicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Sustancias anticasca apropiadas son por ejemplo: azufre, polietilglicolsorbitanmonoleato azufrado, ricinolpolietoxilato azufrado, piritionato de zinc, piritionato de aluminio, etc. Antiflogísticos apropiados, que alivian irritaciones cutáneas, son por ejemplo: alantoína, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, panthenol, etc.

Los productos cosméticos según la invención pueden contener como sustancia cosmética y/o farmacéutica (también en dado caso como adyuvante) por lo menos otro polímero distinto aceptable farmacéutica o cosméticamente por compuestos de los componentes a). Entre éstos se encuentran en forma generalizada polímeros, los cuales no presentan grupos aniónogenos, aniónicos, cationógenos o catiónicos unidos a la estructura polimérica.

Entre éstos se encuentran polímeros neutros, como 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 del ácido poliasparagínico y derivados. Entre éstos se encuentra por ejemplo Luviflex® Swing (copolimerizado parcialmente saponificado de polivinilacetato y polietilenglicol, firma BASF).

Polímeros apropiados son también los polímeros u oligómeros no iónicos solubles o hidrodispersables, como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol® Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, muy particularmente con vinilésteres, como vinilacetato, por ejemplo Liviskol VA 37® (BASF); poliamidas, por ejemplo basadas en ácido itacónico y diaminas alifáticas, como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A-43 33.238,

Polímeros apropiados son también los polímeros no iónicos, de siloxano, solubles o dispersables en agua, por ejemplo, poliétersiloxanos, como Tegopren® (firma Goldschmidt) o Belsil® (firma Wacker).

La base para formulación de los productos farmacéuticos según la invención contiene preferentemente adyuvantes farmacéuticos aceptables. Adyuvantes aceptables farmacéuticamente son los ampliamente conocidos, utilizados dentro de rubros de farmacia, de tecnología de alimentos y similares, muy particularmente los enumerados en las farmacopeas pertinentes (por ejemplo DAB, Eur.Ph., BP,NF), así como otros adyuvantes cuyas características no se oponen a su uso fisiológico.

Los materiales auxiliares apropiados, pueden ser: lubricantes, entrelazantes, agentes emulsificantes o suspensores, conservadores, antioxidantes, antiirritantes, quelantes, estabilizadores para emulsiones, formadores de películas, gelificantes, enmascaradores del olor, resinas, hidrocoloides, disolventes, solubilzantes, neutralizadores, aceleradores de la permeación, pigmentos, compuestos de amonio cuaternario, engrasantes, bases para ungüentos, cremas y aceites, derivados de silicio, estabilizadores, esterilizadores, propulsores, desecantes, enturbiantes, espesantes, ceras, suavizadores, aceites minerales blancos. Una formulación a este respecto requiere conocimiento especializado, como se presenta por ejemplo en Fiddler, H.P. Lexikon der Hilfstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV Editio-Kantor-Verlag, 1996.

## ES 2 279 230 T3

Para la fabricación de productos dermatológicos según la invención, las sustancias activas pueden mezclarse o diluirse con los adyuvantes (excipientes) apropiados. Los excipientes pueden ser materiales sólidos, semisólidos o líquidos, que se utilizan como vehículos, acarreadores o medios para las sustancias activas. La mezcla de los adyuvantes se realiza, si se desea, en la forma conocida por el experto.

Según una forma preferida de la ejecución, los productos según la invención se refieren a un producto para la limpieza de la piel.

Productos preferidos como dermolimpiadores son los jabones de consistencia líquida a consistencia de gel, como jabones transparentes, jabones de lujo, jabones desodorantes, jabones en crema, jabones para bebé, materiales semisólidos o líquidos, jabones abrasivos y detergentes sintéticos, jabones pastosos, jabones lubricantes y pastas limpiadoras, preparados líquidos para enjuague, ducha y baño, como lociones de enjuague, geles para baño y ducha, baños de espuma, baños de aceite y preparados exfoliantes.

Según una forma preferida de la ejecución, los productos de la invención se refieren a productos cosméticos para el cuidado y protección de la piel, productos para el cuidado de la uñas o preparados para cosmética decorativa.

En forma particularmente preferida se refiere a productos para el cuidado de la piel, productos para el aseo íntimo, productos para el cuidado de los pies, productos para protección contra la luz, repelentes, productos para rasurado, productos para depilación, productos antiacné, maquillajes, máscarillas, labiales, sombras, lápices Kajal, delineadores, labiales y delineadores de cejas.

Los productos para el cuidado de la piel de la invención, se refieren en particular a cremas agua en aceite o aceite en agua, cremas para día y noche, cremas para los ojos, cremas para la cara, cremas antiarrugas, cremas humectantes, cremas despigmentadoras, cremas vitamínicas, lociones para la piel, lociones protectoras y lociones humectantes.

Los productos cosméticos y dermatológicos basados en los polímeros o polielectrolitos A) descritos anteriormente demuestran efectos favorables. Los polímeros pueden contribuir entre otras cosas a la humectación y acondicionamiento de la piel y al mejoramiento de la palpabilidad. Los polímeros pueden actuar también como espesantes en las formulaciones. Mediante la adición de los polímeros según la invención puede lograrse una mejora sustancial de la compatibilidad con la piel en ciertas formulaciones.

Los productos cosméticos y dermatológicos contienen preferentemente por lo menos un copolímero anfófilo o un complejo polielectrolítico A) en una cantidad de aproximadamente 0,001 a 30% en peso, preferentemente, 0,01 a 20% en peso, muy particularmente preferida de 0,1 a 12% en peso, referida al peso total del medio.

Particularmente los productos para protección solar basados en el componente A) poseen la propiedad de aumentar la tiempos de retención de los compuestos absorbentes de luz UV, en comparación con adyuvantes convencionales tales como polivinilpirrolidona.

Dependiendo del campo de aplicación, los productos de la invención pueden ser aplicados en una forma apropiada para el cuidado de la piel, por ejemplo, como crema, espuma, gel, barra, mousse, leche, aspersión (aspersión de bombeo o aspersión que contiene un medio propulsor) o loción.

Las preparaciones de cosméticos para la piel pueden contener, además de copolímeros anfófilos o complejos polielectrolíticos A) y vehículos apropiadas, otros coadyuvantes y activos de uso común en la cosmética de la piel, como los mencionados anteriormente. Entre éstos se encuentran preferentemente, emulsificantes, conservadores, esencias perfumadas, activos de tipo cosmético como fitantriol, vitamina A, E, y C, retinol, bisabolol, pantenol, protectores solares, depigmentadores, productos de coloración, tonificantes, bronceadores, colágeno, hidrolizados de albúmina, estabilizadores, reguladores de pH, colorantes, sales, espesantes, gelificantes, mejoradores de la consistencia, silicones, productos para la retención de humedad, engrasantes y otros aditivos convencionales.

