



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 275 742**

(51) Int. Cl.:

C08L 51/00 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01978563 .3**

(86) Fecha de presentación : **18.10.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1328249**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

(54) Título: **Copolímeros anfífilos utilizables especialmente como agente emulsionante.**

(30) Prioridad: **20.10.2000 FR 00 13447**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(73) Titular/es: **LABORATOIRES URGO**
42, rue de Longvic
21300 Chenove, FR

(72) Inventor/es: **Camus, Elise;**
Brachais, Claire y
Auguste, Stéphane

(74) Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros anfífilos utilizables especialmente como agente emulsionante.

5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros de bloque del tipo poli(estireno)-poli(etileno-butileno)-poli(estireno) en los que la secuencia central de poli(etileno-butileno) se ha modificado mediante injerto químico de grupos hidrófilos con el fin de volverlos anfífilos.

10 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de esos nuevos copolímeros anfífilos y su uso especialmente como agente emulsionante o absorbente.

Se conocen desde hace mucho tiempo copolímeros de bloque del tipo ABA compuestos por un bloque B central elastomérico de poli(etileno-butileno) y de dos bloques A terminales termoplásticos de poli(estireno) denominados abreviadamente SEBS.

15 Tales productos se comercializan, por ejemplo, por la sociedad SHELL con el nombre comercial de KRATON®.

20 Estos polímeros se utilizan ampliamente en varias aplicaciones tales como para la realización de objetos moldeados, por ejemplo suelas de zapatos, revestimientos o incluso como aglutinante o plastificante en diversos productos y formulaciones y finalmente como adhesivos. Teniendo en cuenta su naturaleza hidrocarbonada, estos copolímeros SEBS son muy hidrófobos y en consecuencia deficientes en varias aplicaciones tales como por ejemplo aquellas en la que se requiere la adherencia a una superficie polar.

25 Por tanto, también existe un SEBS modificado cuya secuencia central elastomérica comprende un grupo funcional, seleccionado para permitir la creación de interacciones con superficies polares.

Este producto es un SEBS funcionalizado con anhídrido maleico comercializado por la sociedad SHELL con la denominación KRATON G 1901® que tiene aproximadamente el 2% en masa de funciones de anhídridos succínicos fijadas sobre la cadena central de poli(etileno-butileno).

30 La presencia de las funciones de anhídrido succínico repartidas a lo largo de la cadena central permite obtener así una mejor adhesión sobre el vidrio, los productos textiles y los metales.

35 No obstante, aunque presentan propiedades mecánicas excelentes y una buena solubilidad en los disolventes orgánicos, todos estos SEBS, modificados o no, debido a su naturaleza hidrófoba son incompatibles con productos hidrófilos cuya incorporación en formulaciones o productos a base de SEBS es en consecuencia muy difícil, incluso imposible.

40 Aunque sin duda esta incompatibilidad no es una molestia en aplicaciones tales como la realización de objetos moldeados o revestimientos, en cambio supone muchos más problemas en particular cuando se utilizan estos SEBS como adhesivos, en particular en contacto con la piel o las mucosas. En este caso, son un elemento de base de formulaciones o productos en los que a menudo es deseable incorporar compuestos hidrófilos tales como por ejemplo para la realización de parches en farmacia o cosmetología, para la realización de apósitos para el tratamiento de ampollas, del cuerpo o en dermatología.

45 Así, en este caso, la incorporación de compuestos hidrófilos tales como sencillamente agua o de un antiséptico tal como por ejemplo digluconato de clorhexidina puede ser muy útil, incluso indispensable. Ahora bien, la naturaleza hidrófoba de los SEBS existentes hace esto último muy complejo, incluso, según la naturaleza o las cantidades de compuestos hidrófilos que van a introducirse, imposible.

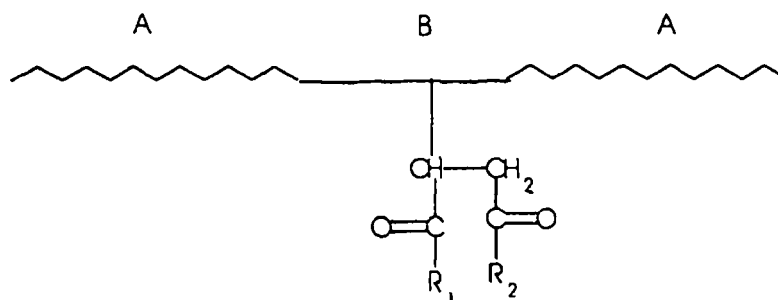
50 Al no ser estables los productos obtenidos, es necesario incorporar aditivos que complican sus realizaciones, aumentan el coste, pueden introducir problemas de irritación, etc.

55 Igualmente, la capacidad de absorción del agua o de los líquidos hidrófilos de los SEBS es casi nula. Así, durante su utilización en el tratamiento de las heridas, se mezclan regularmente con otros materiales absorbentes tales como los derivados de celulosa, alginatos u otros para obtener un producto final absorbente. El problema es que esta mezcla física complica como anteriormente la realización de las formulaciones (problemas de compatibilidad, viscosidad, granulometría...), aumenta los riesgos de pérdida de cohesión del producto debido a la absorción, etc.

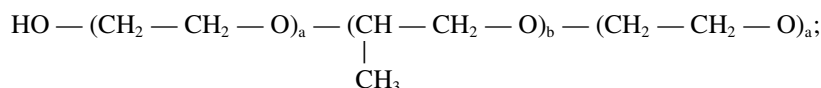
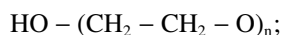
60 Por tanto, sería útil tener copolímeros SEBS, en particular para la realización de formulaciones adhesivas o no sobre la piel, las heridas o las mucosas, que presentan una mejor afinidad frente a compuestos y líquidos hidrófilos, lo que permitiría resolver los problemas de formulación y de absorción expuestos anteriormente. Esto permitiría también ampliar el intervalo y los dominios de aplicabilidad de estos polímeros.

