



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 061**

51 Int. Cl.:
C08K 3/18 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05790672 .9**
86 Fecha de presentación : **06.10.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1799756**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **Estabilización de soluciones acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona.**

30 Prioridad: **08.10.2004 DE 10 2004 049 344**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

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

72 Inventor/es: **Bohrer, Erik;**
Faul, Dieter;
Garcia Castro, Ivette;
Gebhardt, Norbert;
Hössel, Peter;
Mendera, Peter;
Pinneker, Olga;
Potzolli, Bernd;
Stein, Stefan;
Strube, Karl-Hermann;
Widmaier, Ralf;
Neutzner, Josef y
Lehnert, Simone

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

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

DESCRIPCIÓN

Estabilización de soluciones acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona.

5 La presente invención se refiere a una estabilización física mejorada de soluciones acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona con peróxido de hidrógeno así como a un procedimiento para la obtención de dichas soluciones.

10 Los homopolímeros y los copolímeros de la N-vinilpirrolidona se emplean para una pluralidad de aplicaciones en forma de sus soluciones acuosas. Tales soluciones se almacenan, en general, por parte del usuario durante un cierto tiempo. Esto requiere una estabilización en lo que se refiere a las propiedades físicas de las soluciones, así como también en lo que se refiere al olor, al color, a la turbidez. De igual modo es importante para las propiedades de aplicación industrial de tales soluciones, la estabilización en lo que se refiere a la viscosidad. En este caso constituye un aspecto importante de la estabilización también la estabilización frente a las solicitaciones momentáneas debidas a la temperatura. Las solicitaciones debidas a la temperatura pueden conducir, por ejemplo, a un efecto negativo sobre el color, lo cual se pone de manifiesto por medio de un aumento del índice de yodo. De igual modo debe garantizarse la estabilidad física de los polímeros incluso tras la elaboración ulterior de las soluciones polímeras para dar sistemas acuosos tales como, por ejemplo, geles sin que se produzca un efecto negativo sobre las propiedades de los productos derivados. Sin embargo, tales soluciones deben protegerse al mismo tiempo también contra el ataque bacteriano.

20 Se conoce en sí mismo el empleo del peróxido de hidrógeno con homopolímeros o con copolímeros de la N-vinilpirrolidona en soluciones acuosas para la obtención de complejos para agentes desinfectantes. Con esta finalidad se preparan, en primer lugar, soluciones de los polímeros con H_2O_2 , que, a continuación, se transforman en los complejos en estado de polvo. Dichos productos contienen peróxido de hidrógeno enlazado de manera compleja en porcentaje. 25 Tales complejos están descritos, por ejemplo, en la publicación DE-A 43 44 131.

Desde luego, era de temer que el empleo del peróxido de hidrógeno en soluciones de los polímeros correspondientes pudiese conducir a la reticulación de estos polímeros, puesto que el peróxido de hidrógeno se utiliza también para la fabricación de PVP reticulado. De este modo se conoce, por ejemplo, por la publicación WO 98/58990, que la polivinilpirrolidona puede reticularse con peróxido de hidrógeno. 30

De igual modo, se conoce que las soluciones acuosas de tales polímeros pueden estabilizarse con alquilparabenos. Tales parabenos son admisibles ciertamente para aplicaciones tales como por ejemplo la cosmética pero, sin embargo, presentan también inconvenientes para la aplicación industrial. Ante todo es baja la compatibilidad con los polímeros de la VP de bajo peso molecular. De igual modo se ha observado la aparición de turbideces de tal manera que tales productos estabilizados no parece que sean adecuados para aplicaciones tales como por ejemplo geles capilares. Además, sucede que tales agentes tienen que ser empleados para la estabilización eficaz frecuentemente en cantidades en porcentaje y que, además, están contenidos en el producto final en cantidades invariables. Asimismo tampoco pueden excluirse reacciones alérgicas a tales agentes. 35 40

La tarea de la presente invención consistía en encontrar un método mejorado para la estabilización de las soluciones polímeras.

45 Por lo tanto, se han encontrado soluciones polímeras acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona, que se ajustan con un contenido de peróxido de hidrógeno comprendido entre 100 y 5.000 ppm para su estabilización.