Componentes grasos y oleosos preferidos de los productos dermatológicos y cosméticos para la piel son aceites sintéticos y minerales antes mencionados como, por ejemplo, parafina, aceites de silicio e hidrocarburos alifáticos con más de 8 átomos de carbono, aceites vegetales y animales como, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de oliva, lanolina, o ceras, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos de los ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de ceras como, por ejemplo, aceite de jojoba, alcoholes grasos, vaselina, lanolina hidrogenada y lanolina acetilada, así como sus mezclas.

Se pueden combinar los polímeros según la invención también con los polímeros convencionales, en caso de requerirse propiedades especiales.

Para incluir ciertas propiedades especiales, como por ejemplo, el mejoramiento de la palpabilidad, la esparcibilidad, la impermeabilidad y/o la adhesión entre activos y adyuvantes, como pigmentos, los preparados dermatológicos y dermocosméticos pueden contener además sustancias acondicionadoras basadas en compuestos de silicona. Compuestos de silicona apropiados son, por ejemplo, polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, poliétersiloxanos o resinas de silicona.

## ES 2 279 230 T3

La fabricación de preparados dermatológicos o cosméticos se realiza mediante los procedimientos conocidos por el experto.

5 Preferentemente los productos dermatológicos o cosméticos se presentan en forma de emulsiones, particularmente como emulsiones agua en aceite o aceite en agua. También es posible elegir entre otro tipo de formulaciones, por ejemplo hidrodispersiones, geles, aceites, oleogeles, emulsiones múltiples, por ejemplo, en forma de emulsiones agua/aceite/agua o aceite/agua/aceite, ungüentos no acuosos o bases para ungüentos, etc.

10 La fabricación de emulsiones se realiza a través de métodos conocidos. Las emulsiones contienen además del copolímero anfótero o complejo electrolítico A), componentes convencionales, como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos y particularmente triglicéridos de ácidos grasos, ácidos grasos, lanolina y sus derivados, aceites de grasas naturales o sintéticas y emulsificantes en presencia de agua. La selección de los complementos específicos para el tipo de emulsión y la fabricación de las emulsiones apropiadas se describe por ejemplo en Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, a la cual se hace aquí explícita referencia.

Una emulsión apropiada, por ejemplo para una crema para la piel etc., contiene en general, una fase acuosa, que se emulsifica en fase acuosa u oleosa por medio de un sistema emulsificador apropiado.

20 La parte del sistema emulsificador en este tipo de emulsión comprende aproximadamente 4 a 35% en peso, referido al peso total de la emulsión. Preferentemente la parte de la fase lipídica comprende aproximadamente 20 a 60% en peso. Preferentemente la parte de la fase acuosa comprende aproximadamente 20 a 70% en peso, cada una referida al peso total de la emulsión. Para los emulsificantes se refiere a aquellos, que generalmente se utilizan en este tipo de emulsión. Éstos se eligen entre: ésteres de ácidos grasos-sorbitán C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>; ésteres de ácido hidróxiestearico y alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>; mono y diésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> y glicerina o poliglicerina; condensados de etilénóxicos y propilén-glicoles; alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> oxietilados/oxipropilenados; alcoholes policíclicos, como esteroides; alcoholes alifáticos de alto peso molecular, como lanolina; mezclas de alcoholes oxipropilenados/poliglicerados con isoestearato de magnesio, succinatos de alcoholes grasos polioxietilados o polioxipropilenados; y mezclas de lanolato de magnesio, calcio, litio, zinc o aluminio y lanolina hidrogenada o lanolinalcohol.

30 Los componentes lípidos preferidos, que se pueden estar contenidos en la fase lipídica de las emulsiones son aceites de hidrocarburos, como el aceite de parafina, aceite de purcellin, perhidroescualenos y soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; las soluciones de ceras microcristalinas en estos aceites; aceites animales o vegetales, como el aceite de almendras dulce, aceite de aguacate, aceite de calofilo, lanolina y sus derivados, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de oliva, aceite de jojoba, aceite de Karité, aceite de Hoplostethus; aceites minerales, cuyo inicio de destilación bajo presión atmosférica se encuentra aproximadamente a 250°C y su punto de destilación aproximadamente a 410°C, como por ejemplo aceite de vaselina; ésteres de ácidos saturados o insaturados, como alquilmiristato, por ejemplo i-propil-, butilmiristato o cetilmiristato, hexadecilestearato, etil- o i-propilpalmitato, triglicéridos de ácidos octánico o decánico y cetilricinoleato.

40 La fase lipídica puede contener también aceites de silicona solubles en otros aceites, como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y el copolímero silicoglicol, ácidos grasos y alcoholes grasos.

45 Para favorecer la retención de los aceites, además de los polímeros anfóteros y complejos polielectrolíticos A), pueden utilizarse ceras, como por ejemplo cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas, cera microcristalina, cera de ozoquerita y oleatos, miristatos, linoleatos y estearatos de Ca, Mg y Al.

50 En general, las emulsiones de agua en aceite se fabrican de tal modo que la fase lipídica y el emulsificador se depositan en un tanque de procesamiento por lotes. El tanque es calentado a una temperatura de entre 50 a 75°C, se agregan los activos y/o excipientes solubles en aceite y se agrega agua bajo agitación, previamente calentada a la misma temperatura y en la cual se disolvieron previamente los ingredientes hidrosolubles.

55 Se agita hasta obtener una emulsión con la fineza deseada y se deja enfriar a temperatura ambiente, manteniéndose con menor agitación si es necesario.

Una forma preferida de la ejecución se refiere a productos según la invención como un gel de baño, una formulación para champú o de un preparado para baño.

60 Tales formulaciones contienen por lo menos un copolímero o un complejo polielectrolítico A) así como a tensioactivos aniónicos comunes como tensioactivos base y tensioactivos anfóteros y/o no iónicos como cotensioactivos. Otros activos apropiados y/o adyuvantes se eligen generalmente entre lípidos, esencias de perfume, colorantes, ácidos orgánicos, conservadores y antioxidantes así como espesantes/gelificantes, acondicionadores para la piel y humectantes.

65 Estas formulaciones contienen preferentemente 2 a 50% en peso, preferido 5 a 40% en peso, particularmente preferido 8 a 30% en peso de tensioactivo, referido con el peso total de la formulación.

## ES 2 279 230 T3

En los preparados para lavado, ducha y baño pueden ser utilizados todos los tensioactivos aniónicos, neutros, anfóteros y catiónicos normalmente empleados para la higiene corporal.

5 Son tensioactivos aniónicos apropiados, por ejemplo, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alquilosulfonatos, alquil-  
llauiosulfatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alquilsarcosinatos, acilauratos, acilisetionatos, alquiléter-  
fosfatos, alquilétercarboxilatos, alquilétercarboxilatos, alfa olefinsulfonatos, particularmente sales de metales térreos  
y alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, magnesio, calcio, así como sales de amonio y trietanolaminas. Los  
alquilétersulfatos, alquiléterfosfatos y alquilétercarboxilatos pueden presentar 1 a 10 unidades de etilenóxido y propi-  
lenóxido, preferentemente 1 a 3 unidades de etilenóxido en la molécula.