65 La presente invención tiene por objeto nuevos copolímeros SEBS anfífilos que responden a estos objetivos y permiten resolver estos problemas de compatibilidad entre los SEBS y los compuestos hidrófilos y de afinidad de los SEBS por los líquidos hidrófilos. Así, según un primer aspecto, la presente solicitud pretende cubrir copolímeros anfífilos de bloque del tipo ABA que comprenden dos bloques A terminales termoplásticos de poli(estireno) y un

bloque B central elastómero caracterizados porque este bloque B central es una secuencia poli(etileno-butileno) que comprende grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero anfífilo ABA representarse esquemáticamente por la estructura siguiente:



en la que R_1 y R_2 , idénticos o diferentes representan un grupo hidrófilo de masa molar media inferior a 10.000, seleccionado entre los grupos siguientes:



en los que n , a y b representan un número entero.

Ventajosamente, en el marco de la presente invención, se preferirán los copolímeros anfífilos en los que R_1 y R_2 son idénticos.

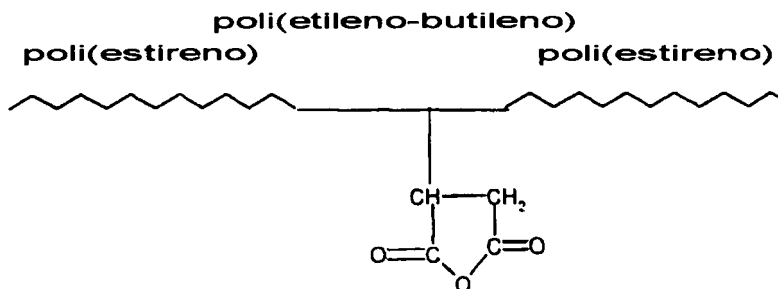
Entre ellos, se utilizarán preferiblemente los copolímeros anfífilos en los que R_1 y R_2 representan un grupo $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ y en particular aquellos para los que la masa molar media del grupo $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ varía entre 1.000 y 8.000 y más particularmente aquél que tiene una masa molar media de 2.000, es decir $n = 45$.

Descripción de la invención

Los copolímeros anfífilos según la invención se obtienen mediante injerto de compuestos hidrófilos sobre un copolímero SEBS particular.

Este copolímero particular comprende funciones de anhídrido succínico repartidas a lo largo de la cadena elastomérica de poli(etileno-butileno), obtenidas mediante reacción de anhídrido maleico sobre la secuencia de poli(etileno-butileno) y se denominará a continuación SEBS funcionalizado con anhídrido maleico.

Este copolímero SEBS funcionalizado con anhídrido maleico, que sirve de base para la realización de los copolímeros anfífilos según la invención, puede representarse esquemáticamente mediante la fórmula siguiente:



En esta fórmula, por motivos de simplicidad, sólo se ha representado un grupo de anhídrido succínico sobre la secuencia de poli(etileno-butileno). Resulta evidente que esta secuencia comprende realmente varios grupos de anhídrido succínico. Esta simplificación se ha utilizado igualmente para representar esquemáticamente los copolímeros según la invención.

ES 2 275 742 T3

En el marco de la presente invención se preferirá un SEBS funcionalizado con anhídrido maleico comercializado por la sociedad SHELL con la denominación Kraton G 1901® que contiene el 2% en peso de funciones de anhídrido succínico fijadas sobre la cadena elastomérica y el 28% en peso de poliestireno.

Estas son las funciones anhídridas que van a servir para injertar los compuestos hidrófilos mediante reacción química entre el compuesto hidrófilo y el anhídrido o su forma ácida.

Para ello, según las condiciones de almacenamiento y particularmente según el grado de secado de este SEBS funcionalizado con anhídrido maleico, una parte de estas funciones de anhídrido succínico pueden representarse en sus formas ácidas tras apertura del anhídrido en presencia de agua. Entonces, la reacción también se realiza entre las funciones ácidas y el compuesto hidrófilo.

En el marco de la presente invención los compuestos hidrófilos que se injertan en el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico son de 3 tipos:

A/ Los polietilenglicoles denominados abreviadamente a continuación PEG

Son polímeros hidrófilos, higroscópicos y térmicamente estables. Se utilizan en varios dominios industriales. El experto en la técnica los conoce bien. Son polímeros de cadenas cortas que tienen funciones hidroxilo en las extremidades. Su masa molar media varía de 200 a 20.000.

Su composición corresponde a la estructura siguiente:

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n representa un número entero.

Tales productos se comercializan, por ejemplo, por la sociedad Aldrich con la denominación poli(etilenglicol) seguido de la masa molar media del PEG considerado, por ejemplo, poli(etilenglicol) 2000.

En el marco de la presente invención, sólo se utilizan los PEG de masa molar media inferior o igual a aproximadamente 10.000 (por tanto, teniendo n un valor máximo de 230). En efecto, más allá la reacción de injerto se vuelve difícil, incluso imposible.

Ventajosamente, se utilizarán los PEG que tienen una masa molar media comprendida entre 1.000 y 8.000 y particularmente el PEG que tiene una masa molar media de 2.000 (n = 45).

B/ Los ésteres monometílicos de polietilenglicoles denominados abreviadamente a continuación PEGME

También son polímeros de cadenas cortas utilizados como los PEG en varios dominios bien conocidos por el experto en la técnica.

Tienen la estructura siguiente:

$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n es un número entero, y su masa molar media varía de 200 a 20.000.

Tales productos se comercializan, por ejemplo, por la sociedad Aldrich con la denominación éster metílico de poli(etilenglicol) seguido de la masa molar media del PEGME considerado, por ejemplo éster metílico de poli(etilenglicol) 2.000.

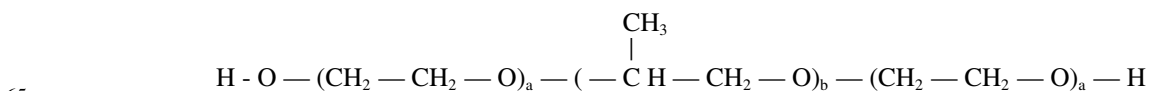
En el marco de la presente invención, al igual que para los PEG, sólo se utilizan los PEGME de masa molar media inferior o igual a aproximadamente 10.000 (teniendo n un valor máximo de 230).

Ventajosamente, se utilizarán los PEGME que tienen una masa molar media comprendida entre 1.000 y 8.000 y particularmente el PEGME que tiene una masa molar media de 2.000 (n = 45).

