

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 615**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/81** (2006.01)

**C08F 220/04** (2006.01)

**C08F 220/34** (2006.01)

**C08F 226/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06764243 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 1912620**

54 Título: **Uso de copolímeros anfolíticos aniónicos y catiónicos**

30 Prioridad:

**22.07.2005 DE 102005034412**

**26.07.2005 DE 102005034906**

**30.09.2005 DE 102005046916**

**30.09.2005 DE 102005046918**

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

**31.05.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**NGUYEN-KIM, SON;  
LAUBENDER, MATTHIAS y  
HÖSSEL, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 405 615 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

Uso de copolímeros anfolíticos aniónicos y catiónicos

La siguiente invención se refiere al uso de copolímeros aniónicos anfolíticos y catiónico anfolíticos como agentes de modificación de reología para composiciones cosméticas para el cabello.

5 A las composiciones cosméticas para el cabello con frecuencia se establecen requisitos especiales respecto de sus propiedades reológicas. Con frecuencia pueden llevarse a la forma deseada de aplicación solamente con ayuda de aditivos, los llamados "espesantes". Ejemplos de espesantes usuales con bajo peso molecular son, verbigracia, las sales de metal alcalino y de aluminio de ácidos grasos, alcoholes grasos o ceras. El uso de los espesantes conocidos está asociado con desventajas, sin embargo, dependiendo del campo de empleo de la preparación a  
10 espesarse. De este modo, el efecto de espesamiento de los espesantes puede ser insatisfactorio, su empleo indeseado o su incorporación a la preparación a espesar complicado o completamente imposible, por ejemplo debido a su incompatibilidad con el compuesto a emplear. El suministro de productos con un perfil de propiedades complejo, empleando una fracción tan baja como sea posible o diversas sustancias activas tan pocas como sea posible, con frecuencia presenta dificultades. Así, por ejemplo, existe la necesidad de polímeros para composiciones  
15 cosméticas para el cabello que permiten ajustar las propiedades reológicas de las composiciones y que adicionalmente tienen buenas propiedades de formación de película. Además, el consumidor pone cada vez más requisitos estéticos para los productos de cosméticos para el cabello. De este modo, en el caso de estos productos en la actualidad se observa una preferencia por las formulaciones claras, opacas, en forma de geles. Otra propiedad ventajosa de los polímeros para formulaciones cosméticas para el cabello es la capacidad de transferirse a una  
20 forma sólida, en particular un polvo y, no obstante, ser capaces de incorporarse a una composición que va a espesarse en un corto lapso de tiempo y, de esta manera, suministrar de modo confiables las propiedades reológicas deseadas.

La WO 01/85821 describe poliuretanos y su uso para modificar propiedades reológicas.

25 La US 3,915,921 describe copolímeros que comprenden, incorporados por copolimerización, un ácido carboxílico ácido carboxílico olefinicamente insaturado, un (met)acrilato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y opcionalmente u monómero reticulante con por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados. Estos sirven, en forma neutralizada, para diversas aplicaciones.

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

30 La EP-A-0 982 021 describe el uso de copolímeros (parcialmente) neutralizados hechos de

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

B) 1 a 50 % en peso de al menos un comonómero seleccionado de

a) ésteres carboxílicos monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> saturados,

b) N-alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y N,N-di- alquilcarboxiamdías de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>,

35 c) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> alifáticos,

d) éteres de alquilvinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>,

y mezclas de los mismos

como espesantes para la producción de composiciones para lavar el cabello.

40 En la US 4,395,524 y la US 4,432,881 se describen copolímeros a base de monómeros que contienen grupos amida y que son efectivos como espesantes.

45 La DE-A-42 13 971 describe copolímeros que comprenden, incorporados por copolimerización, por lo menos un monómero que contiene grupos de ácido olefinicamente insaturado, por lo menos un compuesto de amonio cuaternario olefinicamente insaturado, opcionalmente por lo menos un (met)acrilato de poliéter y opcionalmente por lo menos un reticulador y su uso como espesante para espesar sistemas acuosos, los cuales pueden ser preparaciones cosméticas.

## ES 2 405 615 T3

La EP-A-893 117 y la EP-A-913 143 describen copolímeros catiónicos reticulados y su uso, entre otros, como formador de gel fijador de cabello, en composiciones cosméticas.

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

5 La US 5,015,708 describe un proceso para la preparación de un terpolímero a partir de (i) una vinilolactama, (ii) un monómero que contiene grupos ácidos y (iii) un monómero hidrófugo, el cual puede ser, entre otros, un compuesto de silicona etilénicamente insaturado, mediante polimerización por precipitación, así como la preparación de polvos a partir de estos polímeros.

10 La WO 01/62809 describe un producto cosmético que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble o hidrodispersable el cual contiene incorporados

a) 5 a 50 % en peso de por lo menos un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado con un grupo ter.-butilo,

b) 25 a 90 % en peso de por lo menos una N-vinilamida y/o N-vinilolactama,

c) 0,5 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres y al menos un grupo cationogénico y/o catiónico por molécula, y

15 d) 0 a 30 % en peso de por lo menos otro compuesto  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, el cual puede ser un compuesto con al menos un grupo anionogénico y/o aniónico por molécula.

20 La EP-A-670 333 describe dispersiones poliméricas, reticuladas, hidrosolubles que pueden obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un monómero hidrosoluble, por lo menos un reticulador así como opcionalmente monómeros hidrófugos y/o anfífilicos en presencia de un dispersante de polímeros. Como monómeros hidrosolubles pueden emplearse, además de una cantidad de otros muchos, tales como N-vinilpirrolidona, monómeros con grupos catiónicos/cationizables tales como N-vinilimidazol. Los dispersantes poliméricos pueden ser polielectrolitos que contienen, incorporados por copolimerización, sales del ácido (met)acrílico como unidades monoméricas aniónicas estructurales o derivados cuaternizados de (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo como unidades catiónicas estructurales. No se describe un empleo de dispersiones poliméricas en cosméticos.

25 La EP-A-929 285 enseña el uso de copolímeros hidrosolubles que contienen, incorporadas por copolimerización, unidades de vinilcarboxiamida y unidades de vinilimidazol como componente de productos cosméticos. Los complejos polielectrolíticos de estos copolímeros con polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico no se divulgan en este documento.

30 La WO 00/27893 dispersiones poliméricas acuosas a base de N-vinilcarboxiamidas y opcionalmente comonómeros, en cuyo caso, además de un gran número de otros, también se mencionan N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol y derivados de N-vinilimidazol. La polimerización se efectúa en presencia por lo menos de un dispersante polimérico. Un empleo de estas dispersiones poliméricas en cosméticos se describe solo de manera muy general y sin pruebas mediante un ejemplo de realización.

35 La EP-A-1038891 describe sales de polímeros hidrosolubles o hidrodispersables a partir de por lo menos un polímero y por lo menos un agente de neutralización cargado de modo opuesto.

40 La WO 02/41856 describe el uso de dispersiones poliméricas que pueden obtenerse mediante polimerización de por lo menos un monómero hidrosoluble en solución salina acuosa que contiene por lo menos un polielectrolito como dispersante, para el tratamiento cosmético de materiales queratínicos. Las dispersiones contienen adicionalmente, por lo menos, un producto para ajustar la viscosidad, por ejemplo un poli(ácido carboxílico) o una sal del mismo. Como monómeros hidrosolubles pueden emplearse monómeros catiónicos, aniónicos o no iónicos, se prefieren mezclas de monómeros que contienen por lo menos un monómero catiónico así como opcionalmente de manera adicional ácido acrílico y/o acrilamida.

45 La WO 2005/004821 describe un producto cosmético o farmacéutico que contiene por lo menos un complejo de polielectrolito el cual comprende por lo menos un copolímero hidrosoluble o hidrodispersable A1) con grupos cationogénicos, el cual contiene incorporados por copolimerización vinilimidazol y/o un derivado del mismo y por lo menos otro monómero copolimerizable con el mismo y comprende, por lo menos, un polímero que contiene grupos ácidos A2).