10 Entre éstos se encuentran por ejemplo laurilsulfato sódico, laurilsulfato amónico, laurilétersulfato sódico, laurilé-  
tersulfato amónico, laurilsarcosinato sódico, oleilsuccinato sódico, laurilsulfosuccinato amónico, dodecilbencensulfo-  
nato, trietanolamindodecilbencensulfonato.

15 Son tensioactivos anfóteros apropiados, por ejemplo, alquilbetaínas, alquilamidopropilbetainas, alquilsulfobetai-  
nas, alquilcarboxiglicatos, alquilanfoacetatos o alquilpropionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

20 Pueden ser utilizados, por ejemplo, cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocan-  
fopropionato sódico.

25 Como tensioactivos no iónicos son apropiados, por ejemplo, los productos de conversión de alcoholes alifáticos  
o alquilfenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena alquílica, que puede ser lineal o ramificada, con etilenóxido y/o  
propilenóxido. La cantidad de alquilenóxido comprende aproximadamente 6 a 60 moles por mol de alcohol. Además  
son apropiados alquilaminoóxidos, mono o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos de los polietilenglicoles,  
amidas de ácidos grasos etoxiladas, alquilpoliglicósidos o ésteres de sorbitanéter.

Los preparados para lavado, ducha y baño pueden contener también tensioactivos catiónicos comunes, como por  
ejemplo compuesto de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

30 En forma complementaria también pueden utilizarse otros polímeros catiónicos comunes, por ejemplo, copo-  
límeros de acrilamida y cloruro de dimetildialilamonio (Poliquaternium-7), derivados de celulosa catiónica (Poli-  
quaternium-4, -10), cloruro de guarhidroxipropiltrimetilamonio (INCI: *Hidroxilpropil Guar Hydroxypropylotrimo-  
nium Chloride*), copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol cuaternizado (Poliquaternium-16, -44, -46),  
copolímeros de N-vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato, cuaternizado con dietilsulfato (Poliquaternium-11) y  
otros.

35 Asimismo las formulaciones para geles de ducha y champúes pueden contener espesantes, tales como sal de co-  
cina, PEG-55, oleatos de propilenglicol, dioleatos de PEG-120 metilglucosa y otros, así como conservadores, otras  
sustancias activas, adyuvantes y agua.

40 Una forma preferida de la ejecución se refiere a productos de la invención como productos para el tratamiento del  
cabello.

45 Los productos para el tratamiento del cabello según la invención contienen preferentemente, por lo menos, un  
copolímero anfóterico o un complejo polielectrolítico A) en una cantidad dentro rango de aproximadamente 0,1 a 30%  
en peso, preferido 0,5 a 20% en peso, referido al peso total del medio.

50 Preferentemente los productos para el tratamiento del cabello según la invención se encuentran en forma de una  
espuma fijadora, un mousse para el cabello, un gel para el cabello, un champú, un aspersión para el cabello o una  
espuma para el cabello. aspersiones para el cabello comprenden aspersiones en aerosol y aspersiones de bombeo sin  
gas propulsor. Las espumas para el cabello comprenden tanto espumas en aerosol como espumas de bombeo sin gas  
propulsor.

55 Los productos preferidos para el tratamiento del cabello están presentes en forma de un gel o de una espuma. Un  
producto para el tratamiento del cabello de ese tipo contiene por ejemplo:

a) 0,1 a 20% en peso, preferido 1 a 10% en peso, de por lo menos un copolímero anfóterico o complejo polielec-  
trolítico A), como se definió anteriormente,

60 b) 0,1 a 20% en peso, preferido 1 a 10% en peso, de por lo menos un polímero neutro soluble en agua diferente del  
componente A).

c) 0 a 40% en peso de por lo menos un vehículo (disolvente), que se elige entre alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, particularmente  
etanol,

65 d) 0 a 0,5% en peso, preferido 0,01 a 5% en peso, particularmente preferido 0,2 a 3% en peso, de por lo menos un  
espesante,

## ES 2 279 230 T3

e) 0 a 50% en peso de un propulsor,

f) 0 a 10% en peso, preferido 0,1 a 3% en peso, de por lo menos uno polímero de fijación diferente de a), preferentemente de un polímero no iónico soluble en agua,

g) 0 a 1% en peso, de por lo menos un engrasante, preferentemente elegido entre glicerina y derivados de glicerina,

h) 0 a 30% en peso, de otros activos y/o adyuvantes, por ejemplo por lo menos un compuesto de silicio.

i) agua ad. 100% en peso.

Los productos para el tratamiento del cabello que pueden además estar presentes en forma de aspersiones para el cabello o espumas para el cabello, incluyen preferentemente componentes predominante o exclusivamente hidrosolubles o hidrodispersables. Si los compuestos utilizados en las aspersiones para el cabello o en las espumas para el cabello según la invención son hidrosolubles, entonces pueden ser utilizadas en forma de microdispersiones con diámetros de partícula de generalmente 1 a 350 nm, preferido 1 a 250 nm. Los contenidos de sólidos de esos preparados se encuentran generalmente en un rango de aproximadamente 0,5 a 20% en peso. Estas microdispersiones no requieren usualmente emulsificantes o tensioactivos para su estabilización.

Los productos preferidos para tratamiento del cabello están presentes en forma de una dispersión acuosa o en forma de una solución alcohólica o hidroalcohólica. Ejemplos de alcoholes apropiados son etanol, propanol, isopropanol y sus mezclas.

Además los productos para el tratamiento del cabello según la invención pueden contener por lo general adyuvantes cosméticos convencionales, por ejemplo, suavizadores como glicerina y glicol; emolientes; perfumes; tensioactivos; absorbentes de UV; colorantes; antiestáticos; mejoradores de la peinabilidad; conservadores; y antiespumantes.

Si los productos según la invención se formulan como un aspersión para el cabello, entonces contienen una cantidad suficiente de un propulsor, por ejemplo un hidrocarburo con baja temperatura de ebullición o éter, como propano, butano, isobutano o dimetiléter. Como propulsores se utilizan también gases comprimidos, tales como nitrógeno, aire o dióxido de carbono. La cantidad de propulsor puede mantenerse baja para no aumentar el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) innecesariamente. Este contenido es por tanto, en general, no mayor a 55% en peso, referido al peso total del producto. Además, si se desea, es posible emplear cantidades mayores de VOC de 85% en peso y superiores.

Los copolímeros anfófilos según la invención pueden también ser aplicados a los productos en combinación con los complejos polielectrolíticos de la invención o en combinación con otros polímeros no iónicos para el cabello. Son polímeros apropiados los descritos anteriormente.

Los otros polímeros del cabello se encuentran preferentemente en cantidades de hasta 10% en peso, referido al peso total de producto contenido.