C/ Los copolímeros de polietileno-polipropilenglicol

Son copolímeros muy conocidos que se denominarán abreviadamente a continuación PEO/PPO/PEO.

Son copolímeros de tres bloques cuya parte central es un bloque de óxido de polipropileno y las extremidades son bloques de óxido de polietileno que tienen la estructura siguiente:



en la que a y b son números enteros.

A menudo se designan con el término general de poloxámero.

Para estos productos existen varios grados caracterizados por sus valores de a y b que definen sus masas molares medias. Así, pueden citarse:

- poloxámero 124: $a = 12$ $b = 20$ masa molar media comprendida entre 2.090 y 2.360
- poloxámero 188: $a = 80$ $b = 27$ masa molar media comprendida entre 7.680 y 9.510
- poloxámero 407: $a = 101$ $b = 56$ masa molar media comprendida entre 9.840 y 14.600.

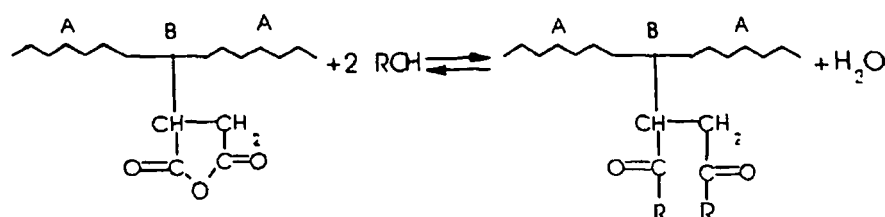
Se comercializan, por ejemplo, por la sociedad BASF con la denominación Pluronic®.

Aquí, también al igual que anteriormente, sólo se utilizarán los PEO/PPO/PEO de masa molar media inferior o igual a aproximadamente 10.000.

En el marco de la presente invención se hará referencia a un PEO/PPO/PEO de masa molar próxima a 2.000 como por ejemplo el producto comercializado con la denominación poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli-(etilenglicol) 1900 por la sociedad Aldrich, de masa molar media igual a 1.900.

Los copolímeros anfífilos según la invención pueden prepararse fácilmente mediante reacción de esterificación entre las funciones de anhídrido succínico del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico y las funciones hidroxilo de los PEG, PEGME o PEO/PPO/PEO utilizados.

La reacción de un alcohol sobre una función anhídrido da un éster de manera reversible. En el marco de la presente invención, esta esterificación puede representarse por el esquema simplificado siguiente:



Con el fin de favorecer la reacción de esterificación, se introduce un exceso de funciones hidroxilo con respecto a las funciones anhídrido. La reacción se cataliza ventajosamente por un ácido, y el agua formada se elimina mediante destilación azeotrópica para desplazar el equilibrio hacia el producto injertado. La reacción se realiza preferiblemente en atmósfera inerte.

Según un segundo aspecto de la invención, se prevé igualmente un procedimiento para la preparación de dichos copolímeros anfífilos, caracterizándose dicho procedimiento porque se realiza una reacción de esterificación entre las funciones de anhídrido succínico que lleva la parte de poli(etileno-butileno) de un copolímero de poli(estireno)-poli(etileno-butileno)-poli(estireno) (SEBS) funcionalizado con anhídrido maleico) y las funciones hidroxilo de un compuesto hidrófilo seleccionado entre los polietilenglicoles, (PEG), los ésteres monometílicos de polietilenglicoles (PEGME) y los copolímeros de polietileno-propilenglicol (PEO/PPO/PEO) de masa molar media inferior o igual a 10.000 o sus mezclas, preferiblemente en presencia de un catalizador ácido, eliminando el agua formada y con un exceso de funciones hidroxilo con respecto a las funciones de anhídrido succínico del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico.

De manera más precisa, el procedimiento de síntesis es el siguiente:

Se disuelve el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico en caliente (a aproximadamente 120°C de temperatura de reflujo del disolvente) y con agitación en un disolvente, preferiblemente tolueno.

Se prepara aparte una disolución de al menos un compuesto hidrófilo (PEG, PEGME, PEO/PPO/PEO o sus mezclas) calentando éste(éstos) último(s) a su(s) temperatura(s) de fusión con agitación en un disolvente, preferiblemente tolueno. Se utiliza ventajosamente un exceso de compuestos hidrófilos. Así, el número de funciones hidroxilo con respecto al número de funciones anhídrido puede variar de 2,5 a 20.

A la disolución de copolímero SEBS funcionalizado con anhídrido maleico previamente obtenida con agitación y todavía a reflujo, se añade una cantidad catalítica (aproximadamente de 15 a 25 gotas) de ácido, por ejemplo de ácido sulfúrico, y luego la disolución de compuesto(s) hidrófilo(s) en el disolvente preparado anteriormente.

Se agita esta mezcla con destilación azeotrópica a reflujo durante de 30 minutos a 5 horas según la naturaleza del(de los) compuesto(s) hidrófilo(s) hasta la realización completa de la reacción de esterificación entre las funciones

de anhídrido (o sus eventuales formas ácidas) de los grupos succínicos del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico y las funciones hidroxilo del(de los) compuesto(s) hidrófilo(s). Se sigue el estado de avance de la reacción utilizando técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo mediante espectroscopia de infrarrojos hasta la desaparición del pico de absorción del carbonilo del anhídrido, es decir 1.785 cm^{-1} .

Entonces se precipita la mezcla de reacción en caliente a aproximadamente 90-100°C en un disolvente de precipitación adecuado tal como por ejemplo etanol o una mezcla etanol/agua, representando dicho disolvente de precipitación aproximadamente 4 veces el volumen del conjunto de disolventes de reacción utilizados.

Tras la filtración, se eliminan los disolventes residuales del copolímero SEBS anfífilo obtenido, mediante evaporación en la estufa a vacío a 40-50°C.

Entonces es necesario purificar éste último para eliminar el(los) compuesto(s) hidrófilo(s) PEG, PEGME o PEO/PPO/PEO utilizado(s) en exceso todavía presente(s).

Por tanto, se redissuelve el polímero anfífilo obtenido con agitación a aproximadamente de 90 a 110°C en tolueno y vuelve a precipitarse la disolución obtenida en el mismo disolvente y el mismo volumen que en la etapa de precipitación realizada anteriormente al final de la síntesis.