50 La WO 2005/005497 describe una dispersión polimérica acuosa Pd) que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros M) que contiene

a) por lo menos un compuesto  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado que contiene grupos amida, de la fórmula general I



donde

5  $\text{R}^2$  representa un grupo de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CR}^4$  y  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^3$  independientemente entre sí representan H, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo, o  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^3$  conjuntamente con el grupo amida al que están enlazados representan una lactama como 5 a 8 átomos en el anillo,

b) por lo menos un compuesto reticulante polimerizable por radicales libres con por lo menos dos dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados por molécula,

10 c) por lo menos un compuesto con un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres y al menos un grupo cationogénico y/o catiónico por molécula, en un medio acuoso, en presencia de por lo menos un dispersante polimérico aniónico D). También están descritos productos cosméticos o farmacéuticos que contienen una dispersión polimérica de este tipo o un polímero que puede obtenerse secando una dispersión de este tipo.

15 La WO 00/39176 describe un copolímero anfótilico, catiónico, hidrofílico, que contiene incorporados por copolimerización 0,05 a 20 % molar de un monómero aniónico con por lo menos un grupo carboxílico, 0 a 45 % molar de un monómero catiónico con por lo menos un grupo amina así como opcionalmente un monómero hidrófugo y/o un reticulante, en cuyo caso la proporción molar entre monómero catiónico y monómero aniónico es aproximadamente de 2 : 1 a 16 : 1.

20 La WO 04/058837 describe un copolímero anfótilico que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

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

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

25 c) por lo menos compuesto insaturado que contiene grupos amida así como opcionalmente otros comonomeros. La polimerización puede efectuarse en presencia de una base de injerto la cual puede ser, entre otros, un derivado de silicona que contiene poli(óxido de alquileo). También se describen complejos de polielectrolito que contienen un copolímero anfótilico así, así como productos cosméticos o farmacéuticos a base de estos copolímeros que contienen grupos de silicona y complejos de polielectrolito.

30 La US 2006/0084586 A1 (= WO 2006/0441931) describe resinas fijadoras de cabello que modifican la reología las cuales contienen un copolímero reticulado a base de monómeros de vinilamida y ácido carboxílico. No se describen polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres en presencia de por lo menos un grupo de poliéter y/o un compuesto de silicona que contiene un doble enlace polimerizable por radicales libres. Tampoco se describen polímeros que contienen incorporados por copolimerización por lo menos un compuesto catiónico que se seleccione entre los compuestos de N-vinilimidazo, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y mezclas de los mismos.

35 La EP 0 524 557 A2 describe una lente de contacto que contiene un copolímero que en calidad de componente principal contiene incorporados por copolimerización A) 15 - 40 % molar de un fluoroalquilo / Si-alquil-fumarato, B) 35 - 55 % molar de una N-vinilolactama, C) 3 - 30 % molar de ácido (met)acrílico y D) 0,1 - 20 % molar de un reticulante. La WO 93/22358 describe copolímeros de ácidos carboxílicos y compuestos de amonio cuaternarios y su uso como espesantes o dispersantes.

40 Existe además una necesidad de espesantes para composiciones cosméticas para el cabello que tengan propiedades mejoradas. De esta manera, los espesantes aniónicos a base de ácido acrílico, aún usados en la actualidad para estas aplicaciones, tienen una serie de desventajas. Estos no son capaces de formar una película por sí mismos, de modo que para producir productos con efecto fijador siempre se requiere el empleo de grandes cantidades de polímeros formadores de película. Puesto que los espesantes aniónicos a base de ácido acrílico son, no obstante, incompatibles con una gran cantidad de polielectrolitos, como componentes de la formulación se toman en consideración de manera predominante solo polímeros no iónicos. De esta manera no puede producirse de

45

ninguna manera una gran cantidad de productos con propiedades interesantes de aplicación, como por ejemplo geles a base de polímeros catiónicos.

Existe principalmente una necesidad de espesantes poliméricos para composiciones cosméticas para el cabello que son adecuados para formular preparados en forma de gel. Estos deben reunir en sí tantas de las siguientes propiedades como se lo posible:

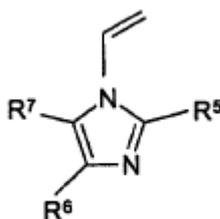
- 5
- los geles deben ser tan claros como sea posible,
  - deben poder distribuirse fácilmente en el cabello y, sin embargo, conferir a éste buen sostenimiento, lo cual puede lograrse particularmente bien mediante geles con propiedades tixotrópicos,
  - deben disponer ellos mismos de propiedades formadores de película y aportar al fijado del cabello,
- 10
- deben disponer de propiedades acondicionadoras y mejorar las propiedades sensoriales del cabello, por ejemplo conferirle flexibilidad y brillo y después de secar no ser pegajosos o muy poco pegajosos,
  - el cabello tratado con el gen debe tener una buena capacidad de peinado en mojado (de esta manera, el pelo recién tratado puede ponerse en forma con la peinilla, con el fin de moldear el peinado deseado),
- 15
- la capacidad para formular geles en lo posible en todos los rangos de pH cosméticamente aceptables, especialmente en un rango de pH de aproximadamente 3 a 9,
  - la capacidad de formular geles con propiedades que pueden accionarse de una manera dirigida por medio del valor de pH.

Además, los polímeros que se usan como modificadores de reología para composiciones cosméticas para tratar el cabello deben ser capaces de convertirse fácilmente en una forma sólida, preferiblemente un polvo, que pueden incorporarse fácilmente en las formulaciones a espesar.

- 20
- De acuerdo con la invención, este objetivo puede lograrse usando un copolímero anfótero que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de acuerdo con el método de la polimerización por precipitación, el cual tiene un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos frente a los grupos cationogénicos/catiónicos o que tiene un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos respecto de los grupos anionogénicos/aniónicos y que contiene, incorporados por copolimerización, compuestos constituidos por
- 25

a1) 2 a 96 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

a2) 2 a 96 % en peso de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

- 30
- donde R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, o los compuestos que pueden obtenerse mediante protonización o cuaternización de compuestos de N-vinilimidazol,

b) 0,05 a 5 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

c) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona,

d) 0 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

e) 0 a 40 % en peso de por lo menos un compuesto seleccionado entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres alquilovinílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos,

5 f) 0 a 40 % en peso de por lo menos un monómero que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos,

10 en cuyo caso el copolímero anfólitico tienen un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos o un exceso molar de los grupos cationogénicos/catiónicos respecto de los grupos anionogénicos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1, como agente modificador de la reología para composiciones cosméticas para el cabello.

Otro objeto de la invención es un proceso para el tratamiento cosmético del cabello en el que se suministra un producto cosmético que contiene

A) por lo menos un copolímero anfólitico, tal como se ha definido previamente y como se define en lo sucesivo,

B) opcionalmente por lo menos un polímero para el cabello diferente de A),

15 C) por lo menos un soporte aceptable en cosmetología, y

D) opcionalmente por lo menos una sustancia activa y/o adyuvante aceptable en cosmetología, diferentes de A) y B),

y se aplica al cabello a tratar.

Copolímeros que tienen un exceso molar de grupos anionogénicos / aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos

20 En el contexto de la invención se denominan como copolímeros anfóliticos aniónicos y aquellos copolímeros que tienen un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos respecto de los grupos anionogénicos/aniónicos, en el contexto de la invención también se denominan copolímeros anfóliticos catiónicos.

25 En una primera forma de realización se emplean copolímeros libres de grupos de silicona para el uso de acuerdo con la invención. Para esto son adecuados todos los copolímeros descritos en la solicitud de patente alemana 10 2005 034 412.7 que tienen un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos o que tienen un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos frente a los grupos anionogénicos/aniónicos. Se hace referencia a la divulgación de este documento respecto de estos copolímeros en todo su alcance.

30 En una segunda forma de realización se emplean copolímeros que contienen grupos de silicona para el uso de acuerdo con la invención. Para esto son adecuados todos los copolímeros descritos en la solicitud de patente alemana 10 2005 034 906.4 que tienen un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos o que tienen un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos respecto de grupos anionogénicos/aniónicos. Se hace referencia a la divulgación de este documento respecto de estos copolímeros en su volumen completo.