Un producto preferido para el tratamiento del cabello en forma de aspersión contiene:

a) 0,3 a 20% en peso, preferido 0,5 a 10% en peso, muy particularmente 1 a 5% en peso, de por lo menos un polímero A), como se define anteriormente,

b) 50 a 99,5% en peso, preferido 55 a 99% en peso, de un vehículo (disolvente), elegido entre agua y disolventes miscibles en agua, preferentemente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, particularmente etanol, y sus mezclas,

c) 0 a 50% en peso, preferido 0,1 a 40% en peso, de un propulsor, elegido preferentemente entre dimetiléter y alcanos, como por ejemplo mezclas propano/butano,

d) 0 a 10% en peso, preferido 0,1 a 10% en peso, muy particularmente 0,2 a 7% en peso, de por lo menos un polímero para el cabello diferente de a), preferentemente un polímero hidrosoluble o hidrodispersable,

e) 0 a 0,5% en peso, preferido 0,001 a 2% en peso, de por lo menos un compuesto de silicio hidrosoluble o hidrodispersable, así como, en dado caso, otros activos y/o adyuvantes, como los definidos anteriormente.

El producto de la invención puede contener como componente e) por lo menos un polímero de siloxano, no iónico, dispersable o soluble en agua, particularmente elegido entre los poliétersiloxanos descritos anteriormente. La parte de este componente comprende, generalmente, en forma aproximada de 0,001 hasta 2% en peso, referido al peso total del producto.

## ES 2 279 230 T3

Los copolímeros anfófilicos o los complejos polielectrolíticos A) son favorablemente apropiados como adyuvantes en farmacia, para la modificación de características reológicas (como espesante), como sustancia tensoactiva (emulsificante polimérico), preferidos como medio(s) de recubrimiento para la industria textil, papelería, de imprenta y del curtido.

5 La invención se describe mejor a través de los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### 10 1. *Fabricación de los copolímeros (polimerización por disolución)*

Ejemplo 14: Copolímero de VP/MAM/DADMAC/DMAPMAM/MAS

Entrada 1: Mezcla de monómeros a partir de:

- 15 300 g vinilpirrolidona  
1200 g de una solución acuosa al 15% de metacrilamida (= 180 g metacrilamida y 1020 g agua)  
20 95 g cloruro de dialildimetilamonio  
42 g dimetilaminopropilmetacrilamida  
21 g ácido metacrílico

25 Entrada 2: Solución de iniciador a partir de:

- 6 g Wako V 50 [2,2'-Azobis (2-amidinopropan)-diclorohidrato] y  
30 123 g agua

Entrada 3: Solución de iniciador a partir de:

- 4 g Wako V50 [2,2'-Azobis (2-amidinopropan)-diclorohidrato] y  
35 82 g agua

40 En un equipo de agitación provisto de un enfriador de flujo invertido, termómetro interior y tres dispositivos de entrada separados se introdujeron 12.9 g de la entrada 1 y 137 g de agua y la mezcla se calentó a aproximadamente 65°C. Después de la formación del polímero, reconocible por un aumento en la viscosidad, se agregó el resto de la entrada 1 a una temperatura de 65°C durante un lapso de 3 h y el resto de la entrada 2 en el transcurso de 4 h, con lo que la temperatura interior se incrementó a aprox. 68°C. Después de la adición la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 2 h a 70°C. Posteriormente, la entrada 3 fue agregada en un lapso de 30 minutos a  
45 una temperatura de 70°C y la solución polimérica fue tratada 2 h con vapor de agua. Se obtuvo una solución polimérica aproximadamente al 30%.

Para la estabilización se utilizó una solución con 100 ppm de Euxilo K100 de Cia Schülke & Mayr (5-cloro-2-metil-3-(2)-isotiazolona/2-metil-3-(2H)-isothiazolona/alcohol bencílico).

50 Los productos pulverizados fueron obtenidos mediante secado por aspersión o liofilización.

Los polímeros 1 a 13 fueron fabricados de manera análoga.

#### 55 2. *Fabricación de los copolímeros (polimerización de la precipitación)*

Ejemplo 15: Copolímero de VP/VFA/DADMAC/DMAPMAM/MAS/DAWA

60 Entrada 1: Mezcla del monómero a partir de:

- 240 g vinilpirrolidona  
240 g vinilformamida  
65 105 g cloruro de dialildimetilamonio al 60% (63 g y 42 g de agua)  
36 g dimetilaminopropilmetacrilamida

## ES 2 279 230 T3

18 g ácido metacrílico

6 g diamida del ácido dialiltartárico (3 g y 3 g de agua)

5 Entrada 2: Solución de iniciador a partir de:

1.8 g Wako V 50 [2,2'- Azobis (2-amidinopropan)-diclorhidrato] y

10 25 g ácido acético

En un equipo de agitación provisto de un enfriador de flujo invertido, termómetro interior y dos dispositivos de entrada separados se depositaron 65 g de la entrada 1 y 2.7 g de la entrada 2 en 1370 g ácido acético y la mezcla se calentó a aproximadamente 75°C. Después de la formación del polímero, reconocible por una ligera turbidez, se agregó el resto de la entrada 1 durante un lapso de 3 h y el resto de la entrada 2 en el transcurso de 4 h, con lo que la temperatura interior fue incrementada a aproximadamente 78°C. Después de la adición, la solución mantuvo en agitación bajo flujo invertido durante 2 h. Posteriormente, la entrada 3 fue agregada en un lapso de 30 minutos a una temperatura de 70°C y la solución polimérica fue tratada 2 h con vapor de agua. Se obtuvo una solución polimérica aproximadamente al 30%. El producto precipita en forma de un polvo fino. Después de enfriar se extrae el polímero, se lava tres veces con acetona y se deja en un horno de secado a 40°C por una noche.

Los polímeros 16-30 se fabricaron en forma análoga.

TABLA 1

Ej. No.	VP (% en Peso)	Vcap (% en Peso)	MAM (% en Peso)	VFA (% en Peso)	DADMAC (% en Peso)	DMAP-MAM:MAS (% en Peso)	VI:AS (% en Peso)	DAWA (% en Peso)	MBAA (% en Peso)
1	70	27	-	-	-	-	2:5:0,5	-	-
2	70	-	26	-	-	-	3:1	-	-
3	70	-	-	26	-	-	3:1	-	-
4	60	37	-	-	-	-	2:5:0,5	-	-
5	60	-	37	-	-	-	2:5:0,5	-	-
6	60	-	-	37	-	-	2:5:0,5	-	-
7	60	-	36,5	-	-	3:1,5	-	-	-
8	60	-	-	35,5	-	3:1,5	-	-	-
9	60	29,5	-	-	-	7:3,5	-	-	-
10	60	-	29,5	-	-	7:3,5	-	-	-
11	80	-	-	-	9,5	7:3,5	-	-	-
12	60	-	20	-	9,5	-	8:2,5	-	-
13	50	-	30	-	9,5	7:3,5	-	-	-
14	40	-	-	40	9,5	-	8:2,5	-	-
15	40	-	-	40	10,5	6:3	-	0,5	-
16	30	-	-	30	19,5	13:7	-	0,5	-
17	30	-	-	30	9,5	20:10	-	0,5	-
18	26	-	-	40	9,5	-	18:6	-	0,5
19	-	-	-	64,5	5	-	23:7	-	0,5
20	-	-	-	64,5	5	20:10	-	-	0,5