De igual modo, se ha encontrado un procedimiento para la obtención de tales soluciones estabilizadas, caracterizadas porque se ajustan con peróxido de hidrógeno acuoso las soluciones polímeras acuosas hasta un contenido comprendido entre 100 y 5.000 ppm de peróxido de hidrógeno. 50

De manera preferente se añadirá a las soluciones polímeras una cantidad de peróxido de hidrógeno tal que estén contenidas entre 100 y 2.500 ppm. Esta tarea se refiere al contenido inicial, es decir al contenido que puede ser medido al cabo de dos días después de la adición. Según la solicitud debida a la temperatura o a sus efectos puede reducirse el contenido, que puede ser medido, en caso de un almacenamiento prolongado. Sin embargo, el efecto estabilizante se mantiene durante un período de tiempo prolongado. 55

La cantidad del peróxido de hidrógeno empleado podrá depender del tipo del polímero en la solución. En el caso de polímeros que contengan a título de comonomero, por ejemplo, N-vinilimidazol cuaternario, son suficientes ya pequeñas cantidades situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 500 ppm, de manera preferente en cantidades de hasta 300 ppm, de manera muy especialmente preferente en cantidades de hasta 200 ppm, para la estabilización. En el caso de la polivinilpirrolidona es recomendable, sin embargo, añadir cantidades mayores que 500 ppm, de manera especial mayores que 700, de manera especialmente preferente comprendidas entre 1.000 y 2.500 ppm. 60

A título de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona entran en consideración, además de la polivinilpirrolidona no reticulada, básicamente todos los copolímeros de la N-vinilpirrolidona con los siguientes monómeros, que pueden ser copolimerizados por medio de radicales: 65

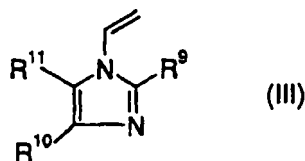
Los monómeros adecuados son, por ejemplo, el ácido acrílico y el ácido acrílico sustituido así como las sales, los ésteres y las amidas de los mismos, encontrándose los substituyentes sobre los átomos de carbono en la posición segunda o tercera del ácido acrílico y se eligen de manera independiente entre sí del grupo constituido por alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, -CN, COOH, de forma especialmente preferente el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dimetilmetacrilamida.

Otros monómeros adecuados son las amidas del ácido acrílico y sus derivados tales como la etacrilamida, la N-metilacrilamida, la N-etilacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-octilacrilamida, la N-t-octilacrilamida, la N-octadecilacrilamida, la N-fenilacrilamida, la N-metilmetacrilamida, la N-etilmetacrilamida, la N-isopropilmetacrilamida, la N-dodecilmetacrilamida, la N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, la N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, la N-[3-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, la N-[8-(dimetilamino)octil]metacrilamida, la N-[12-(dimetilamino)dodecil]metacrilamida, la N-[3-(dietilamino)-propil]metacrilamida, la N-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, los ácidos sulfónicos insaturados tal como, por ejemplo, el ácido acrilamidopropanosulfónico; el ácido 3-cianoacrílico.

Los ésteres del ácido acrílico y sus derivados tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de iso-butilo, el acrilato de t-butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de decilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de propilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de t-butilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de decilo, el (met)acrilato de estearilo, el acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, el metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el etacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-metoxietilo, el metacrilato de 2-metoxietilo, el etacrilato de 2-metoxietilo, el metacrilato de 2-etoxietilo, el etacrilato de 2-etoxietilo, el metacrilato de hidroxipropilo, el monoacrilato de glicerilo, el monometacrilato de glicerilo, el (met)acrilato de polialquilenglicol, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, el (met)acrilato de N,N-dietilaminometilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, el (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, el (met)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminohexilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminooctilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminododecilo.

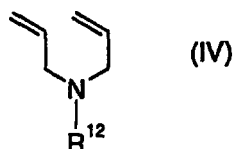
Otros monómeros adecuados son los ésteres de vinilo y los ésteres de alilo de los ácidos carboxílicos lineales con 1 hasta 40 átomos de carbono, de cadena ramificada con 3 hasta 40 átomos de carbono o carbocíclicos con 3 hasta 40 átomos de carbono tales como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo así como sus productos de hidrólisis tales como el alcohol vinílico, los halogenuros de vinilo o los halogenuros de alilo, de manera preferente el cloruro de vinilo y el cloruro de alilo, los éteres de vinilo, de manera preferente el metilviniléter, el etilviniléter, el butilviniléter o el dodecilviniléter, la vinilformamida, la N-vinil-N-metilacetamida, la vinilamina; las metilvinilcetonas; las vinillactamas, de manera preferente la vinilpirrolidona, la vinilcaprolactama y la vinilpiperidona, los compuestos heterocíclicos substituidos por vinilo o por alilo, de manera preferente la vinilpiridina, la viniloxazolina y la alilpiridina así como el vinilfurano y el alcohol alílico.