Igualmente, se recupera el copolímero SEBS anfífilo mediante filtración y se seca de nuevo en la estufa a vacío 40-50°C.

Se repite esta etapa de purificación hasta la eliminación total del(de los) compuesto(s) hidrófilo(s), verificando según las técnicas conocidas por el experto en la técnica, la ausencia del pico de éste(éstos) último(s) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Según un tercer aspecto, la presente solicitud pretende cubrir el uso de un copolímero anfífilo según la invención como agente emulsionante o como agente absorbente.

En efecto, debido a la nueva estructura química, los copolímeros anfífilos según la invención ya no son hidrófobos, como los copolímeros SEBS conocidos hasta ahora, sino que tienen a la vez una parte hidrófoba y una parte hidrófila. Por tanto, esta dualidad va a modificar sus propiedades de mojado y de compatibilidad con productos hidrófilos o hidrófobos y por tanto va a permitir su uso en nuevas funciones, tales como por ejemplo agente absorbente o emulsionante.

Estos nuevos copolímeros anfífilos son particularmente ventajosos porque permiten la incorporación de productos hidrófilos o la absorción de cantidades más o menos importantes de líquidos hidrófilos en composiciones basadas en SEBS. Estas composiciones abren nuevos campos de aplicación de los SEBS, especialmente la realización de productos en los que intervienen en el contacto de la piel, de las heridas o de las mucosas, tales como por ejemplo en farmacia, cosmetología o dermatología.

Obviamente, esta enumeración no es limitativa y la presente solicitud pretende cubrir el uso de dichos copolímeros anfífilos en todos los dominios y todas las aplicaciones en las que puede utilizarse su capacidad de absorción o su poder emulsionante.

Las ventajas y características de la invención se entenderán mejor con la lectura de la descripción que sigue de ejemplos de realización y de uso.

Obviamente, el conjunto de estos elementos no es en ningún caso limitativo sino que se facilita a título de ilustración.

Síntesis de los copolímeros anfífilos

Se aplica para todos estos ejemplos el procedimiento de síntesis descrito anteriormente. En todas estas síntesis, se utiliza un reactor dotado de un refrigerante, equipado con un desecador, una cámara unida al vacío y al nitrógeno si la reacción se realiza en atmósfera inerte, y un Dean Stark para eliminar el agua formada mediante destilación azeotrópica.

Ejemplo 1

En nitrógeno, se introducen 150 ml de tolueno en el reactor y se añaden 20 g de Kraton G 1901® (copolímero SEBS funcionalizado con anhídrido maleico) comercializado por la sociedad SHELL. Se calienta a reflujo (aproximadamente 110°C) con agitación hasta la disolución total del copolímero SEBS funcionalizado con anhídrido maleico. Se prepara aparte una disolución de PEGME de 2.000 de masa molar comercializado por la sociedad Aldrich con la denominación éster metílico de poli(etilenglicol) 2000. Así, se disuelven con agitación 32,32 g de PEGME 2000 calentando a su temperatura de fusión en 100 ml de tolueno. A la disolución de copolímero SEBS funcionalizado con anhídrido maleico previamente obtenida, se le añaden, todavía con agitación y a reflujo, aproximadamente 20 gotas de ácido sulfúrico. A continuación se añade, todavía con agitación y a reflujo, la disolución de PEGME 2000 en tolueno

ES 2 275 742 T3

preparada anteriormente. Así, en este caso tenemos 4 funciones hidroxilo para cada función anhídrido. Se agita la mezcla obtenida, todavía a reflujo, hasta la realización completa de la reacción de esterificación, es decir, aquí aproximadamente de 30 a 40 minutos. Entonces se precipita en caliente, a aproximadamente de 90 a 100°C, la disolución en 1,5 litros de una mezcla de agua-etanol 50/50.

Tras la filtración, se eliminan los disolventes residuales del precipitado obtenido mediante evaporación en la estufa a vacío a 40-50°C. Para purificar el polímero anfífilo obtenido es necesario eliminar el PEGME 2000 en exceso que no ha reaccionado durante la síntesis. Para ello, se redissuelve el polímero anfífilo en caliente a aproximadamente 90-100°C, agitando, en de 100 a 150 ml de tolueno y vuelve a precipitarse la disolución obtenida en 1,5 litros de una mezcla de agua-etanol 50/50. Tras la filtración, se seca el precipitado recuperado en la estufa a vacío a 40-50°C. Se repite esta etapa de purificación (redisolución-precipitación y secado a vacío) hasta la eliminación total del PEGME 2000.

Ejemplos 2 a 10

Se procede de manera idéntica al ejemplo 1 para injertar en 20 g de Kraton G 1901[®], PEG y PEGME de masas molares medias diferentes y un PEO/PPO/PEO de 1.900 de masa molar media. Así, se han injertado los compuestos comercializado por la sociedad Aldrich con las denominaciones siguientes:

Poli(etilenglicol) 200 (abreviado a continuación PEG 200, ejemplo 2)

Poli(etilenglicol) 600 (abreviado a continuación PEG 600, ejemplo 3)

Poli(etilenglicol) 2000 (abreviado a continuación PEG 2000, ejemplo 4)

Poli(etilenglicol) 4600 (abreviado a continuación PEG 4600, ejemplo 5)

Poli(etilenglicol) 8000 (abreviado a continuación PEG 8000, ejemplo 6)

Éster metílico de poli(etilenglicol) 350 (abreviado a continuación PEGME 350, ejemplo 7)

Éster metílico de poli(etilenglicol) 550 (abreviado a continuación PEGME 550, ejemplo 8)

Éster metílico de poli(etilenglicol) 5000 (abreviado a continuación PEGME 5000, ejemplo 9)

Poli(etilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) 1900 (abreviado a continuación PEO/PPO/PEO 1900, ejemplo 10).

La tabla 1 reúne los diferentes elementos relativos a todas estas síntesis.

Q: cantidad de compuesto hidrófilo añadida expresada en gramos

V: volumen de tolueno en ml utilizado para disolver el compuesto hidrófilo

SP: composición en porcentaje del volumen de disolvente de precipitación para precipitar y purificar el copolímero anfífilo al final de la reacción

n: razón del número de funciones hidroxilo del compuesto hidrófilo con respecto al número de funciones anhídrido disponibles en el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico.