# ES 2 279 230 T3

TABLA 2

Ej. No.	VP (% en Peso)	Vcap (% en Peso)	SMA (% en Peso)	VFA (% en Peso)	DMAP-MAM:MAS (% en Peso)	MBAA (% en Peso)
21	63,8	-	-	-	24:12	0,2
22	40	23,8	-	-	24:12	0,2
23	40	-	-	23,8	24:12	0,2
24	-	23,8	-	40	24:12	0,2
25	-	-	-	63,8	24:12	0,2
26	52	-	2,8	-	30:15	0,2
27	30	22	2,8	-	30:15	0,2
28	30	-	2,8	22	30:15	0,2
29	-	30	2,8	22	30:15	0,2
30	-	-	2,8	22	30:15	0,2

VP = Vinilpirrolidona  
 VCap = Vinilcaprolactama  
 MAM = Amida ácido metacrílico  
 VFA = Vinilformamida  
 DADMAC = Cloruro de dialildimetilamonio  
 DMAPMAM = Amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico  
 MAS = Ácido metacrílico  
 VI = Vinilimidazol  
 AS = Ácido acrílico  
 DAWA = N, N'-diamida del ácido dialiltartárico  
 MBAA = Metilbisacrilamida  
 SMA = Estearilmetacrilato

### 3. Ejemplos de aplicaciones técnicas

Uso en la cosmética del cabello

1) Geles para el cabello con un espesante aniónico: Ejemplos 21-28

	[%] CTFA
Fase 1:	
Polímeros 1-8 (solución acuosa al 30%)	10,0
Glicerina	0,3
Aguas dest. Otros componentes: conservador, silicona etoxiladosoluble, perfume	39,2 q.s.
Fase 2:	
Carbopol 940 (suspensión acuosa al 1%)	30,0 carbómero
Trietanolamina	0,5
Agua dest.	20,0

Para la fabricación de geles para el cabello se pesan y homogenizan los componentes. La fase 2 forma un gel claro, en el que se mezcla lentamente la fase 1.

## ES 2 279 230 T3

### 2) Geles para el cabello con algún otro polímero fijador y espesante aniónico: Ejemplos 29-36

	Fase 1:	[%] CTFA
5	Polímeros 1-8 (solución acuosa al 30%)	7,0
	Luviskol VA 64	1,0 Copolímero vinilpirrolidona-vinilacetato
	Belsil DMC 60 31	0,1 Polidimetilsiloxano etoxilado
10	Uvinul MS 40	0,2 Benzofenona-4
	Glicerina	0,1
	D-Pantenol USP	0,1 Pantenol
	Etanol	20,0
	Agua dest.	21,0
15	Otros componentes: conservador, silicona etoxilada, perfume	q.s.
	Fase 2:	
20	Carbopol 940 (suspensión acuosa al 1%)	30,0 carbómero
	Trietanolamina	0,5
	Agua dest.	20,0

25 Fabricación: los componentes de ambas fases se homogenizan después de ser pesados. La fase 2 forma un gel claro, firme. La fase 1 se mezcla lentamente en la fase 2.

### 30 3) Geles líquidos para el cabello: Ejemplos 37-50

		[%] CTFA
35	Polímeros 1-14 (solución acuosa al 30%)	5,3
	Natrosol 250 L (solución acuosa al 2%)	25,0 Hidroxietilcelulosa (Cia. Hércules)
	C-Dry MD 1915 (solución acuosa al 10%)	25,0 Almidones reducidos(Cia.Cerestar)
	Agua dest.	44,7
40	Otros componentes: conservador, silicona etoxilado soluble, perfume.	q.s.

Fabricación: pesar y homogenizar lentamente a temperatura ambiente.

### 45 4) Geles autoespesantes catiónicos para el cabello (sin espesante adicional): Ejemplos 51-56

	Fase 1:	[%] CTFA
50	Polímeros 15-20 de (en forma del polvo)	3,0
	Glicerina	0,1
	Agua dest.	96,9
55	Otros componentes: conservador, silicona etoxilada soluble, perfume	q.s.
	Fase 2:	[%]CTFA
60	Ácido fosfórico (solución al 45%)	

Fabricación: los componentes de la fase 1 se pesan, se homogenizan a 40°C y posteriormente bajo agitación se agrega la fase 2 hasta que se alcanza un valor de pH de 5,5 a 6,0,

65

## ES 2 279 230 T3

5) Geles para el cabello autoespesantes aniónicos (sin espesante adicional): Ejemplos 57-60

Fase 1: [%]	CTFA
Polímeros 17-20 (en forma del polvo)	3,0
Glicerina	0,1
Agua dest., otros componentes: conservador silicona etoxilada soluble, perfume	96,9 q.s.
Fase 2:	[%] CTFA
Aminometilpropanol (solución acuosa al 45%)	

Fabricación: los componentes de la fase 1 se pesan, se homogenizan a 40°C y posteriormente bajo agitación se agrega la fase 2, hasta que se alcanza un valor de pH de 8,5.

### 4. Fabricación de copolímeros basados en ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico

Procedimiento general de fabricación: Polimerización en solución etanol/agua (1:1)

Ejemplo 60:

500 g de una solución del polímero al 30% (AMPS/Na-AMPS/DMAPMAM/VP/ alcohol graso etoxilado MA)

Entrada 1: Mezcla del monómero a partir de:

120 g vinilpirrolidona

7,5 g etoxilatometacrilato de alcohol graso C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>(25 EO)

7,5 g ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico

7,5 g sal sódica de AMPS

7,5 g dimetilaminopropilmetacrilamida

Entrada 2: Solución de iniciador a partir de:

0,3 g Wako® 50 [2,2'-azobis (2-amindinopropano) diclorohidrato]

105,0 g

Entrada 3: solución de iniciador a partir de:

0,75 g ter-butilperpivalato al 75%

61,5 g etanol

Entrada 4:

1 g NaOH

28 g Agua

En un equipo de agitación provisto de un enfriador de flujo invertido, termómetro interior y cuatro dispositivos de entrada separados se depositaron 11 g de la entrada 1, 1,5 g de la entrada 2, 70 g de agua y 44 g de etanol y la mezcla se calentó a aproximadamente 70°C. Después de la formación del polímero, reconocible por un ligero aumento en la viscosidad, se adicionó el resto de la entrada 1 durante un lapso de 3 h y el resto de la entrada 2 en el transcurso de 4 h, con lo que la que la temperatura interior fue incrementada a aproximadamente 73°C. La solución de reacción fue agitada nuevamente durante 2 horas a una temperatura de 70°C y posteriormente se agregó la entrada 3 en un lapso de 30 min a una temperatura de 70°C. Después de la adición se realizó una pospolimerización por un tiempo aproximado de 2 horas. La solución polimérica fue ajustada con una solución de NaOH (entrada 4, tiempo de adición 10 min) a un pH de 8. Se obtuvo una solución etanol-acuosa aprox. al 30%.