Así mismo, son adecuados los N-vinilimidazoles, en los que R⁹ hasta R¹¹ significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o fenilo:



Son ejemplos el 1-vinilimidazol, el 1-vinil-2-metilvinilimidazol, el cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio y el sulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio.

Otros monómeros adecuados son las dialilaminas de la fórmula general



con

R¹² = alquilo con 1 hasta 24 átomos de carbono, por ejemplo el cloruro de dialildimetilamonio.

Otros monómeros adecuados son el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido del ácido maleico y sus semiésteres y sus semiamidas e imidas, la maleimida, el ácido crotonico, el ácido itacónico, los éteres de vinilo (por ejemplo: el metilviniléter, el etilviniléter, el butilviniléter o el dodecilviniléter), el cloruro de vinilideno y los hidrocarburos con, al menos, un doble enlace carbono-carbono, de manera preferente el estireno, el alfa-metilestireno, el

ES 2 301 061 T3

terc.-butilestireno, el ácido estirenosulfónico y sus sales, el butadieno, el isopreno, el ciclohexadieno, el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 2-buteno, el isobutileno, el viniltolueno.

Entre éstos son especialmente preferentes el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotonico, el anhídrido del ácido maleico así como sus semiésteres y sus semiamidas e imidas, el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de t-butilo, el metacrilato de t-butilo, el acrilato de isobutilo, el metacrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de estearilo, el metacrilato de estearilo, la N-t-butilacrilamida, la N-octilacrilamida, la N-t-octilacrilamida, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-2-hidroxietilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el (met)acrilato de alquilenglicol, el estireno, los ácidos sulfónicos insaturados y sus sales tales como, por ejemplo, el ácido acrilamidopropanosulfónico y el ácido estirenosulfónico, la vinilpirrolidona, la vinilcaprolactama, los éteres de vinilo (por ejemplo: el metilviniléter, el etilviniléter, el butilviniléter o el dodecilviniléter), la vinilformamida, la N-vinil-N-metilacetamida, la vinilamina, el 1-vinilimidazol, el 1-vinil-2-metilimidazol, el metacrilato de N,N-dimetilaminometilo y la N-[3-(dimetilamino)-propil]metacrilamida; el cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio, el metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio, el metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, la N-isopropilmetacrilamida, la N-[3-(dimetilamino)-propil]metacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo, la VCap, el VI, las sales de 1-vinil-3-metilimidazolio tales como el cloruro y el metilsulfato (QVI), el VAc, la (met)acrilamida, el (met)acrilato de dimetilaminoetilo y la dimetilaminoetil(met)acrilamida y sus análogos cuaternizados, el cloruro de dialildimetilamonio, el alcohol vinílico (mediante hidrólisis a partir del acetato de vinilo tras polimerización), la VFA, la vinilamina (mediante hidrólisis a partir de la VFA tras polimerización), el (met)acrilato de dimetilaminopropilo, la dimetilaminopropil(met)acrilamida, el ácido (met)acrílico, la vinilpiperidona, la N,N-dimetil(met)acrilamida, la terc.-butil(met)acrilamida, la N-terc.-octil(met)acrilamida, la estearil(met)acrilamida, el (met)acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de terc.-butilo, el (met)acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, la N-isopropilacrilamida, el propionato de vinilo, el 1-vinil-2-metilimidazol, la vinilpiridina, los ésteres del ácido (met)acrílico o bien los éteres del alcohol alílico y del óxido de polietileno o bien del óxido de propileno o bien del poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) con un total de 2 hasta 200 unidades de EO o bien unidades de PO o bien unidades de EO-/PO con grupos metoxi o con grupos hidroxí en el extremo de la cadena, el metilviniléter, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, las vinilactamas, las viniloxazolininas tales como la viniloxazolina, la vinilmetiloxazolina, la viniletiloxazolina, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el alcohol alílico.