TABLA 1

Ejemplos	Naturaleza del compuesto hidrófilo	Q	V	n	SP (etanol/agua)	
1	PEGME 2000	32,32	100	4	50	50
2	PEG 200	16,16	20	20	100	0
3	PEG 600	48,48	60	20	100	0
4	PEG 2000	86,8	80	10	50	50
5	PEG 4600	73,4	120	4	50	50
6	PEG 8000	80,8	150	2,5	50	50
7	PEGME 350	11,2	20	8	100	0
8	PEGME 550	8,9	20	4	100	0
9	PEGME 5000	60,6	120	3	50	50
10	PEO/PPO/PEO 1900	76,7	90	20	100	0

Hidrofilia de los copolímeros anfífilos

La hidrofilia de los copolímeros anfífilos según la invención puede ponerse en evidencia mediante mediciones de los ángulos de contacto.

Este método se utiliza de manera general para evaluar la humectabilidad de un sólido por un líquido estudiando la capacidad del líquido para ocupar toda la superficie posible cuando se deposita sobre el sólido.

Cuando se utiliza una gota de agua como líquido, puede caracterizarse así la hidrofilia del material utilizado. Un material hidrófilo absorbe la gota de agua. Si no se absorbe la gota de agua, la medición del ángulo de contacto que forma sobre el material sobre el que se deposita, permite evaluar la afinidad de dicho material por el agua y por tanto su carácter hidrófilo.

En función de la naturaleza más o menos hidrófila del material sometido a prueba, la gota de agua está por tanto más o menos aplastada y toma diferentes aspectos y por tanto se obtienen ángulos de contacto diferentes.

Así, si la gota no moja el sólido, el ángulo vale 180 grados, mientras que si la gota moja totalmente el sólido, el ángulo vale 0 grados.

Por tanto, se utiliza este método de medición del ángulo de contacto para evaluar el carácter hidrófilo de los copolímeros anfífilos según la invención y del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico inicial.

Las mediciones se han realizado en las siguientes condiciones.

Se fabrican, bajo prensa hidráulica en caliente, películas de copolímeros anfífilos según la invención de 250 mm de espesor. Se cortan con un sacabocados muestras de aproximadamente 10 cm² que se dejan a 23°C durante 24 horas.

Se pegan las muestras sobre un portaobjetos de microscopio por medio de un adhesivo de doble cara.

Se coloca una gota de agua de volumen constante sobre la película con ayuda de una jeringuilla.

Se graba la gota con una cámara y se obtienen automáticamente los valores de los ángulos de contacto con ayuda de un aparato automático de medición dinámica del ángulo de contacto DIGIDROP® N° 3160 que analiza las imágenes de video de la gota de agua.

Al conllevar el estado de la superficie en la mayoría de los casos una disimetría de la gota y por tanto ángulos de contacto diferentes a la izquierda y a la derecha, el aparato DIGIDROP® calcula la media de los 2 ángulos para paliar este error.

ES 2 275 742 T3

Para cada polímero se estudian 3 películas. Para cada película se aplican tres gotas de agua y para cada gota se realizan 2 mediciones.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla II en la que los valores de los ángulos de contacto y la media del conjunto de estas mediciones se facilitan en grados.

TABLA II

Producto	Naturaleza del compuesto hidrófilo injertado	Ángulo de contacto
KRATON G 1901	-	95
Ejemplo 2	PEG 200	86
Ejemplo 3	PEG 600	85
Ejemplo 4	PEG 2000	76
Ejemplo 6	PEG 8000	72
Ejemplo 7	PEGME 350	87
Ejemplo 8	PEGME 550	86
Ejemplo 1	PEGME 2000	75
Ejemplo 10	PEO/PPO/PEO 1900	75

El análisis de los resultados de la tabla II muestra que los copolímeros anfífilos según la invención tienen una mejor afinidad por el agua que el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico (KRATON G 1901®). Se obtiene una disminución del ángulo de contacto de 10 a 20 grados según los casos.

También se constata que puede modularse esta afinidad por el agua y por tanto el carácter hidrófilo de los copolímeros anfífilos variando la naturaleza del compuesto hidrófilo injertado y particularmente la longitud de la cadena de PEG o PEGME. Cuanto más aumenta la longitud de la cadena, más disminuye el valor del ángulo de contacto. Así, se pasa de 86 grados a 72 grados cuando se injerta PEG 8000 en lugar del PEG 200. Igualmente, se pasa de 87 grados a 75 grados cuando se injerta PEGME 2000 en lugar del PEGME 550.

Los copolímeros anfífilos según la invención tienen por tanto una mejor afinidad por los líquidos hidrófilos y una hidrofilia superior a la de los copolímeros SEBS conocidos.

Capacidad de absorción de los copolímeros anfífilos

Gracias a esta afinidad y a su naturaleza más hidrófila, los copolímeros anfífilos según la invención presentan una capacidad de absorción de los líquidos hidrófilos superior a la de los SEBS conocidos hasta ahora.

Para poner en evidencia el aumento significativo de esta capacidad de absorción, se midió la cantidad de agua absorbida por películas de copolímeros anfífilos según la invención y de Kraton G 1901® mediante el método descrito a continuación.

Para realizar estas mediciones, se realizan películas de copolímeros de 2 cm de diámetro y 500 mm de espesor. Estas películas se obtienen bajo prensa hidráulica y se cortan con un sacabocados en las dimensiones deseadas. La medición de la capacidad de absorción se realiza mediante diferencia de pesada y corresponde a la cantidad de agua absorbida por la película al cabo de un tiempo t. Se expresa en porcentaje.

Se pesa la masa inicial de la película, es decir, m₀.

A continuación se deposita la película en un recinto saturado en vapor de agua (desecador impermeable) con un porcentaje de humedad del 100%.

ES 2 275 742 T3

Se mantiene la temperatura del desecador constante colocando este último en una estufa termorregulada. Las mediciones se realizan a la temperatura de 37°C.

Al cabo de un cierto tiempo t , se recupera la película y se pesa la masa de la película en el instante t , es decir, m_t .