## ES 2 279 230 T3

Los polímeros 31-59 y 61-80 fueron fabricados en forma análoga.

TABLA 3

Ej. No.	VP (% en Peso)	MAM (% en Peso)	AMPS (% en Peso)	DMPAMAM (% en Peso)	VI (% en Peso)	NtBAEMA (% en Peso)	FAEMA (% en Peso)	Plex 6877-0 (% en Peso)	MBAA (% en Peso)	Neut. a pH 6-8 con
31	98	-	0,55	0,45	-	-	1,0	-	-	AMP
32	97	-	0,65	-	0,35	-	2,0	-	-	AMP
33	97	-	0,55	0,45	-	-	2,0	-	-	AMP
34	96,5	-	0,55	-	-	0,45	2,5	-	-	AMP
35	95	-	1,1	0,9	-	-	3,0	-	-	AMP
36	94	-	0,55	0,45	-	-	5,0	-	-	AMP
37	90	-	3,4	-	1,6	-	5,0	-	-	AMP
38	90	-	2,7	2,3	-	-	5,0	-	-	AMP
39	90	-	2,7	-	-	2,3	5,0	-	-	AMP
40	87	-	3,4	-	1,6	-	8,0	-	-	AMP
41	87	-	2,7	2,3	-	-	8,0	-	-	AMP
42	85	-	5,4	4,6	-	-	5,0	-	-	NaOH****)
43	75	-	11	9	-	-	5,0	-	-	NaOH****)
44	70	-	11	9	-	-	10,0	-	-	NaOH****)
45	55	-	22	18	-	-	5,0	-	-	NaOH****)
46	77	20	0,55	0,45	-	-	2,0	-	-	AMP
47	65	30	1,1	0,9	-	-	3,0	-	-	AMP
48	60	30	3,4	-	1,6	-	5,0	-	-	AMP
49	55	30	5,4	4,6	-	-	5,0	-	-	AMP
50	94	-	0,55	0,45	-	-	-	5,0	-	AMP
51	91	-	0,55	0,45	-	-	-	8,0	-	AMP
52	79	-	0,55	0,45	-	-	-	20	-	AMP
53	75	-	3,4	-	1,6	-	-	20	-	AMP
54	70	-	5,4	4,6	-	-	-	20	-	AMP
55	55	36	0,55	0,45	-	-	-	8,0	-	AMP
56	50	25	3,4	1,6	-	-	-	20	-	AMP
57	96	-	0,3/0,9*)	0,3	-	-	2,5	-	-	NaOH
58	93,5	-	0,3/0,9*)	0,3	-	-	5,0	-	-	NaOH
59	85	-	2,5/5,0*)	2,5	-	-	5,0	-	-	NaOH
60	80	-	5,0/5,0*)	5,0	-	-	5,0	-	-	NaOH
61	80	-	6,5/5,0*)	-	3,5	-	5,0	-	-	NaOH
62	70	-	6,5/15,0*)	-	3,5	-	5,0	-	-	NaOH
63	88,5	-	0,3/0,9*)	0,3	-	-	-	10	-	NaOH
64	78,5	-	0,3/0,9*)	0,3	-	-	-	20	-	NaOH
65	70	-	2,5/5,0*)	2,5	-	-	-	20	-	NaOH
66	65	-	5,0/5,0*)	5,0	-	-	-	20	-	NaOH
67	95	-	0,4	-	0,3/3,3**)	-	1,0	-	-	AMP
68	97,5	-	3,0	-	2,5/5,0**)	-	2,5	-	-	AMP
69	70	-	6,5	-	3,5/15,0**)	-	5,0	-	-	AMP
70	81	-	0,4	-	0,3/8,3**)	-	-	10	-	AMP
71	60	-	1,0	-	0,6/18,4**)	-	-	20	-	AMP
72	96,5	-	0,5	0,4	0,4	-	2,5	-	0,1	AMP
73	90	-	2,65	2,3	2,3	-	5,0	-	0,05	AMP
74	85	-	6,5	-	-	-	5,0	-	0,7	AMP
75	85	-	3,5/4,0*)	-	-	-	5,0	-	0,7	AMP
76	89	-	0,5	0,4	0,4	-	-	10	0,1	AMP
77	75	-	2,65	2,3	2,3	-	-	20	0,05	AMP
78	70	-	3,0/3,93*)	3,0	3,0	-	-	20	0,07	AMP

## ES 2 279 230 T3

No.	VP (% en Peso)	MAM (% en Peso)	AMPS (% en Peso)	DMPAMAM (% en Peso)	VI (% en Peso)	NtBAEMA (% en Peso)	FAEMA (% en Peso)	Plex 6877- 0 (% en Peso)	MBAA (% en Peso)	Neut. a pH 6-8 con
79	55	34	0,5	0,4	0,4	-	-	10	0,1	AMP
80	50	25	2,65	2,3	2,3	-	-	20	0,05	AMP

VP = Vinilpirrolidona  
 MAM = Amida del ácido metacrílico  
 AMPS = Ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico  
 \*) = Sal sodica de AMPS  
 DMAPMAM = Dimetilaminopropilmetacrilamida  
 VI = Vinilimidazol  
 \*\*) = VI cuaternizado con dimetilsulfato  
 NtBAEMA = ter-Butilaminoetilmetacrilato  
 FAEMA = Etoxilatometacrilato de ácido graso C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> (25 EO)  
 Plex 6877-0 = Mezcla a partir de 25 % en peso de etoxilato metacrilato ácido graso C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> (25 EO) y  
 de 75 % en peso de metilmetacrilato (Cia. Röhm)  
 MBAA=Metilbisacrilamida  
 AMP = 2-amino-3-metilpropanol  
 \*\*\*) ajustado primeramente con NaOH a un pH > 8, y posteriormente a un pH de 6-8 mediante la  
 adición ácido láctico.  
 N del T. EO = Etilenóxido

### 30 Ejemplos de aplicaciones tecnológicas

#### Uso en la cosmética del cabello

##### 1. Champú acondicionador (Ejemplos 81-130)

	[%]
A) Texapon NSO al 28%	
(Laurilsulfato de sodio/Henkel)	50,0
Comperlan KD (Coamide DEA/Henkel)	1,0
Polímero 31-80 (solución acuosa al 20%)	3,0
Agua	17,0
q.s. aceite de perfume	27,5
B) Agua	27,5
Cloruro de sodio	1,5
q.s. conservador	

Fabricación: pesar y disolver bajo agitación por separado A y B y mezclar, la fase B se mezcla lentamente en la fase A.

##### 2. Espuma fijadora: (Ejemplos 131-180)

	[%]
Polímero 31-80 (solución acuosa al 20%)	5,0
Cremophor A 25 (Cetareth 25/BASF)	0,2
Comperland KD (Coamida DEA/Henkel)	0,1
Agua	84,7
Dimetiléter 3,5 bar (20°C)	10
Otros componentes: perfume, conservador	

Fabricación: pesar y disolver bajo agitación, llenar y agregar el gas propulsor.