Otros monómeros adecuado son los monómeros polifuncionales tales como la triálilamina, el triviniléter, la divinilenurea, la 3-vinil-N-vinilpirrolidona, la 4-vinil-N-vinilpirrolidona, la 5-vinil-N-vinilpirrolidona, el triáliléter de pentaeritrol, la metilenbisacrilamida, el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de dipropilenglicol, el metacrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol y el trietilenglicoldiviniléter.

Tales monómeros se emplean usualmente en pequeñas cantidades, comprendidas entre un 0,01 y un 10% en peso y conduce a la reticulación de los polímeros.

Son muy especialmente preferentes a título de comonómeros la N-vinilcaprolactama (VCAp), el N-vinilimidazol (VI), las sales de 1-vinil-3-metilimidazolio (QVI), por ejemplo las sales que se obtienen mediante cuaternización con cloruro de metilo o con sulfato de dimetilo, el acetato de vinilo, la (met)acrilamida, el (met)acrilato de dimetilaminoetilo y la dimetilaminoetil(met)acrilamida y sus análogos cuaternizados, el cloruro de dialildimetilamonio.

De igual modo, pueden emplearse copolímeros que contengan, además de la VP, mezclas de los comonómeros citados, por ejemplo tercopolímeros o tetracopolímeros. De este modo pueden tratarse, por ejemplo, los terpolímeros constituidos por VP/VI/metacrilamida o el terpolímero de VP/VCAp/VI.

Por lo tanto, los copolímeros muy especialmente preferentes son los copolímeros constituidos por la N-vinilpirrolidona (VP) con acetato de vinilo en una proporción en peso entre VP/VAc comprendida entre 20:80 y 80:20, por ejemplo de 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, con valores K según Fikentscher comprendidos entre 20 y 100, además los copolímeros constituidos por VP y por VI, por ejemplo con una proporción en peso entre VP/VI de 1:1; los copolímeros constituidos por VP y por VCAp, por ejemplo con una proporción en peso de 1:1, con valores K según Fikentscher comprendidos entre 20 y 100.

De igual modo, son preferentes los copolímeros constituidos por VP y por el cloruro de 1-vinil-3-metilimidazolio (que se obtiene mediante cuaternización del 1-vinilimidazol con cloruro de metilo) con una proporción en peso entre VP/QVI comprendida entre 5:95 y 95:5, pudiendo presentar los copolímeros valores K comprendidos entre 10 y 100.

De manera especial se estabilizarán, de conformidad con la invención, también, soluciones acuosas de homopolímeros de la VP con valores K según Fikentscher comprendidos entre 10 y 130, por ejemplo con los valores K 12, K 15, K 17, K 25, K 30, K 60, K 80, K 85, K 90, K 115, K 120.

Las soluciones polímeras presentan, de manera usual, un contenido en materia sólida comprendido entre un 5 y un 80% en peso, de manera preferente comprendido entre un 10 y un 60% en peso. Pueden emplearse las soluciones tales como las que se obtienen directamente a partir de la fabricación de los polímeros o bien pueden disolverse en agua los polímeros en estado de polvo.

ES 2 301 061 T3

El peróxido de hidrógeno se emplea en forma de soluciones acuosas con un contenido comprendido entre un 5 y un 70% en peso de H₂O₂, de manera preferente comprendido entre un 10 y un 50% en peso.

Las soluciones polímeras acuosas se combinan con peróxido de hidrógeno acuoso para la obtención de las soluciones estabilizadas, de conformidad con la invención y se ajustan al contenido deseado.

La adición puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 95°C, de manera preferente comprendidas entre 20 y 85°C.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, la adición del peróxido de hidrógeno acuoso a las soluciones polímeras se lleva a cabo una vez concluida la polimerización a temperaturas elevadas, a la solución polímera todavía caliente, especialmente entre 70 y 100°C, de manera especialmente preferente entre 75 y 95°C, bajo agitación y subsiguiente enfriamiento. Esta forma de realización es preferente ante todo en el caso de la solución de la polivinilpirrolidona.

Para la estabilización de copolímeros que contengan QVI a título de comonomero es recomendable añadir el peróxido de hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 20 y 50°C.

Puesto que, cuando se lleve a cabo la adición a temperaturas elevadas, puede producirse una degradación del peróxido de hidrógeno añadido, es recomendable determinar, por medio de algunos ensayos a mano sencillos, la degradación a la temperatura de almacenamiento deseada y elegir la cantidad del peróxido de hidrógeno de tal manera que tras el enfriamiento de las soluciones polímeras y el almacenamiento durante dos días se presente el contenido deseado en peróxido de hidrógeno en la solución polímera. El contenido en peróxido de hidrógeno puede determinarse, por ejemplo, por yodometría mediante la reducción del peróxido con yoduro de potasio y subsiguiente titulación por potenciometría con solución de tiosulfato. Otro método para la determinación del contenido en peróxido consiste en la titulación por potenciometría con solución de sulfato de cerio-VI.