35 El uso de un copolímero anfólitico que tiene un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos está descrito en la solicitud de patente alemana 10 2005 046 918.3. El uso de un copolímero anfólitico, que tiene un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos está descrito en la solicitud de patente alemana 10 2005 046 916.7. se hace referencia a esta divulgación en volumen completo.

40 La preparación de los copolímeros A) a usar según la invención se efectúa mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación en por lo menos un solvente orgánico. En una realización especial, para la preparación de los copolímeros empleados de acuerdo con la invención se emplean por lo menos dos iniciadores de radicales cuyas temperaturas y/o cuyos tiempos de vida media son diferentes entre sí a una determinada temperatura de polimerización. En tal caso pueden lograrse copolímeros con contenidos residuales de monómeros particularmente bajos. Este es principalmente el caso cuando el iniciador que se descompone a una  
45 temperatura más alta se adiciona antes del final, preferentemente antes del inicio de la precipitación del polímero.

En el caso de la polimerización por precipitación, los monómeros empleados en el medio de reacción (monómero, solvente) son solventes pero el polímero correspondiente no. El polímero que se genera se vuelve insoluble en las condiciones elegidas de polimerización y se precipita de la mezcla de reacción. En tal caso pueden obtenerse

copolímeros anionogénicos/aniónicos con pesos moleculares más altos que según los otros métodos de polimerización, por ejemplo mediante polimerización en solución que son adecuados de modo particularmente ventajoso como modificador de reología (especialmente espesantes).

5 En el contexto de la presente invención la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Grupos alquilo adecuados de cadena corta son, por ejemplo, grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, de cadena recta o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y particularmente preferible grupos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Entre estos se cuentan principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo, etc.

15 Grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> o alqueno de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> de cadena larga, adecuados, son grupos alquilo o alqueno de cadena recta y ramificados son de cadena recta o ramificada. Preferiblemente se trata de residuos de alquilo preponderantemente lineales, tal como existen en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos que adicionalmente pueden ser, opcionalmente, mono-, bi- o poliinsaturados. Entre estos se cuentan, por ejemplo, n-hexil(en)o, n-heptil(en)o, n-octil(en)o, n-nonil(en)o, n-decil(en)o, n-undecil(en)o, n-dodecil(en)o, n-tridecil(en)o, n-tetradecil(en)o, n-pentadecil(en)o, n-hexadecil(en)o, n-heptadecil(en)o, n-octadecil(en)o, n-nonadecil(en)o, araquinil(en)o, behenil(en)o, lignocerinil(en)o, melisinil(en)o, etc.

Cicloalquilo representa preferentemente cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

20 Arilo comprende grupos arilo sin sustituir y sustituidos y representa preferentemente fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno y principalmente fenilo, tolilo, xililo o mesitilo.

En lo sucesivo los compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico pueden abreviarse parcialmente agregando la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.

25 Los copolímeros usados de acuerdo con la invención pueden formularse en condiciones normales (20 °C) ventajosamente como geles. "Consistencia de gel" es mostrada por formulaciones que tienen una viscosidad superior que un líquido y que se soportan así mismas; es decir, que mantienen una forma conferida sin una envoltura que establezca su forma. En contraste a las formulaciones sólidas, sin embargo, las formulaciones de gel pueden deformarse aplicando fuerzas de corte. La viscosidad de las composiciones de gel se encuentra preferentemente en un rango de más de 600 a aproximadamente 60000 mPas, particularmente preferible de 6000 a 30000 mPas. Preferentemente los geles son geles para el cabello.

35 Por monómeros y polímeros hidrosolubles en el contexto de la invención se entienden monómeros y polímeros que se disuelven en agua en al menos 1 g/l a 20 °C. Por monómeros y polímeros hidrodispersables se entienden monómeros y polímeros que se descomponen en partículas dispersables aplicando fuerzas de corte, por ejemplo revolviendo. Monómeros hidrofílicos son preferentemente hidrosolubles o al menos hidrodispersables; los copolímeros usados de acuerdo con la invención son en general hidrosolubles.

40 "Modificación de propiedades reológicas" en el contexto de la invención se entiende de manera amplia. De este modo, los copolímeros usados según la invención son adecuados en general para el espesamiento de la consistencia de compuestos líquidos en un rango amplio. Dependiendo de la consistencia de base del (de los) compuesto(s) líquidos, por lo regular pueden lograrse propiedades de fluido desde muy fluidos hasta sólido (que ya no fluye) dependiendo de la cantidad empleada del copolímero. Por "modificación de propiedades reológicas" se entiende, por lo tanto, entre otras cosas, el incremento de la viscosidad de los líquidos, el mejoramiento de las propiedades de tixotropía, la solidificación de geles y ceras, etc.

45 Los polímeros anfófilos usados de acuerdo con la invención tienen grupos tanto anionogénicos y/o aniónicos como también grupos cationogénicos y/o catiónicos. Para su preparación, los monómeros cargados/cargables de modo opuesto a1) y a2) pueden emplearse conjuntamente, es decir en forma de un par de monómeros ("sal de monómero"). En esta composición de monómeros, la proporción molar entre grupos anionogénicos y aniónicos del componente a1) y los grupos cationogénicos y catiónicos del componente a2) es de 1 : 1 (es decir, monómeros monovalentes se usan esencialmente en cantidades equimolares). Los pares de monómeros pueden prepararse por separado antes de usarse en la polimerización. Sin embargo se prefiere la preparación "in situ" de los pares de monómeros empleándolos conjuntamente (por ejemplo, por alimentación conjunta) durante la preparación de los copolímeros.

50 El contenido del par de monómeros en los compuestos empleados para la polimerización es por lo menos de 1 % en peso, preferible de por lo menos 2 % en peso, principalmente de por lo menos 3 % en peso.

Los copolímeros tienen un exceso claro de grupos anionogénicos/aniónicos o de grupo de cationogénicos/catiónicos. De acuerdo con la invención, para la copolimerización se emplean monómeros con grupos ionogénicos o iónicos en tales cantidades que el copolímero tiene un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de grupos cationogénicos/catiónicos o un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos respecto de los grupos anionogénicos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1.

Monómero a1)

El componente a1) se emplea en copolímeros aniónicos anfóliticos preferentemente en una cantidad de 2 a 70 % en peso, preferentemente 3 a 60 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización (es decir, componentes a1), a2), b), c) y, si están presentes, d) a f).

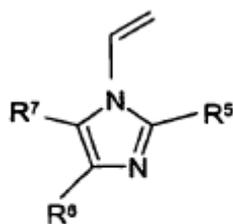
De acuerdo con la invención el componente a1) se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. En una realización especial, el componente a1) comprende ácido metacrílico o se compone del mismo. En otra realización especial el componente a1) comprende ácido acrílico o se compone del mismo.

Monómero a2)

El componente a2) puede emplearse en general en una cantidad de 2 a 90 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Los copolímeros aniónicos anfóliticos contienen incorporados por copolimerización preferentemente 2 a 35 % en peso, particularmente preferible 3 a 30 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero a2). Los copolímeros cationicos anfóliticos contienen incorporados por copolimerización preferentemente 2 a 90 % en peso, particularmente preferible 3 a 70 % en peso, principalmente 5 a 70 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero a2).

Pueden generarse grupos cationicos cargados a partir de los nitrógenos de amina mediante protonización o cuaternización con ácidos o agentes de alquilación. A estos pertenecen, por ejemplo, ácidos carboxílicos tales como ácido láctico, ácido tartárico o ácido cítrico, o ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico o como agentes de alquilación halo- o sulfatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. Una protonización o cuaternización pueden efectuarse antes o también después de la polimerización, preferentemente después de la polimerización.

De acuerdo con la invención, el copolímero contiene incorporado mediante polimerización como monómero a2) por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

donde R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo.

De la siguiente tabla 1 es posible tomar ejemplos de los compuestos de la fórmula general (II):

Tabla 1

R5	R6	R7
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H

(continuación)

R5	R6	R7
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph
Me = metilo		
Ph = fenilo		

5 Preferido como monómero a2) es 1-vinilimidazol (N-vinilimidazol) y son preferidas las mezclas que contienen N-vinilimidazol.