## ES 2 279 230 T3

### 3. Los geles para el cabello con espesante aniónico: (Ejemplos 181-230)

[%] CTFA

5	Fase 1:		
	Polímero 31-80 (solución al 20%)		15,0
	Glicerina		0,3
10	Agua dest. 2-amino-2-metilpropanol hasta pH 8		34,2
	Otros componentes: conservador, silicio etoxilado soluble, perfume...		
15	Fase 2:		
	Aculyn 28 (suspensión acuosa al 1%)		50,0
20	2-amino-2-metilpropanol		0,5

Fabricación: pesar y homogenizar. En la fase 2 se forma un gel transparente. Mezclar la fase 1 en la fase 2 lentamente.

### 25 4. Geles para cabello con otro polímero fijador y espesante: (Ejemplos 231-280)

[%] CTFA

30	Fase 1:		
	Polímero 31-80 (solución acuosa al 20%)		7,0
	Luviset Clear®		1,0 Copolímero VP/metacrilamida/vinilimidazol
35	Belsil DMC 6031		0,1 Polisiloxano etoxilado (Goldschmidt)
	Uvinul MS 40		0,2 4-Benzofenona
	Glicerina		0,1
	D-Panthenol USP		0,3 Panthenol
40	Etanol		10,0
	Agua dest.		31,0
	Otros componentes: conservador, silicio etoxilado soluble, perfume...		
45	Fase 2:		
	Aculyn 28 (suspensión acuosa al 1%)		30,0
	2-Amino-2-metilpropanol		0,3
50	Agua dest.		20,0

Fabricación: pesar y homogenizar. Mezclar la fase 1 en la fase 2 lentamente. En la fase 2 se forma un gel sólido transparente.

### 55 5. Geles autoespesantes aniónicos (Ejemplos 281-330) (sin espesante adicional)

[%] CTFA

60	Polímero 31-80 (solución acuosa al 20%)		10,0
	Luviset Clear®		2,0 copolímero de VP/metacrilamida/vinilimidazol
	Uvinul MS 40		0,2 benzofenona-4
	D-Panthenol USP		0,3 pantenol
65	Agua dest.		57,5

Otros componentes: conservador, silicio etoxilado solubles, perfume...

## ES 2 279 230 T3

Fabricación: pesar y homogenizar. La solución polimérica se ajusta con 2-amino-2-metilpropanol (al 25%) a un pH de 7,5. Se forma un gel viscoso transparente.

### Aplicaciones en la dermocosmética

5

#### 6. Crema O/W estándar: (Ejemplos 331-380)

	Fase oleosa	[%] CTFA
10	Cremophor A6	3,0 Cetareth-6 y alcohol estearílico
	Cremophor A25	3,0 Cetareth-25
	Glicerilmonoestearato s.e.	2,5 Estearato de glicerilo
15	Aceite parafínico	7,5 Aceite de parafina
	Cetilalcohol	3,5 Alcohol cetílico
	Luvitol EHO	3,2 Ceteariloctanoato
	Fase oleosa	[%] Nombre CTFA
20	Acetato de vitamina E	1,0 Acetato de tocoferilo
	Nip-Nip	0,1 Metil y propil-4-hidroxibenzoato (7:3)
25	Fase acuosa	
	Polímero 31-80 (solución al 20%)	3,0
	Agua	74,6 Agua
30	1,2 Propilenglicol	1,6 Propilenglicol
	Germal II	0,1 Imidazolidinil urea

35

Fabricación: pesar y homogenizar bajo agitación la fase oleosa y la fase acuosa por separado a una temperatura de aproximadamente 80°C. Mezclar la fase acuosa en la fase oleosa lentamente. Enfriar lentamente a temperatura ambiente bajo agitación.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Producto cosmético o farmacéutico que contiene:

A) por lo menos un copolímero anfólitico, que se obtiene por copolimerización por radicales de

a) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo aniónógeno y/o aniónico por molécula,

b) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,

c) por lo menos un compuesto insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico con grupos amido de fórmula general I



donde

uno de los radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  es un grupo de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CR}^4$  con  $\text{R}^4 = \text{B}$  o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y los demás radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$ , independientes entre ellos, son H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o betarilo,

donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  junto con los grupos amido, a los cuales se encuentran unidos, pueden ser también una lactama con anillo de 5 a 8 átomos,

donde  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  junto con el átomo del nitrógeno, al cual se encuentran unidos, pueden ser un heterociclo de cinco a siete miembros,

con la condición de que la suma de los átomos de carbono de los radicales de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  sea 8, como máximo, o un complejo polielectrolítico que contiene, por lo menos, tal copolímero anfólitico y además, por lo menos, algún otro polielectrolito diferente y

B) por lo menos un vehículo cosméticamente aceptable.

2. Producto según la reivindicación 1, en el que la relación molar entre los compuestos a) y los compuestos b) va preferentemente de 0,5:1 a menos de 2:1, preferentemente de 0,7:1 a 1,8:1.

3. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, por lo menos, una parte de los compuestos a) y b), se usa en forma de una composición monomérica, en la que la relación molar entre los grupos aniónógenos de los componentes a) y los grupos cationógenos del componente b) es aproximadamente 1:1.

4. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, que además contiene por lo menos otro monómero d) monopolimerizado, que se elige entre ésteres de ácidos mono y dicarbonados insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con alcanodiolos  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , amidas de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con aminoalcoholes  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , que presentan un grupo aminado primario o secundario, N-alquilamidas y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos, que además del átomo de carbono del carbonilo en el grupo amido presentan otros 8 átomos de carbono, ésteres de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , viniléteres, viniloaromáticos, vinilhalogenuros, vinilidenhalogenuros, monoolefinas  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , hidrocarburos no aromáticos con por lo menos dos enlaces conjugados, siloxanmacrómeros y sus mezclas.

5. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes que además del componente e) contiene por lo menos un polieteracrilato monopolimerizado.

6. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes que se obtiene a través de copolimerización por radicales en presencia del componente g), que se elige entre:

g1) compuestos que contienen un poliéter,

g2) polímeros que presentan por lo menos 50% en peso de unidades de repetición diferentes de vinilalcohol,

g3) celulosa, almidón y sus derivados,

y sus mezclas.

## ES 2 279 230 T3

7. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, en el cual el componente a) se elige entre ácidos carboxílicos monoetilénicos insaturados, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y sus mezclas.

5 8. Producto según la reivindicación 7, en el que el componente a) se elige entre: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, Ácido aconítico, Ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, ácido sufoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido 2-acrioloamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico y sus mezclas.

10 9. Producto según la reivindicación 8, en el que el componente a) se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas, las cuales contienen ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

15 10. Producto según la reivindicación 8, en el que el componente a) se elige entre ácido 2-acrioloamido-2-metilpropansulfónico y mezclas que lo contienen.