Se calcula el porcentaje de agua absorbida a partir de la fórmula

$$\frac{m_t - m_0}{m_t} \times 100$$

Para cada muestra de polímeros estudiados se realizan dos películas. Para cada película se realizan dos mediciones. Se realiza la media del conjunto de estas mediciones.

Así, se midió la capacidad de absorción del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico Kraton G 1901® (abreviado KG 1901 a continuación) y de copolímeros anfífilos obtenidos previamente: KG 1901 injertado con PEGME 2000, (ejemplo 1) KG 1901 injertado con PEG 200 (ejemplo 2), KG 1901 injertado con PEG 2000 (ejemplo 4), KG 1901 injertado con PEG 8000 (ejemplo 6), KG 1901 injertado con PEGME 350 (ejemplo 7), KG 1901 injertado con PEGME 550 (ejemplo 8) y KG 1901 injertado con PEO/PPO/PEO 1900 (ejemplo 10).

Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 1, 2 y 3 en las que se ha representado el porcentaje de agua absorbida medido según el método descrito a continuación, en función del tiempo expresado en horas.

Más precisamente:

- la figura 1 representa el porcentaje de agua absorbida en función del tiempo expresado en horas por Kraton G 1901® (KG1901) y los copolímeros de los ejemplos 2, 4, 6 (copolímeros anfífilos basados en PEG), es decir, respectivamente en la figura KG 1901 injertado con PEG 200, KG 1901 injertado con PEG 2000 y KG 1901 injertado con PEG 8000.

- la figura 2 representa el porcentaje de agua absorbida en función del tiempo expresado en horas por Kraton G 1901® (KG 1901) y los copolímeros de los ejemplos 1, 7 y 8 (copolímeros anfífilos basados en PEGME), es decir, respectivamente en la figura KG 1901 injertado con PEGME 2000, KG 1901 injertado con PEGME 350 y KG 1901 injertado con PEGME 550.

- la figura 3 representa el porcentaje de agua absorbida en función del tiempo expresado en horas por Kraton G 1901® (KG 1901) y el copolímero anfílico basado en PEO/PPO/PEO 1900 del ejemplo 10 abreviado en la figura como KG 1901 injertado con PEO/PPO/PEO.

El análisis de estas 3 figuras muestra el aumento significativo de la capacidad de absorción de los copolímeros anfífilos según la invención con respecto al SEBS funcionalizado con anhídrido maleico Kraton G 1901® que tiene una naturaleza hidrófoba. También se constata en cada figura que este aumento es visible desde las primeras horas. Además, ésta última aumenta en el transcurso del tiempo antes de alcanzar una meseta entre los 6 y 8 días al contrario que Kraton G 1901®.

Estos dos fenómenos (rapidez de absorción y evolución con el transcurso del tiempo) pueden ser particularmente interesantes en aplicaciones tales como, por ejemplo, el tratamiento de heridas en el que se buscan independiente o simultáneamente estas dos propiedades. Las mediciones del ángulo de contacto habían demostrado que la afinidad hidrófila de los copolímeros anfífilos aumenta con la longitud de la cadena de PEG o PEGME. Esta propiedad se traduce aquí por el aumento de la capacidad de absorción de los copolímeros anfífilos.

Así, en el caso ilustrado en la figura 1, aunque Kraton G 1901® absorbe un máximo del 1,5% de agua, Kraton injertado con PEG 200 absorbe ya el 10% de agua, es decir, aproximadamente 10 veces más, y Kraton injertados con PEG 2000 y 8000 casi el 20% de agua, es decir, aproximadamente 20 veces más.

Se encuentra un resultado análogo en el caso ilustrado en la figura 2 para Kraton 1901 injertado con PEGME.

Por tanto, gracias a la presente invención, se dispone de una gama de copolímeros anfífilos utilizables como agente absorbente entre los que puede seleccionarse aquél cuya capacidad de absorción se adapta mejor (débil, rápida, duradera, importante) en función del objetivo buscado.

Por ejemplo, podrá simplificarse la realización de formulaciones basadas en SEBS y otros polímeros absorbentes tales como alginatos o derivados de celulosa disminuyendo la cantidad de éstos últimos, incluso suprimiéndolos. Se favorecerá así la compatibilidad entre estos compuestos diferentes y se disminuirán los riesgos de pérdida de cohesión de los productos finales tras la absorción.

Igualmente, durante la realización de parches cosméticos o farmacéuticos, la capacidad de absorber secreciones o sudor puede ser un elemento importante para la realización de tales productos.

Uso como agente emulsionante de los copolímeros anfífilos

Además de su capacidad de absorción y por tanto de su uso como agente absorbente, los copolímeros anfífilos según la invención presentan otra ventaja.

En efecto, en función de la naturaleza del compuesto hidrófilo injertado en el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico, puede modularse su afinidad por los medios hidrófobos (tales como los aceites) y por los medios hidrófilos tales como el agua. Por tanto, pueden emplearse con estos dos medios simultáneamente. Así, ya se dispone de una familia de nuevos compuestos que, según la naturaleza del compuesto hidrófilo y particularmente la longitud de la cadena de los PEG, PEGME o PEO/PPO/PEO, pueden permitir la realización o la estabilización de mezclas de agua en aceite, aceite en agua o incluso las dos; de ahí su uso como agente emulsionante.

Esta otra aplicación de los copolímeros anfífilos según la invención se ilustra por los experimentos siguientes en los que se ha evaluado su capacidad de agente emulsionante mediante el estudio de la estabilidad de diversas emulsiones que los incorporan.

Se realizan emulsiones con base de agua y de aceite que contienen el 1% de copolímero anfífilo según la invención. Se hace variar, según los experimentos, la cantidad de aceite y de agua de manera que se realizan emulsiones en las que se obtiene el 25% de agua - el 75% de aceite, el 50% de agua - el 50% de aceite o el 75% de agua - el 25% aceite.

En un vaso de precipitados que contiene el polímero con agitación a aproximadamente 100 vueltas/minuto con ayuda de un agitador Rayneri y mantenido a una temperatura de aproximadamente 90-100°C con ayuda de un baño de aceite, se añaden poco a poco simultáneamente el agua y el aceite.

Al cabo de media hora, cuando el conjunto está bien homogeneizado, se detiene el calentamiento y la agitación, se deja reposar la emulsión formada y se observa su aspecto.