Monómeros a2) adecuados también son los compuestos que pueden obtenerse por protonización o cuaternización de los compuestos previamente mencionados de N-vinilimidazol. Ejemplos de tales monómeros a2) cargados son vinilimidazoles cuaternizados, principalmente cloruro y metosulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio. Ácidos y agentes de alquilación adecuados son los listados previamente.

10 Si se emplea por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol, especialmente N-vinilimidazol, como único monómero a2), entonces el contenido es preferentemente de 3 a 96 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para polimerización.

Reticulante b)

15 Los copolímeros contienen incorporado por copolimerización por lo menos un reticulante, es decir un compuesto con dos o más de dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados.

Los reticulantes se usan preferentemente en una cantidad de 0,1 a 4 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

Reticulantes b) de acuerdo con la invención son di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol.

Compuesto de silicona c)

20 En la primera forma de realización descrita al inicio, se emplean copolímeros libres de grupos de silicona, para esto son adecuados, como ya se mencionó, todos los copolímeros descritos en la solicitud de patente alemana 10 2005 034 412.7. en la segunda forma de realización de la invención descrita al inicio se emplean copolímeros que contienen grupos de silicona, tal como ya se expuso. Para esto son adecuados todos los copolímeros descritos en la solicitud de patente alemana 10 2005 034 906.4 que tienen un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos.

25 Los copolímeros que contienen grupos de silicona, usados de acuerdo con la invención, se preparan mediante polimerización conjuntamente con por lo menos un compuesto de silicona. La cantidad de empleo del compuesto de silicona c) es preferentemente de 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 20 % en peso, principalmente 0,2 a 10 % en peso, especialmente 0,5 a 5 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

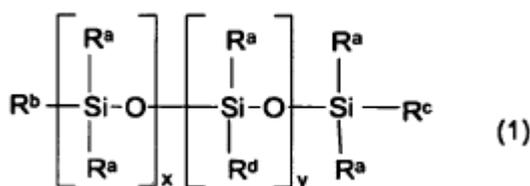
30 Compuestos de silicona c) adecuados son tanto compuestos que tienen un enlace doble olefínicamente insaturado, como también compuestos que tienen en lugar de un enlace doble tal tienen un grupo poliéter. Obviamente también son adecuados los compuestos que tienen por lo menos un doble enlace polimerizable por radicales libres, como también un grupo poliéter.

35 En una primera forma de realización, la copolimerización por radicales libres para preparar copolímeros que contienen grupos de silicona se efectúa en presencia de por lo menos un compuesto de silicona que contiene poliéter c), que no contiene un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. La copolimerización se efectúa entonces principalmente de acuerdo con el método de la polimerización por precipitación en por lo menos un solvente orgánico. La temperatura de polimerización se encuentra entonces preferiblemente en por lo menos 70 °C, principalmente preferible por lo menos 80 °C. En el caso de la copolimerización por radicales libres en presencia de

5 un tal componente c) se obtienen copolímeros con propiedades ventajosas. Esto puede atribuirse, por ejemplo, a una acción del componente c) como coloide de protección o emulsionante. Esto también puede resultar, por ejemplo, de un injerto al menos parcial sobre el componente c) como base de injerto. Sin embargo, también son concebibles otros mecanismos distintos del injerto. Los copolímeros que contienen grupos silicona, usados de acuerdo con la invención, comprenden de modo muy general los productos de proceso de la copolimerización por radicales libres, por los cuales se entienden, por ejemplo, polímeros puros de injerto, mezclas de polímeros de injerto con compuestos no injertados del componente c), copolímeros de los monómeros previamente mencionados así como mezclas cualesquiera.

10 Derivados de silicona adecuados c) son los compuestos conocidos bajo los nombres INCI copolios de dimeticona o tensioactivos de silicona como, por ejemplo, los compuestos disponibles bajo los nombres de marca Abil® (de Th. Goldschmidt), Alkasil® (de Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (de Genesee), Belsil® (de Wacker), Silwet® (de OSI) o Dow Coming (de Dow Coming). Estos incluyen compuestos con los números CAS 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3. Un compuesto adecuado, disponible comercialmente es Belsil® DMC 6031.

Compuestos c) particularmente adecuados son aquellos que contienen los siguientes elementos estructurales:



15 donde:

los residuos  $R^a$  pueden ser idénticos o diferentes y se seleccionan entre alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo y arilalquilo, principalmente entre alquilo de  $C_1-C_8$ , cicloalquilo de  $C_5-C_8$ , bencilo y fenilo,

20  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  representan, independientemente entre sí, uno de los significados indicados previamente para  $R^a$  o representan

$-(CH_2)_{1-6}-OH$ ,  $-(CH_2)_{1-6}-NHR^e$  o un residuo de la fórmula (1.1)

$-(CH_2)_{1-6}-O-(CH_2CH_2O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_b-(C=O)_c-R^f$  (1.1)

En cuyo caso

en la fórmula (1.1) el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

25 a y b representan, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 200, en cuyo caso la suma de a y b > 0,

c representa 0 o 1,

$R^e$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_8$  o cicloalquilo de  $C_5-C_8$ ,

$R^f$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{40}$ , preferentemente metilo, o para el caso en que  $c = 0$  puede representar el anión de un ácido orgánico,

30 con la condición de que por lo menos uno de los residuos  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  representa un residuo de la fórmula (1.1).

Preferentemente, x e y se seleccionan de tal manera que el peso molecular del bloque de polisiloxano se encuentra entre 300 y 30000.

El residuo  $R^d$  representa preferiblemente un residuo de la fórmula (1.1).

$R^b$  y  $R^c$  representan preferiblemente alquilo de  $C_1-C_8$ , principalmente metilo.

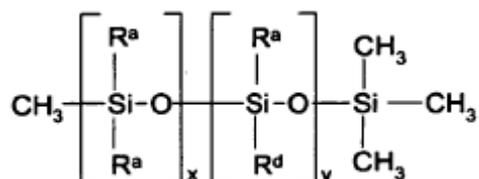
35 Residuos preferidos (1.1) son aquellos en los la suma de a+b está entre 5 y 200.

Los grupos R<sup>e</sup> se seleccionan preferiblemente de los siguientes grupos: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, decirilo, codicilo y octadecilo, residuos cicloalifáticos, especialmente ciclohexilo, grupos aromáticos, especialmente fenilo o naftilo, residuos aromático-alifáticos mixtos tales como bencilo o feniletilo, así como toliolo, xililo y los residuos de la fórmula (1.1).

- 5 Residuos R<sup>f</sup> particularmente adecuados son aquellos en los que en caso de que c = 1, R<sup>f</sup> significa un residuo alquilo, cicloalquilo o arilo cualquiera, el cual posee entre 1 y 40 átomos de C y el cual puede portar otros grupos ionogénicos tales como NH<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H.

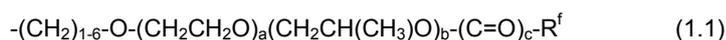
Residuos inorgánicos preferidos R<sup>f</sup> son, para el caso en que c = 0, fosfato y sulfato.

Derivados de silicona c) particularmente preferidos son aquellos de la estructura general:



10

donde R<sup>d</sup> representa un residuo de la fórmula (1.1)

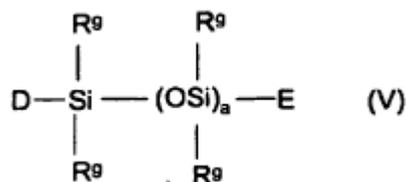


Tal como se ha definido previamente. Especialmente se trata de Belsil ® DMC 6031 de Wacker.

15

En otra forma de realización el compuesto de silicona c) es un compuesto α,β-etilénicamente insaturado que tiene por lo menos un grupo de polisiloxano.