20 11. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente b) se elige entre ésteres de ácidos mono- y dicarbonados insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con aminoalcoholes, en los cuales el nitrógeno amínico puede ser mono o dialquilado, amidas de ácidos mono- y dicarbonados insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos con diaminas, las cuales presentan por lo menos un grupo amino primario o secundario, N,N'-dialilamina, N,N'-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, nitroheterocíclicos sustituidos de vinilo y alilo, compuestos heteroaromáticos sustituidos de vinilo y alilo, vinilo y sus mezclas.

25 12. Producto según la reivindicación 11, en el que el componente b) se elige entre: N,N dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, vinilimidazol, N-[3-(dimetiloamino)propil](met)acrilamida, N-(terc-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dialilamina, N,N-dialilo-N-metilamina y sus mezclas.

30 13. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente c) se elige entre: amidas primarias de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N-vinillactamas, N-alquil- y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos y sus mezclas.

35 14. Producto según la reivindicación 13, en el que el componente c) se elige entre: amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilacetamida y sus mezclas.

40 15. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, que además contiene por lo menos un compuesto para reticulado polimerizable por radicales f) con por lo menos dos dobles enlaces insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos mono-polimerizados por molécula.

40 16. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

45 - ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- dimetilaminastilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butiloaminoetilmetacrilato y

50 - por lo menos un poliéteracrilato

50 17. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

55 - ácido 2-acrioloamido-2-metilpropansulfónico,

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

60 - por lo menos un poliéteracrilato

18. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

65 - vinilpirrolidona,

- amida del ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

## ES 2 279 230 T3

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

5

19. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

10

- amida del ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico,

15

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato

20

20. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

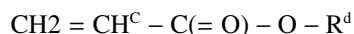
25

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato,

30

- por lo menos un monómero de fórmula



35

donde

R<sup>c</sup> es H o metilo y

R<sup>d</sup> es un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

40

21. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

45

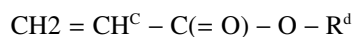
- ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico,

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

50

- por lo menos un poliéteracrilato,

- por lo menos un monómero del fórmula



55

en la que

R<sup>c</sup> es H o metilo y

60

R<sup>d</sup> es un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

22. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

65

- amida del ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

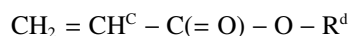
- ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

## ES 2 279 230 T3

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato,

- y por lo menos un monómero de fórmula



en la que

R<sup>c</sup> es H o metilo y

R<sup>d</sup> es un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

23. Producto según alguna de las reivindicaciones 1 a 15 que contiene unidades de repetición de:

- vinilpirrolidona,

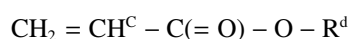
- amida del ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico,

- dimetilaminoetilmetacrilato o amida del ácido dimetilaminopropilmetacrílico o vinilimidazol o terc-butilaminoetilmetacrilato y

- por lo menos un poliéteracrilato,

- por lo menos un monómero de fórmula



en la que

R<sup>c</sup> es H o metilo y

R<sup>d</sup> es un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

24. Producto según alguna de las reivindicaciones 16 a 23 que además contiene una sal del ácido 2-acriloamido-2-metilpropansulfónico monopolimerizada, preferentemente la sal sódica.

25. Producto según alguna de las reivindicaciones 16 a 24 que además contiene un monómero con grupo amino cuaternizado monopolimerizado, preferentemente vinilimidazol cuaternizado.

26. Producto según alguna de las reivindicaciones 16 a 25 que además contiene hasta 1% en peso, referido al peso total de los monómeros utilizados para la polimerización, de un agente de reticulado monopolimerizado.

27. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes, donde el componente B) se elige entre:

i) agua,

ii) solventes orgánicos miscibles en agua, preferentemente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

iii) aceites, grasas, ceras,

iv) de iii) diversos ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> con alcoholes mono-, di- o trivalentes,

v) hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos

iv) ácidos grasos,

vii) alcoholes grasos

y sus mezclas.

## ES 2 279 230 T3

28. Producto según alguna de las reivindicaciones precedentes que contiene además por lo menos algún compuesto de los componentes A) que se elige entre: sustancias activas cosméticas, emulsificantes, tensioactivos, conservadores, esencias perfumadas, espesantes, polímeros para el cabello, acondicionadores para la piel y el cabello, polímeros para injerción, polímeros hidrosolubles o hidrodispersables que contienen silicio, protectores solares, blanqueadores, formadores de gel, protectores, agentes para coloración, tonificantes, bronceadores, colorantes, pigmentos, mejoradores de la consistencia, humectantes, engrasantes, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, antioxidantes, antiespumantes, antiestáticos, emolientes y suavizantes.

29. Producto según las reivindicaciones precedentes, en forma de gel, espuma, aerosol, unguento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta.

30. Copolímero anfólitico que se obtiene mediante copolimerización por radicales de:

a) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo anionógeno y/o aniónico por molécula,

b) por lo menos un compuesto con un doble enlace insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico polimerizable por radicales y de por lo menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula,

c) por lo menos un compuesto insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico con grupos amido de fórmula general I



donde:

uno de los radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  es un grupo de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CR}^4$  con  $\text{R}^4 = \text{H}$  o alquilo  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  y los otros radicales  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$ , independientes entre ellos, son H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo,

donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  junto con el grupo de amido, al cual están unidos, también pueden ser una lactama con 5 a 8 átomos en el anillo,

donde  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  junto con el átomo del nitrógeno, al cual están unidos, también pueden ser un heterociclo de cinco a siete miembros,

con la condición de que la suma de los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  sea a lo más 8, donde el componente c) se elige entre N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos saturados, N-vinillactamas, N-alquil- y N, N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos y sus mezclas.

31. Complejo polielectrolítico que contiene por lo menos un copolímero anfólitico, como se define en la reivindicación 30 y por lo menos algún otro polielectrolítico distinto.

32. Utilización de un polímero, como se define en la reivindicación 30 o de un complejo polielectrolítico, como se define en la reivindicación 31, en productos dermolimpiadores, productos para el cuidado y protección de la piel, productos para el cuidado de las uñas, preparaciones para cosmética decorativa y productos para el tratamiento del cabello.

33. Utilización según la reivindicación 32 en agentes para el tratamiento del cabello como fijador y/o como acondicionador.

34. Utilización según la reivindicación 33, donde el producto se encuentra presente en forma de un gel para el cabello, champú, espuma fijadora, loción para el cabello, atomizador para el cabello o espuma para el cabello.

35. Utilización de un polímero, como se define en la reivindicación 30 o de un complejo polielectrolítico, como se define en la reivindicación 31, como adyuvante en farmacia, preferido como producto o en producto(s) para recubrimiento de formas farmacéuticas sólidas, para la modificación de propiedades reológicas, como compuesto tensioactivo, así como o en productos de recubrimiento para la industria textil, papelería, de imprenta y del cuero.