La adición del peróxido de hidrógeno acuoso puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica. Sin embargo, la adición se lleva a cabo bajo condiciones con oxígeno reducido, preferentemente < 10% en volumen, de forma especialmente preferente < 5% en volumen de oxígeno. De manera preferente se empleará nitrógeno como gas protector.

Las soluciones polímeras correspondientes pueden emplearse para una pluralidad de aplicaciones.

A título de ejemplo, son adecuadas para la aplicación en agentes cosméticos para la limpieza de la piel. Tales agentes de limpieza cosméticos se eligen entre los jabones en trozo, tales como los jabones de tocador, los jabones con núcleo, los jabones transparentes, los jabones de lujo, los jabones desodorantes, los jabones en crema, los jabones para bebés, los jabones para la protección de la piel, los jabones abrasivos y los jabones sintéticos, los jabones líquidos tales como los jabones pastosos, los jabones lubricantes y las pastas para lavado, y los preparados líquidos para lavado, para ducha y para baño, tales como las lociones para baño, los baños de ducha y los geles de ducha, los baños de espuma, los baños de aceite y los preparados exfoliantes.

Las soluciones, de conformidad con la invención, se emplearán de manera preferente en medios cosméticos para el cuidado y para la protección de la piel, en agentes para el cuidado de las uñas así como en preparaciones para la cosmética decorativa.

Es especialmente preferente el empleo en agentes para el cuidado de la piel, en agentes para el cuidado íntimo, en agentes para el cuidado de los pies, en desodorantes, en agentes protectores contra la luz, en repelentes, en agentes para el rasurado, en agentes para la eliminación del vello, en agentes antiacné, en maquillajes (make-up), en rimel (mascara), en barras de labios, en sombras de párpados, en lapiceros de cajal, en delineadores de ojos, en carmín, en polvos y en lapiceros para las cejas.

Los agentes para el cuidado de la piel se presentan, de manera especial, en forma de cremas para la piel de tipo agua-en-aceite (W/O) o de tipo aceite-en-agua (O/W), como crema de día y crema de noche, como crema para los ojos, como crema para el rostro, como crema antiarrugas, como crema para la retención de la humedad, como crema blanqueante, como crema vitamínica, como lociones para la piel, como lociones para el cuidado y como lociones para la retención de la humedad.

De conformidad con el campo de aplicación, los agentes, de conformidad con la invención, pueden aplicarse en una forma adecuada para el cuidado de la piel tal como por ejemplo en forma de crema, de espuma, de gel, de barra, de polvo, de mousse, de leche o de loción.

Las preparaciones cosméticas para el cabello comprenden, de manera especial, los agentes para dar forma al cabello y/o los agentes acondicionadores en preparaciones cosméticas para el cabello tales como las curas capilares, las espumas capilares (con inclusión de los mousses), los geles (capilares) o los aerosoles capilares, las lociones capilares, los enjuagues capilares, los champús capilares, las emulsiones capilares, los fluidos para las puntas, los agentes para el igualado destinados a la ondulación permanente, los agentes para el teñido y la decoloración de los cabellos, los preparados para el tratamiento con aceite caliente ("hot-oil-treatment"), los acondicionadores, las lociones de fijación o los aerosoles capilares. De acuerdo con el campo de aplicación pueden aplicarse las preparaciones cosméticas para el cabello en forma de nebulizado (aerosol), de espuma (aerosol), de gel, de aerosol en gel, de crema, de loción o de cera.

Otro campo de aplicación consiste en la higiene bucal, es decir en pastas dentales, aguas bucales, cremas adherentes y similares.

De igual modo, las soluciones estabilizadas pueden emplearse, también, para aplicaciones farmacéuticas. Éstas actúan, por un lado, como espesantes pero, por otro lado, actúan también como formadores de película. Las aplicaciones especiales abarcan, además de la aplicación como revestimientos para catéteres, el empleo como agentes para captar la humedad, como agentes retardantes en la matriz o como agentes retardantes en el revestimiento, por ejemplo para formas de administración de liberación lenta (slow-release), como formadores de gel, como revestimientos de liberación instantánea (instant-release) y como agentes auxiliares para la formación de las grageas.