Monómeros c) etilénicamente insaturados, adecuados, con un grupo polisiloxano son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general V:



donde

- 20 D representa un grupo etilénicamente insaturado que se selecciona preferentemente entre grupos vinilo, grupos vinil(alquilenos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), acrililoiloxi(alquilenos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y grupos metacrililoiloxi(alquilenos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sup>g</sup> representa respectivamente, independientemente entre sí, grupos iguales o diferentes que se seleccionan entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo, bencilo, cicloalquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> así como grupos de polialquileno, polioxilalquileno y polialquilenimina que pueden tener una función éter alquílico, éster, o amida, ubicada en el extremo,

- 25 E puede tener los significados indicados para R<sup>g</sup> o los significados indicados para D y

a representa un número entero de 1 a 1000, preferentemente 2 a 250.

Compuestos de la fórmula V adecuados están descritos, por ejemplo, en la EP-A-0 408 311 a la cual se hace aquí referencia en su totalidad.

- 30 Otros compuestos de silicona c) adecuados, que tienen por lo menos un doble enlace polimerizable por radicales libres, son (met)acrilatos de uretano que contienen grupos de siloxano, polimerizables por radicales libres. Son adecuados, por ejemplo, los copolímeros de organosiloxano-uretano funcionalizados con (met)acrilato, descritos en la EP-A-0 274 699, los cuales pueden obtenerse por reacción de un polisiloxano, funcionalizado con grupos amino, con oligómeros de (met)acrilatos de uretano. Se hace referencia a la divulgación de este documento.

Se prefieren los compuestos descritos en la WO 2004/055088. Como compuesto c) se emplea preferiblemente además, por lo menos, un (met)acrilato de uretano que contiene grupos siloxano, polimerizable por radicales libres, tal como se describe en la WO 00/12588, se trata de (met)acrilatos de uretano que contienen grupos siloxano c) que contienen incorporados

5  $\alpha$ ) por lo menos un compuesto que contiene al menos un átomo de hidrógeno activo y al menos un doble enlace  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres

$\beta$ ) por lo menos un diisocianato,

$\gamma$ ) por lo menos un compuesto que contiene dos átomos de hidrógeno activos por molécula,

10  $\delta$ ) por lo menos un compuesto que contiene al menos un átomo de hidrógeno activo y al menos un grupo siloxano por molécula

y las sales de los mismos.

15 En el contexto de la presente invención, la expresión "(met)acrilatos de uretano" comprende de manera muy general compuestos que tienen por lo menos un doble enlace olefinicamente insaturado, polimerizable por radicales libres. Entre estos también se cuentan compuestos alílicamente insaturados. Además, la expresión "(met)acrilatos de uretano" también comprende compuestos que tienen grupos urea en lugar de o adicionalmente a los grupos uretano. Los grupos urea resultan durante la reacción de un grupo isocianato con un grupo amino primario o secundario.

Componente  $\alpha$ )

20 Compuestos  $\alpha$ ) adecuados son, por ejemplo, los compuestos vinilo usuales, conocidos por el experto en la materia que adicionalmente tienen un grupo reactivo respecto de los grupos isocianato, que se selecciona preferentemente entre grupos hidroxilo así como grupos amino primarios y secundarios. Entre estos se cuentan, por ejemplo los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes al menos dihidricos. Como ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados pueden emplearse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, etc. y mezclas de los mismos. Alcoholes adecuados son dioles, trioles y polioles usuales, por ejemplo 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,5, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, etc. Los compuestos  $\alpha$ ) son entonces, por ejemplo, (met)acrilato de hidroximetilo, etacrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 6-hidroxi-hexilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo así como di(met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano o de la glicerina.

35 Monómeros  $\alpha$ ) adecuados son también los ésteres y amidas de los previamente mencionados ácidos mono- y dicarboxílicos,  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, con aminoalcoholes de  $C_2$ - $C_{12}$ , que tienen un grupo amino primario o secundario. Entre estos se cuentan acrilatos de aminoalquilo y metacrilatos de aminoalquilo y sus derivados de N-monoalquilo, que portan, por ejemplo, un residuo N-monoalquilo de  $C_1$ - $C_8$ , tal como (met)acrilato de aminometilo, (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de N-metilaminometilo, (met)acrilato de N-etilaminometilo, (met)acrilato de N-etilaminoetilo, (met)acrilato de N-(n-propil)aminometilo, (met)acrilato de N-isopropilaminometilo y preferiblemente acrilato de ter.-butilaminoetilo y metacrilato de ter.-butilaminoetilo. Entre éstos se cuentan, además, N-(hidroxi-alquil- $C_1$ - $C_{12}$ )(met)acrilamidas, como N-hidroximetil(met)acrilamida, N-hidroxietil(met)acrilamida, etc.

40 Monómeros  $\alpha$ ) adecuados también son las amidas de los previamente mencionados ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con di- y poliaminas que tienen al menos dos grupos primarios o dos secundarios o un grupo primario y uno secundario. Entre éstos se cuentan, por ejemplo, las amidas correspondientes del ácido acrílico y ácido metacrílico, como aminometil(met)acrilamida, aminoetil(met)acrilamida, aminopropil(met)acrilamida, Amino-n-butyl(met)acrilamida, metilaminoetil(met)acrilamida, etilaminoetil(met)acrilamida, metilaminopropil(met)acrilamida, etilaminopropil(met)acrilamida, metilamino-n-butyl(met)acrilamida, etc.

45 Monómeros  $\alpha$ ) adecuados también son los productos de reacción de compuestos epóxicos que tienen al menos un grupo epóxido con los previamente mencionados ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus anhídridos. Los compuestos epóxicos adecuados son, por ejemplo, éteres de glicidilo como bisfenol-A-éter de diglicidilo, éter de resorcinol-diglicidilo, éter de 1,3-propandiol-diglicidilo, éter de 1,4-butandiol-diglicidilo, éter de 1,5-pentandiol-diglicidilo, éter de 1,6-hexandiol-diglicidilo, etc.

50

Componente β)

5 El componente β) son diisocianatos usuales, alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos tales como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, metilendifenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas de isómeros, o- y m-xilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de los mismos. El componente β) son preferiblemente hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, o- y m-xilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato y mezclas de los mismos. En caso de desearse pueden reemplazarse hasta 3 % molar de los compuestos mencionados por triisocianatos.

Componente γ)

10 Compuestos adecuados del componente γ) son, por ejemplo, dioles, diaminas, aminoalcoholes, y mezclas de los mismos. El peso molecular de estos compuestos se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 56 a 280. En caso de desearse hasta 3 % molar de los compuestos mencionados pueden reemplazarse por trioles o triaminas.

15 Dioles γ) adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, ciclohexandimetilol, di-, tri-, tetra-, penta- o hexaetilenglicol y mezclas de los mismos. Se prefiere emplear neopentilglicol y/o ciclohexandimetilol.

Aminoalcoholes γ) adecuados son, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-aminapentan-2-ol, etc.

20 Diaminas γ) adecuadas son, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano.

Compuestos preferidos del componente γ) son polímeros con un peso molecular promedio en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferiblemente de cerca de 400 a 4000, principalmente 500 a 3000. Entre estos se cuentan, por ejemplo, poliesterdioles, poliéteroles, α,ω-diaminopoliéteres y mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean polímeros que contienen grupos de éteres.

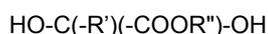
25 Los poliéteroles γ) son preferentemente polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos, etc., copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros en bloques de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, los cuales contienen las unidades de óxido de alquileo distribuidos de modo aleatorio o en forma de bloques.

30 α,ω-Diaminopoliéteres γ) adecuados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante aminación de poli(óxidos de alquileo) con amoniaco.

Politetrahidrofuranos γ) adecuados pueden prepararse mediante polimerización catiónica en presencia de catalizadores ácidos, como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. Este tipo de procesos de producción es conocido por el experto en la materia.

35 Poliesterdioles γ) aprovechables tienen preferentemente un peso molecular promedio numérico en el rango de aproximadamente 400 a 5000, preferible 500 a 3000, principalmente 600 a 2000.