Así se preparan un total de 150 g de polímeros, de agua y de aceite:

- una emulsión de agua-aceite 50/50 que contiene 1,5 g de polímero, 74,25 g de agua y 74,25 de aceite
- una emulsión de aceite en agua 25/75 que contiene 1,5 g de polímero, 49,5 g de aceite y 99 g de agua
- una emulsión de agua en aceite 25/75 que contiene 1,5 g de polímero 49,5 g de agua y 99 g de aceite.

De hecho, a causa de la evaporación del agua debida a la temperatura elevada, se añade una cantidad de agua más importante que la cantidad de agua teórica requerida con el fin de aproximarse lo más posible a la repartición agua-aceite teórica pretendida (desviación inferior al 3%).

Para realizar estas emulsiones, se utiliza agua destilada y como aceite un aceite mineral comercializado por la sociedad SHELL con la denominación ONDINA 15®.

Así, se ha probado como agente emulsionante un SEBS no funcionalizado comercializado por la sociedad SHELL con la denominación G 1652®, el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico comercializado por la sociedad SHELL con la denominación Kraton G 1901® y 2 copolímeros anfífilos según la invención, uno con base de PEGME, es decir, el producto del ejemplo 1 con base de PEGME 2000, y el otro con base de PEG, es decir, el producto del ejemplo 6 con base de PEG 8000.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla III.

TABLA III

Polímero	Repartición aceite/agua	Aspecto de la emulsión
KRATON G 1652	50/50	No estable, separación inmediata
KRATON G 1901	50/50	No estable, separación inmediata
Ejemplo 1	50/50	Estable, sin evolución al cabo de 3 semanas
Ejemplo 1	25/75	Estable, sin evolución al cabo de 3 semanas
Ejemplo 1	75/25	Estable, sin evolución al cabo de 3 semanas
Ejemplo 6	25/75	Inestable, se degrada con el transcurso del tiempo
Ejemplo 6	75/25	Estable, sin evolución al cabo de 3 semanas

Al analizar la tabla III, se constata que con los SEBS disponibles hoy (Kraton G 1652 y Kraton G 1901®) es imposible realizar una emulsión. Desde que se detiene el calentamiento y la agitación se constata la aparición de 2 fases diferenciadas de agua y aceite.

En cambio, los copolímeros anfífilos según la invención injertados con PEGME o PEG permiten obtener emulsiones estables que no evolucionan con el tiempo. Estos productos actúan por tanto como agente emulsionante, y ello a una baja concentración del orden del 1%.

Según su naturaleza hidrófila más o menos marcada pueden utilizarse en una amplia gama de emulsiones.

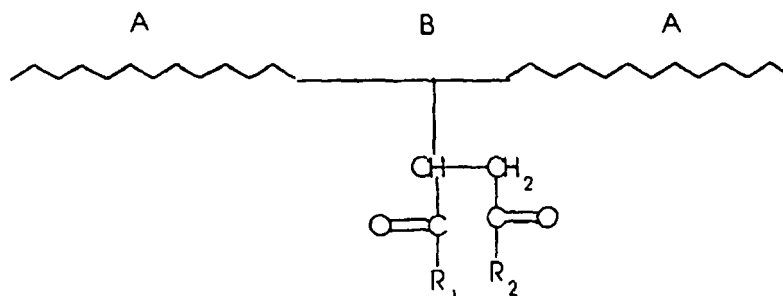
Así, el copolímero anfífilo del ejemplo 1 injertado con PEGME 2000 permite realizar emulsiones de agua en aceite (25/75), aceite en agua (25/75) y aceite-agua (50/50).

En cambio, el copolímero anfífilo del ejemplo 6, que tiene sin duda una afinidad superior por el agua debido a una longitud de cadena más importante (8.000 frente a 2.000), permite la realización de una emulsión de aceite en agua (25/75) estable, pero no de agua en aceite (25/75).

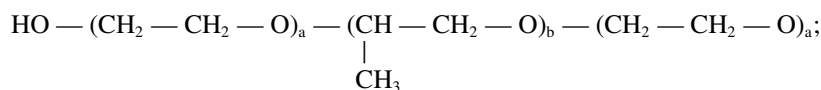
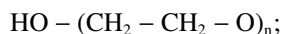
Por tanto, los copolímeros anfífilos según la invención pueden utilizarse según su naturaleza, como agentes emulsionantes en la fabricación de emulsiones muy variadas. Esto es una ventaja importante que abre un campo de aplicaciones nuevo y muy amplio para la realización de nuevas formulaciones a partir de SEBS en varios dominios, particularmente en la farmacia, la cosmetología o la dermatología.

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros anfífilos de bloque del tipo ABA que comprenden dos bloques A terminales termoplásticos de poli(estireno) y un bloque B central elastómero, **caracterizados** porque este bloque B central es una secuencia de poli(etileno-butileno) que comprende grupos hidrófilos injertados, pudiendo representarse esquemáticamente dicho copolímero anfílico ABA por la estructura siguiente:



en la que R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un grupo hidrófilo de masa molar media inferior a 10.000, seleccionado entre los grupos siguientes:



en los que n , a y b representan un número entero.

2. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque R_1 y R_2 son idénticos.

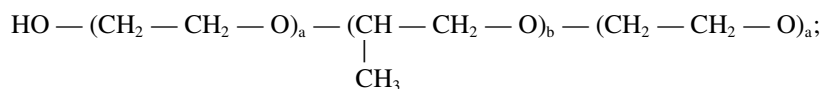
3. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque R_1 y R_2 representan un grupo $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$.

4. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 3, **caracterizados** porque el grupo $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ tiene una masa molar media comprendida entre 200 y 8.000, preferiblemente entre 1.000 y 8.000.

5. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque R_1 y R_2 representan un grupo $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$.

6. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 5, **caracterizados** porque el grupo $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ tiene una masa molar media comprendida entre 1.000 y 8.000, y particularmente una masa molar media de 2.000.