De igual modo, las soluciones polímeras estabilizadas son adecuadas también para las aplicaciones siguientes:

los agentes auxiliares para el desmontado y con efecto igualador para el teñido de los artículos textiles, el enriquecimiento/la separación de metales (nobles) y de los cationes polivalentes, los agentes para el aclarado (estampación de los artículos textiles), los medios de dibujo, los agentes aditivos para el hormigón, los agentes aglutinantes para la impresión indirecta por calcomanía, los cátodos con transferencia de carga, el revestimiento (coating) de poliolefinas, los revestimientos (coatings), los agentes desinfectantes y los agentes para la conservación, las diazotipias, los agentes auxiliares de la dispersión, los tintes de impresión, las capas eléctricamente conductoras, los geles para electrodos y los geles para el pegado sobre la piel, la obtención de petróleo a partir de agua que contenga aceite, el aumento de la humectabilidad de la superficies, el teñido de poliolefinas, los materiales de transferencia por difusión, los inhibidores del corrido de los colores, las baterías sólidas (por ejemplo las baterías de litio), los electrolitos sólidos, los granulados para el pienso de los peces, los fijadores para las esencias perfumantes, las placas para impresión por flexografía, los agentes de floculación, los agentes auxiliares en la industria fotográfica (procesos fotográficos, papel fotográfico), los gérmenes de cristalización de metal noble destinados a la precipitación de la plata, el análisis de gases, la aglutinación del yeso, el vidrio y las fibras de vidrio (aglutinantes, revestimiento (coating), agentes lubricantes), los agentes favorecedores de la adherencia para colorantes, los agentes auxiliares para la explotación del petróleo y del gas natural así como para el transporte del petróleo y del gas natural, la inhibición de los clatratos, la hidrofiliación de superficies, las tintas de impresión por chorro, las tintas de impresión y las pastas para bolígrafos, los intercambiadores de iones, los inhibidores de la isomerización, los catalizadores, los revestimientos para catéteres, los agentes para impedir la formación de incrustaciones en las cubas o los agentes para eliminar las incrustaciones de las cubas, la cerámica (agentes aglutinantes, espesantes, solubilizantes, dispersantes), el pegamento para suelos nutrientes, las materias primas para pegamentos, los pegamentos y las barras de pegamento, los complejos con compuestos orgánicos tal como la albúmina, los antioxidantes, los polifenoles, los fenoles, los taninos, los enzimas, las proteínas y los polímeros, la eliminación del tanino/fenoles y de los polifenoles de los líquidos, los complejos con compuestos inorgánicos tales como los halógenos, los metales, las sales metálicas y los peróxidos tales como los peróxidos orgánicos y el peróxido de hidrógeno, los agentes para la conservación, las lentes de contacto, la protección contra la corrosión, los aditivos para los materiales sintéticos, los productos auxiliares para barnices, los materiales sensibles a la luz, la litografía, los favorecedores de la disolución (solubilización), los filtros de aire, la fabricación de membranas, la colada de metales y el endurecimiento de metales, los coloides metálicos y su estabilización, los complejos metálicos para la absorción reversible del oxígeno, los baños para el enfriamiento rápido de los metales, la microencapsulación, la eliminación de aceites y de colorantes contenidos en el agua, la recuperación de los aceites, los agentes auxiliares para el papel (papeles especiales, papel fotográfico), las masas para estucar papel, los catalizadores de transferencia de fases, la fotografía digital (photoimaging), las dispersiones de pigmentos, los conductores de protones (anhidros), los agentes de limpieza para aguas residuales, los agentes para impedir la herrumbre o para eliminar la herrumbre de las superficies metálicas, la desinfección de las semillas y el revestimiento de las semillas, los aditivos para los agentes lubricantes, los coloides protectores, las emulsiones de halogenuros de plata, las formulaciones de abonos de liberación lenta (slow-release), los solubilizantes para el aumento de la capacidad de adsorción/hidrofobia, la solubilización de las sustancias hidrófobas, el desprendimiento de la suciedad (soil release), las fibras sintéticas, la obtención terciaria del petróleo, los agentes auxiliares para los artículos textiles, los medios de dibujo mediante chorro de tinta (papel y láminas para impresión por chorro de tinta), la separación de las mezclas de los hidrocarburos, el teñido mejorado de las fibras, las capas resistentes al calor, las capas sensibles al calor, las resistencias termosensibles, los aditivos para los agentes de lavado, las películas solubles en agua, los filtros para cigarrillos.