40 Como poliesterdioles se consideran todos aquellos que se emplean usualmente para la preparación de poliuretanos, principalmente aquellos a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido sulfoisoftálico de Na o K, etc., de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico o ácido succínico, etc. y de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos como ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandioico. Como dioles se consideran principalmente dioles alifáticos, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 1,4-dimetilolciclohexano, así como poli(met)acrilato-dioles de la fórmula



45 donde R' representa H o CH<sub>3</sub> y R'' representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (principalmente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), que tienen una masa molar de hasta aproximadamente 3000. Dioles de este tipo pueden prepararse de manera usual y se encuentran disponibles comercialmente (tipos Tegomer® MD, BD y OD de Goldschmidt).

Se prefieren poliesterdioles a base ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y dioles alifáticos, principalmente aquellos en los que el ácido dicarboxílico aromático constituye 10 a 95 % molar, principalmente 40 a 90 % molar y preferible 50 a 85 % molar, de todo el contenido de ácido dicarboxílico (el resto son ácidos dicarboxílicos alifáticos).

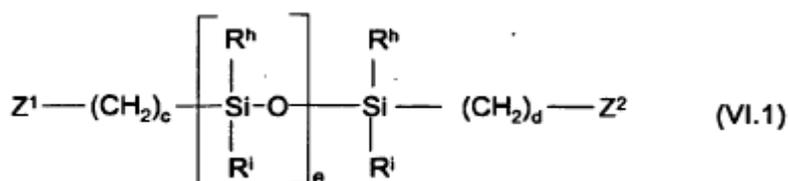
- 5 Poliesterdioles particularmente preferidos son los productos de reacción de ácido ftálico /dietilenglicol, ácido isoftálico / 1,4-butandiol, ácido isoftálico / ácido adípico / - 1,6-hexandiol, 5-NaSO<sub>3</sub>-ácido isoftálico/ ácido ftálico/ ácido adípico / 1,6-hexandiol, ácido adípico /etilenglicol, ácido isoftálico/ ácido adípico / neopentilglicol, ácido isoftálico/ ácido adípico / neopentilglicol / dietilenglicol / dimetilolciclohexano y 5-NaSO<sub>3</sub>-ácido isoftálico / ácido isoftálico / ácido adípico / neopentilglicol / dietilenglicol / dimetilolciclohexano.

Los compuestos del componente γ) pueden emplearse individualmente o como mezclas.

- 10 Componente δ)

El componente δ) se selecciona preferiblemente entre:

- Polisiloxanos de la fórmula general VI. 1



donde

- 15 c y d representan, independientemente entre sí, 2 a 8,

e representa 3 a 100,

R<sup>h</sup> y R<sup>i</sup> representan, independientemente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo o fenilo, Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> representan independientemente entre sí OH, NHR<sup>k</sup> o un residuo de la fórmula VII

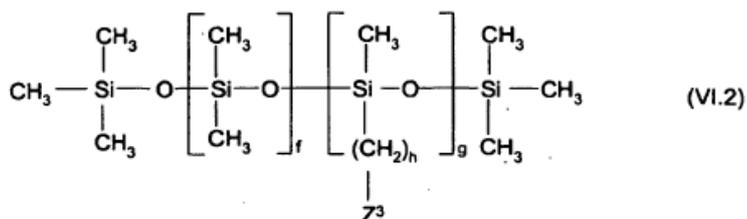


- 20 En cuyo caso

en la fórmula VII el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y v y w representan independientemente entre sí un número entero de 0 a 200, y la suma de v y w > 0,

R<sup>k</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>;

- Polisiloxanos de la fórmula general VI.2



- 25

donde

el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

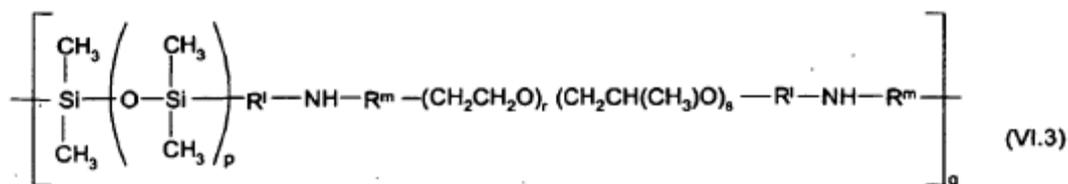
f y g representan independientemente entre sí 0 a 100, y la suma de f y g es de al menos 2 i,

h representa un número entero de 2 a 8,

Z<sup>3</sup> representa OH, NHR<sup>k</sup> o un residuo de la fórmula VII,

En cuyo caso R<sup>k</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o un residuo de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-NH<sub>2</sub>, donde u representa un número entero de 1 a 10, preferible 2 a 6,

5 - Polisiloxanos con unidades que se repiten de la fórmula general VI.3



donde

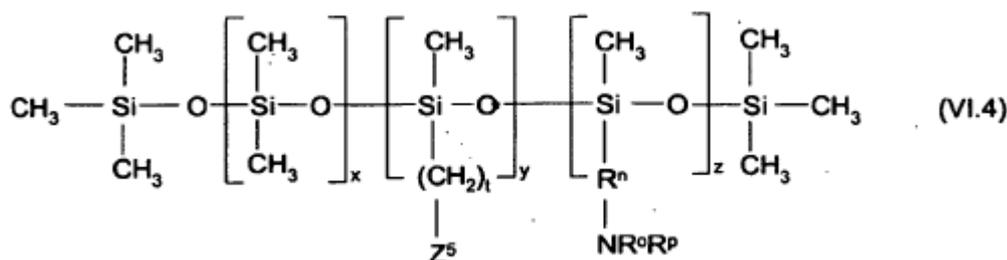
p representa un número entero de 0 a 100,

q representa un número entero de 1 a 8,

10 R<sup>l</sup> y R<sup>m</sup> representan, independientemente entre sí, alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y r y s representan, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 200, y la suma de r y s > 0,

- Polisiloxanos de la fórmula general VI.4



15 donde

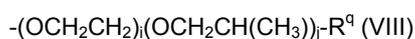
R<sup>n</sup> representa un residuo de alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sup>o</sup> y R<sup>p</sup> representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, el orden de las unidades de siloxano es cualquiera,

x, y y z representan, independientemente entre sí, 0 a 100, y la suma de x, y y z es al menos 3,

20 t representa un número entero de 2 a 8,

Z<sup>5</sup> representa un residuo de la fórmula VIII



donde

25 el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera e i y j representan, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 200, y la suma de i y j > 0,

$R^q$  representa hidrógeno o un residuo alquilo de  $C_1-C_8$

y mezclas de los mismos.

5 Según una forma adecuada de realización los polisiloxanos  $\delta$ ) de la fórmula general VI.1 no tienen residuos de óxido de alquileo de la fórmula general VII. Estos polisiloxanos  $\delta$ ) tienen entonces, preferentemente, un peso molecular promedio en número en el rango de aproximadamente 300 a 5000, preferible 400 a 3000.

Polisiloxanos  $\delta$ ) adecuados que no tienen residuos de óxido de alquileo son, por ejemplo, las marcas Tegomer® de Goldschmidt.

10 Según otra forma de realización adecuada los polisiloxanos  $\delta$ ) son copolímeros de silicona-poli(óxido de alquileo) de la fórmula VI.1, en cuyo caso por lo menos uno o ambos residuos  $Z^1$  y/o  $Z^2$  representan un residuo de la fórmula general VII.

Preferentemente, en la fórmula VII la suma de  $v$  y  $w$  se selecciona de tal modo que el peso molecular de los polisiloxanos  $\delta$ ) se encuentra entonces en un rango de aproximadamente 300 a 30000.

El número total de las unidades de óxido de alquileo de los polisiloxanos  $\delta$ ), es decir, la suma de  $v$  y  $w$  en la fórmula VII se encuentra preferiblemente en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferible 5 a 180.

15 Según otra forma de realización adecuada los polisiloxanos  $\delta$ ) son copolímeros de silicona-poli(óxido de alquileo) de la fórmula VI.2, los cuales tienen por lo menos un residuo  $Z^3$  de la fórmula general VII.