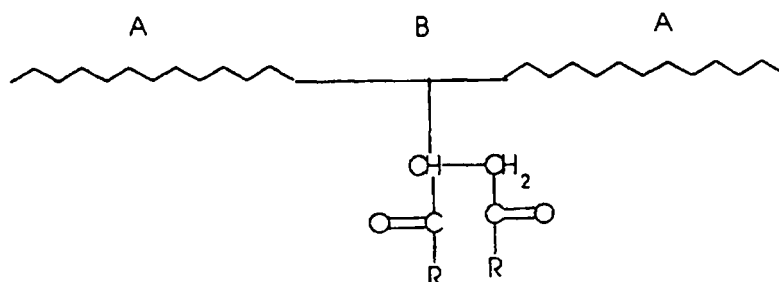
7. Copolímeros anfífilos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque R_1 y R_2 representan un grupo



y preferiblemente un grupo que tiene una masa molar media de 1.900.

8. Copolímero anfílico de bloque del tipo ABA que comprende dos bloques A terminales termoplásticos de poli(estireno) y un bloque B central elastómero, **caracterizado** porque este bloque B central es una secuencia de poli(etileno-butileno) que comprende grupos hidrófilos injertados, pudiendo representarse dicho copolímero anfílico ABA por la estructura siguiente

ES 2 275 742 T3



en la que R representa un grupo $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$ de masa molar media igual a 2.000, es decir, $n = 45$.

9. Procedimiento de preparación de un copolímero anfífilo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se realiza una reacción de esterificación entre las funciones de anhídrido succínico que lleva la parte de poli(etileno-butileno) de un copolímero de poli(estireno)-poli(etileno-butileno)-poli(estireno) (SEBS funcionalizado con anhídrido maleico) y las funciones hidroxilo de un compuesto hidrófilo seleccionado entre los polietilenglicoles, los ésteres monometílicos de polietilenglicoles y los copolímeros de polietileno-propilenglicol de masa molar media inferior o igual a 10.000 o sus mezclas, preferiblemente en presencia de un catalizador ácido, eliminando el agua formada y con un exceso de funciones hidroxilo con respecto a las funciones anhídrido del SEBS funcionalizado con anhídrido maleico.

10. Uso de un copolímero anfífilo según una de las reivindicaciones 1 a 8 como agente emulsionante.

11. Uso de un copolímero anfífilo según una de las reivindicaciones 1 a 8 como agente absorbente.

Figura 1

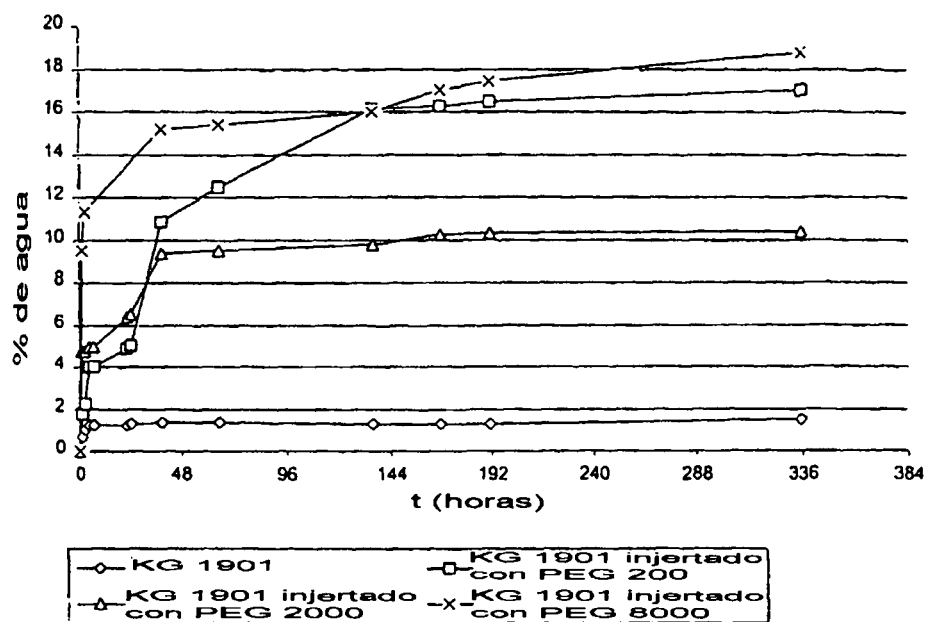


Figura 2

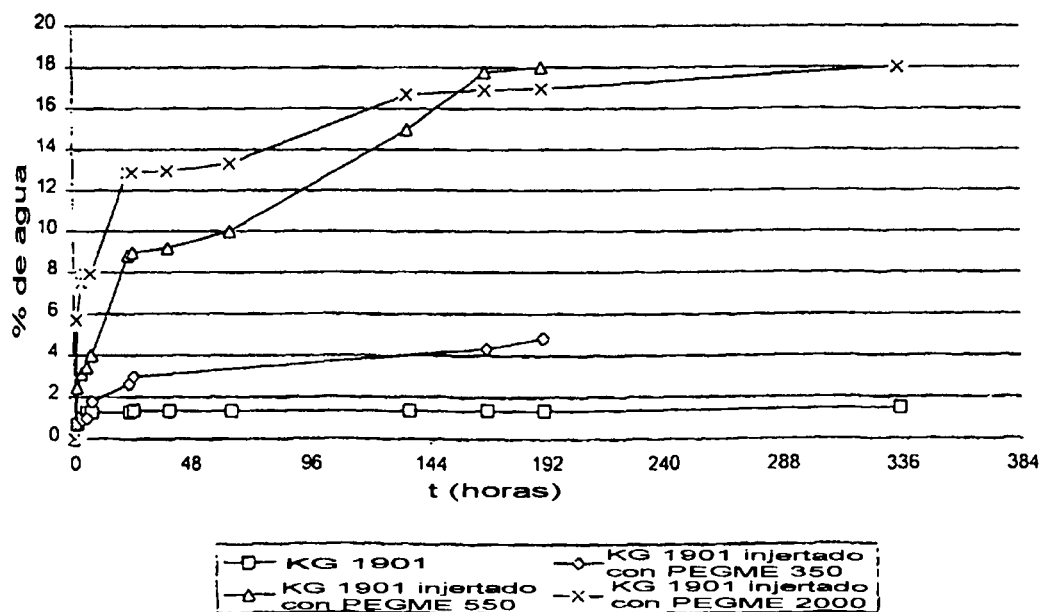


Figura 3