De manera sorprendente, pueden estabilizarse físicamente las soluciones acuosas de los polímeros citados ya con concentraciones muy pequeñas de peróxido de hidrógeno a escala de ppm. Aún cuando se descomponga, incluso, una parte del peróxido de hidrógeno originalmente empleado después de un almacenamiento prolongado o debido a la sollicitación debida a la temperatura, las soluciones polímeras permanecen estables. En la elaboración ulterior se mantiene el efecto estabilizante. Tampoco era de esperar el que, a pesar de las pequeñas concentraciones en peróxido de hidrógeno, pudiese observarse al mismo tiempo también un efecto protector biocida suficiente.

De igual modo, es especialmente ventajosa la estabilización al color en el caso de la sollicitación debida a la temperatura.

De manera sorprendente, no se produjo una gelificación visible incluso a las elevadas concentraciones encontradas de H_2O_2 y a temperaturas elevadas.

ES 2 301 061 T3

Ejemplos

Abreviaturas empleadas

- 5 VP: N-vinilpirrolidona
 VCap: N-vinilcaprolactama
 VAc: acetato de vinilo
 10 VI*MeCl: cloruro de 1-vinil-3-metilimidazolio

Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro Brookfield a 23°C.

15 Ejemplo 1

Estabilización de una solución acuosa de una polivinilpirrolidona con un valor K de 30 (una solución acuosa al 1% en peso) y con un contenido en materia sólida del 30% en peso.

20 La solución polímera se ajustó con diversos contenidos en peróxido de hidrógeno. Las soluciones de partida se almacenaron a 7°C. Otras muestras se almacenaron durante dos días a 40°C y, a continuación, se almacenaron durante 4 semanas a 7°C.

25 TABLA 1
Almacenamiento a 7°C

30 Contenido en H ₂ O ₂ [ppm]	Viscosidad (husillo 4/60 rpm) [mPas]	Índice de yodo
Sin tratamiento	110-120	1,1
35 200	120	0,7
400	120	0,6
40 800	120	0,5
45 1.500	120	0,4

50 TABLA 2
Almacenamiento a 40°C

55 Contenido H ₂ O ₂ [ppm]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
Sin tratamiento	110-120	1,1
200	120	0,7
60 400	120	0,6
800	120	0,5
65 1.500	120	0,4

ES 2 301 061 T3

Tras almacenamiento durante 4 semanas se ensayaron las muestras en cuanto a su carga en gérmenes, de conformidad con la farmacopea europea. No se determinó ninguna carga en gérmenes.

5 Ejemplo 2

*Tratamiento de una solución acuosa de un copolímero constituido por VP/VI*MeCl en la proporción en peso de 7:3, valor K 45 (1% en peso en solución acuosa de NaCl al 3% en peso)*

10 Muestras de partida

Muestra Nr.	Cantidad de H ₂ O ₂	Temperatura [°C]	Viscosidad (husillo 3, 12 rpm) [mPas]	Índice de yodo
1	-	20	3.355	1,8
2	150 ppm	20	3.289	1,7
3	300 ppm	20	3.259	1,7

30 Almacenamiento: 2 días a [°C]

Muestra Nr.	Cantidad de H ₂ O ₂	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	-	20	3.429	1,6
2	150 ppm	20	3.349	1,4
3	300 ppm	20	3.379	1,4
Muestra Nr.	Cantidad de H ₂ O ₂	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	-	40	3.270	1,8
2	150 ppm	40	3.260	1,4
3	300 ppm	40	3.250	1,5

ES 2 301 061 T3

Ejemplo 3

Tratamiento de una solución acuosa de un copolímero constituido por VP/VI en la proporción en peso de 1:1, valor K 72 (al 1% en peso en agua)

Muestras de partida

Muestra Nr.	Cantidad de H_2O_2	Temperatura [°C]	Viscosidad (husillo 3, 12 rpm) [mPas]	Índice de yodo
1	-	20	20.000	0,8
2	2.000 ppm	20	20.700	0,6

Almacenamiento: 2 días a [°C]

Muestra Nr.	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	20	20.800	0,8
2	20	21.700	0,5