20 Preferentemente, la suma de  $v$  y  $w$  en la fórmula VII se selecciona a su vez de tal modo que el peso molecular de los polisiloxanos  $\delta$ ) se encuentra entonces en un rango de aproximadamente 300 a 30000. El número total de las unidades de óxido de alquileo de los polisiloxanos  $\delta$ ), es decir la suma de  $v$  y  $w$  en la fórmula VII también se encuentra preferentemente entonces en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferible 5 a 180.

Copolímeros adecuados de silicona-poli(óxido de alquileo)  $\delta$ ), los cuales son conocidos bajo el nombre libre internacional de dimeticona, son las marcas Tegopren® de Goldschmidt, Belsil® 6031 de Wacker y Silvet® L de Witco.

25 Según una forma preferida de realización los polisiloxanos  $\delta$ ) son copolímeros de silicona-poli(óxido de alquileo) de la fórmula VI.2, que tienen por lo menos un residuo  $Z^3$ , donde  $Z^3$  representa  $NHR^k$  y  $R^k$  representa hidrógeno o un residuo de la fórmula  $-(CH_2)_u-NH_2$ ,  $u$  representa un número entero de 1 a 10, preferible 2 a 6. Entre estos se cuentan, por ejemplo, las marcas MAN y MAR de Hüls, así como las marcas Finish de Wacker, por ejemplo Finish WT 1270.

30 Los polisiloxanos  $\delta$ ) comprenden preferiblemente, por lo menos, un compuesto de la fórmula general VI.3. En la fórmula VI.3,  $R^l$  y  $R^m$  representan, independientemente entre sí, un residuo alquileo de  $C_2-C_4$ . Principalmente,  $R^l$  y  $R^m$  representan, independientemente entre sí, un residuo de alquileo de  $C_2-C_3$ .

Preferentemente, el peso molecular del compuesto de la fórmula VI.3 se encuentra en un rango de aproximadamente 300 a 100000.

Preferentemente, en la fórmula VI.3,  $p$  representa un número entero de 1 a 20 como, por ejemplo, 2 a 10.

35 El número total de las unidades de óxido de alquileo del compuesto de la fórmula VI.3, es decir, la suma de  $r$  y  $s$ , se encuentra preferiblemente en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferible 5 a 180.

Los grupos terminales de los polisiloxanos con unidades de repetición de la fórmula general VI.3 se seleccionan preferiblemente entre  $(CH_3)_3SiO$ , H, alquilo de  $C_1-C_8$  y mezclas de los mismos.

40 Compuestos que comprenden grupos amino con unidades de repetición de la fórmula general VI.3 tienen preferiblemente un número de amino en un rango de aproximadamente 2 a 50, principalmente 3 a 20.

Siloxano-aminas alcoxiladas adecuadas de la fórmula VI.3 están descritas, por ejemplo, en la WO-A-97/32917, a la cual se hace referencia aquí en todo su alcance. Compuestos disponibles comercialmente son, por ejemplo, las marcas Silsoft® de Witco, por ejemplo Silsoft® A-843.

En la fórmula VI.4 el residuo  $R^n$  representa, preferiblemente, un residuo de alquilo de  $C_2-C_4$ .

En la fórmula VI.4 R<sup>o</sup> y R<sup>p</sup> representan preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La suma de x, y y z se selecciona preferentemente de tal modo que el peso molecular del compuesto de la fórmula VI.4 se encuentra en un rango de aproximadamente 300 a 100000, preferible 500 a 50000.

5 El número total de las unidades de óxido de alquileo del residuo de la fórmula VIII, es decir la suma de i y j, se encuentra preferiblemente en un rango de aproximadamente 3 a 200, preferible 5 a 80.

En la fórmula VIII, el residuo R<sup>q</sup> representa preferiblemente hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

Polisiloxanos δ) adecuados también son los polidimetilsiloxanos descritos en la EP-A-277 816.

10 Opcionalmente, los (met)acrilatos de uretano de la invención contienen incorporados adicionalmente por lo menos un componente que se selecciona entre

ε) Compuestos que contienen dos o más átomos de hidrógeno activos y al menos un grupo ionogénico y/o iónico por molécula,

ζ) Alcoholes monohídricos, aminas con un grupo amino primario o secundario, monoisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y mezclas de los mismos,

15 η) Compuestos α,β-etilénicamente insaturados que contienen adicionalmente por lo menos un grupo isocianato por molécula,

y mezclas de los mismos.

Monómero d)

20 En una forma preferida de realización los copolímeros de la invención contienen, incorporados por copolimerización, adicionalmente a los monómeros a) a c) mencionados previamente, N-vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama.

Los copolímeros usados de acuerdo con la invención contienen incorporados por copolimerización preferentemente 5 a 95 % en peso, particularmente preferible 10 a 90 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero d).

25 Una modalidad especial se refiere al uso de copolímeros que no contienen incorporados por copolimerización monómero d). Entre estos se cuentan principalmente copolímeros que no contienen incorporados por copolimerización N-vinilpirrolidona ni/o N-vinilcaprolactama.

Monómero e)

Los copolímeros A) de la invención pueden contener incorporados por copolimerización adicionalmente por lo menos un monómero e) hidrófugo.

30 Los copolímeros libres de grupos de silicona contienen incorporados por copolimerización preferentemente 0,2 a 40 % en peso, particularmente preferible 0,5 a 40 % en peso, principalmente 1 a 30 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero hidrófugo e) (y/o de por lo menos monómero hidrófugo f)). Los copolímeros que contienen grupos silicona contienen incorporados por

35 copolimerización preferentemente 0,1 a 30 % en peso, particularmente preferible 0,2 a 20 % en peso, principalmente 0,5 a 15 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero hidrófugo e).

40 Monómeros e) adecuados son, por ejemplo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocereno, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

5 Monómeros e) adecuados son éteres vinílicos de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, por ejemplo éter vinílico de n-octilo, éter vinílico de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, éter vinílico de etilhexilo, éter vinílico de n-nonilo, éter vinílico de n-decilo, éter de n-undecilo, éter de tridecilo, éter de miristilo, éter de pentadecilo, éter de palmitilo, éter de heptadecilo, éter de octadecilo, éter de nonadecilo, éter de araquinilo, éter de behenilo, éter de lignocerenilo, éter de cerotinilo, éter de melisinilo, éter de palmitoleinilo, éter de oleilo, éter de linolilo, éter de linolenilo, éter de estearilo, éter de laurilo y mezclas de los mismos.

10 Poliéteracrilatos e) adecuados son, por ejemplo, los productos de policondensación de los ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados previamente mencionados y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácido con poliéteroles. Poliéteroles adecuados pueden producirse fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R<sup>9</sup>-OH. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, de modo alterno sucesivamente o como mezcla. Los poliéteracrilatos e) pueden usarse solos o en mezclas para la preparación de los polímeros empleados de acuerdo con la invención.

15 Alcoholes alílicos alcoxilados e) adecuados son, por ejemplo, los productos de esterificación de cloruro de alilo con poliéteroles correspondientes. Poliéteroles adecuados pueden prepararse fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno y/o epiclorhidrina con un alcohol iniciador R<sup>9</sup>-OH. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, de modo alterno sucesivamente o como mezcla. Los alcoholes alílicos alcoxilados e) pueden usarse solos o en mezclas para la preparación de los polímeros empleados de acuerdo con la invención.

20 Monómeros e) adecuados son ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>. Entre estos se cuentan, por ejemplo, éster vinílico de n-octilo, éster vinílico de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, éster vinílico de etilhexilo, éster vinílico de n-nonilo, éster vinílico de n-decilo, éster vinílico de n-undecilo, éster vinílico de tridecilo, éster vinílico de miristilo, éster vinílico de pentadecilo, éster vinílico de palmitilo, éster vinílico de heptadecilo, éster vinílico de octadecilo, éster vinílico de nonadecilo, éster vinílico de araquinilo, éster vinílico de behenilo, éster vinílico de lignocerenilo, éster vinílico de cerotinilo, éster vinílico de melissinilo, éster vinílico de palmitoleinilo, éster vinílico de oleilo, éster vinílico de linolilo, éster vinílico de linolenilo, éster vinílico de estearilo, éster vinílico de laurilo y mezclas de los mismos.