Ejemplo 4

Tratamiento de una solución acuosa de un copolímero constituido por VP y por VCap en la proporción en peso de 1:1, valor K 65 (al 1% en peso en agua)

Muestras de partida

Muestra Nr.	Cantidad de H_2O_2	Temperatura [°C]	Viscosidad (husillo 3, 10 rpm) [mPas]	Índice de yodo
1	-	20	30.300	0,8
2	2.000 ppm	20	28.500	0,8

ES 2 301 061 T3

Almacenamiento: 2 días a [°C]

Muestra Nr.	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	20	31.543	0,9
2	20	32.639	0,7
Muestra Nr.	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	40	31.990	0,7
2	40	28.800	0,7

Ejemplo 5

Tratamiento de una solución acuosa de un copolímero constituido por VPNAc en la proporción en peso de 6:4, valor K 30 (solución etanólica al 1% en peso)

Muestras de partida

Muestra Nr.	Cantidad de H ₂ O ₂	Temperatura [°C]	Viscosidad (husillo 3, 12 rpm) [mPas]	Índice de yodo
1	-	20	2.920	0
2	2.000 ppm	20	2.600	0

Almacenamiento: 2 días a [°C]

Muestra Nr.	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	20	3.039	0
2	20	2.859	0
Muestra Nr.	Temperatura [°C]	Viscosidad [mPas]	Índice de yodo
1	40	2.549	0
2	40	2.529	0
1	80	2.240	0
2	80	1.790	0

Ejemplo 6

Se prepararon geles con un contenido en PVP del 3% en peso y con un contenido en carbómero del 0,5% en peso a partir de una solución acuosa de polivinilpirrolidona K30. Las soluciones de PVP estaban estabilizadas con contenidos variables de peróxido de hidrógeno. Con fines comparativos se preparó un gel con una solución de PVP sin tratamiento. Tras el almacenamiento durante 4 semanas a 25°C evaluó el gel en lo que se refiere a sus propiedades físicas. Se observó que la estabilización con peróxido de hidrógeno no tenía ningún efecto negativo sobre la aplicación ulterior.

Muestras de partida

Contenido en H ₂ O ₂	Aspecto	Valor del pH	Olor
1090 ppm	Casi claro	6,9	a carbómero
1310 ppm	Casi claro	7,05	a carbómero
-	Casi claro	7,6	a carbómero

Tras almacenamiento

Aspecto	Valor del pH	Olor	Viscosidad [mPas]
Casi claro	6,9	a carbómero	32.400
Casi claro	7,0	a carbómero	34.100
Casi claro	7,55	a carbómero	34.050

REIVINDICACIONES

- 5 1. Soluciones acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona, que se han ajustado con un contenido en peróxido de hidrógeno comprendido entre 100 y 5.000 ppm, para su estabilización física.
2. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen polivinilpirrolidona a título de polímero.
- 10 3. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen un copolímero de la N-vinilpirrolidona con una proporción en N-vinilpirrolidona del 20% en peso como mínimo.
- 15 4. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen a título de polímero, un copolímero constituido por la N-vinilpirrolidona y por, al menos, un comonómero elegido entre el grupo formado por la metacrilamida, la vinilcaprolactama, el vinilimidazol, las sales de 1-vinil-3-metilimidazolio y el acetato de vinilo.
5. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen un copolímero constituido por la N-vinilpirrolidona y el acetato de vinilo en una proporción en peso comprendida entre 20:80 y 80:20.
- 20 6. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen un copolímero constituido por la N-vinilpirrolidona y el N-vinilimidazol con una proporción en peso comprendida entre 20:80 y 80:20.
7. Soluciones según la reivindicación 1, que contienen un copolímero constituido por la N-vinilpirrolidona y las sales de 1-vinil-3-metilimidazolio con una proporción en peso comprendida entre 5:95 y 95:5.
- 25 8. Empleo del peróxido de hidrógeno en cantidades comprendidas entre 100 y 5.000 ppm para la estabilización física de soluciones acuosas de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona.
9. Procedimiento para la obtención de soluciones acuosas estabilizadas físicamente de homopolímeros y de copolímeros de la N-vinilpirrolidona, **caracterizado** porque se ajustan las soluciones polímeras acuosas con peróxido de hidrógeno acuoso hasta un contenido comprendido entre 100 y 5.000 ppm de peróxido de hidrógeno.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la adición del peróxido de hidrógeno acuoso se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 95°C.