25 Monómero f)

30 Los copolímeros usados de acuerdo con la invención pueden contener, incorporados por copolimerización, adicionalmente por lo menos un monómero f) que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos. El contenido de monómeros f) es de hasta 40 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización. Una cantidad de empleo adecuada para monómeros f) adicionales se encuentra en un rango de 0,1 a 30 % en peso, principalmente 1 a 25 % en peso, respecto del peso total de los compuestos empleados para la polimerización.

35 Una forma especial de realización es el uso de copolímeros anfóliticos que no contienen incorporado por copolimerización un monómero d) que contiene grupos amida. Entre estos se cuentan especialmente copolímeros que no contienen incorporados por copolimerización ni vinilpirrolidona ni/o vinilcaprolactama. Una modalidad muy especial es el uso de acuerdo con la invención de copolímeros libres de vinilpirrolidona.

Se prefiere el uso de un copolímero que no contiene incorporado por copolimerización un monómero d) (especialmente sin vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama), el cual contiene incorporados por copolimerización

- 2 a 96 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

- 1 a 30 % en peso de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol,

40 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c).

Los copolímeros previamente mencionados pueden adicionalmente contener incorporados por copolimerización

45 - hasta 40 % en peso de por lo menos un compuesto e) que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilverinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos, y/o

- hasta 40 % en peso de por lo menos un monómero f) que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.

## ES 2 405 615 T3

Una modalidad especial es el uso de copolímeros aniónicos anfólicos.

Se prefieren, además, copolímeros aniónicos anfólicos A) para cuya preparación se emplea al menos una parte de los monómeros a1) y a2) en forma de un par de monómeros.

Una forma especial de realización es el uso de copolímeros aniónicos anfólicos libres de grupos de silicona.

- 5 Particularmente preferido es el uso de un copolímero anfólico que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, por lo menos de un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
  - 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,
- 10 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
  - 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero, que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéteres terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.
- 15 Particularmente se prefiere, además, el uso de un copolímero anfólico que puede obtenerse por copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
  - 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,
- 20 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama.
- Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfólico que puede obtenerse por copolimerización por radicales libres de
- 25 - por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,
  - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
  - 5 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- 30 Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfólico que puede obtenerse por copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 35 - 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,
- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

## ES 2 405 615 T3

- 0,5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, de por lo menos otro monómero que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y mezclas de los mismos, principalmente entre metacrilato de estearilo, (met)acrilatos de polietilenglicol terminados con grupos alquilo de C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.
- 5 En una modalidad especial, todos los copolímeros aniónicos anfólicos, libres de grupos silicona, mencionados previamente, que contienen incorporados por copolimerización por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto de vinilimidazol, se someten a una cuaternización parcial o total. Se mencionan a continuación agentes de cuaternización adecuados.
- 10 Particularmente se prefiere el uso de un copolímero anfólico que contiene grupos de silicona el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),
- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
- 15 - 0,1 a 15 % en peso, de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),
- 0,1 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilvinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos,
- 20 - 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfólico que contiene grupos de silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- 25 - por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1).
- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
- 0,1 a 15 % en peso, por lo menos de un compuesto de silicona c),
- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d).
- 30 Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfólico que contiene grupos silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1).
- 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1).
- 35 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol.
- 0,1 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),
- 5 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero f), que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.

## ES 2 405 615 T3

Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfolítico que contiene grupos de silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

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

5 - 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- 0,1 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),

- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),

10 - 0,5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, de por lo menos otro monómero que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilvernilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, poliéter(met)acrilatos terminados con grupos alquivernilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquivernilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos, principalmente entre metacrilato de estearilo, (met)acrilatos de polietilenglicol terminados con grupos alquivernilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.

15 En una modalidad especial todos los copolímeros A) aniónicos, que contienen grupos silicona, previamente mencionados, que contienen incorporado por copolimerización por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto de vinilimidazol, se someten a una cuaternización parcial o total. Agentes de cuaternización adecuados se mencionan a continuación.

Otra modalidad especial es el uso de copolímeros catiónicos anfolíticos.

Copolímeros catiónicos anfolíticos A) pueden obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

20 - ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

- N-vinilimidazol a2),

- di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- opcionalmente, por lo menos un compuesto de silicona c),

25 En cuyo caso la proporción molar entre grupos cationogénicos/catiónicos y grupos anionogénicos/aniónicos es por lo menos de 6 : 1.

Copolímeros catiónicos anfolíticos A) preferidos pueden obtenerse por copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

- N-vinilimidazol a2),

- Di(met)acrilato de etilenglicol

30 - y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- opcionalmente por lo menos un compuesto de silicona c),

- 3 a 35 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un monómero f),

35 En cuyo caso la proporción molar entre grupos cationogénicos/catiónicos y grupos anionogénicos/aniónicos es por lo menos de 6 : 1.

Copolímeros catiónicos anfolíticos A) preferidos pueden obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

- ácido metacrílico y/o ácido acrílico a1),

## ES 2 405 615 T3

- N-vinilimidazol a2),
  - Di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - opcionalmente por lo menos de un compuesto de silicona c),
- 5 - 0,1 a 10 % en peso por lo menos de un compuesto e), que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilvernilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos,
- En cuyo caso la proporción molar entre grupos cationogénicos/catiónicos y grupos anionogénicos/aniónicos es por lo menos de 6 : 1.
- 10 Además se prefieren copolímeros catiónicos anfólicios A) para cuya preparación se emplea al menos una parte de los monómeros a1) y a2) en forma de un par de monómeros.
- Una modalidad especial es el uso de copolímeros catiónicos anfólicios libres de grupos de silicona.
- Particularmente se prefiere el uso de un copolímero anfólicio que pueden obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- 15 - por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol
  - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 0 a 95 % en peso, preferentemente 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
- 20 - 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero, que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.
- Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfólicio que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- 25 - por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol
  - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama.
- 30 Particularmente se prefiere el uso de un copolímero anfólicio que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
  - 3 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol
- 35 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
  - 5 a 40 % en peso por lo menos otro monómero seleccionado entre (met)acrilato de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.

## ES 2 405 615 T3

Particularmente se prefiere el uso de un copolímero anfolítico que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

5 - 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,

- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

10 - 0,5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, de por lo menos otro monómero que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y mezclas de los mismos, principalmente entre metacrilato de estearilo, (met)acrilatos de polietilenglicol terminados con grupos de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.

En una modalidad especial, todos los copolímeros catiónicos, anfolíticos, libres de grupos de silicona, previamente mencionados, se someten a una cuaternización parcial o total. Agentes de cuaternización adecuados se mencionan a continuación.

15 Particularmente se prefiere el uso de un copolímero anfolítico que contiene grupos de silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),

- 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,

20 - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

- 0,1 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),

- 0 a 95 % en peso, preferentemente 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),

25 - 0 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto e), que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilvinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos,

- 0 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.

30 Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfolítico que contiene grupos silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),

- 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,

- 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

35 - 0,05 a 30 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 20 % en peso, principalmente 0,1 a 15 % en peso, de por lo menos un compuesto de silicona c),

- 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d).

Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfolítico que contiene grupos de silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de

## ES 2 405 615 T3

- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
  - 3 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,
  - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 5 - 0,1 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
  - 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama d),
  - 5 a 40 % en peso de por lo menos un monómero f), el cual se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- 10 Particularmente se prefiere además el uso de un copolímero anfófilo que contiene grupos de silicona, el cual puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol a2) y ácido acrílico y/o ácido metacrílico a1),
  - 3 a 70 % en peso de por lo menos un compuesto de vinilimidazol,
  - 0,1 a 2 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 15 - 0,1 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona c),
  - 20 a 85 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
  - 0,5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, de por lo menos otros monómero e), el cual se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres de alquilvinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílico de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.
- 20 En una modalidad especial, todos los copolímeros que contienen grupos de silicona mencionados previamente se someten a una cuaternización parcial o total. Agentes de cuaternización adecuados se mencionan a continuación. Un agente de cuaternización particularmente preferido es CH<sub>3</sub>-Cl.
- 25 En una modalidad especial, la copolimerización por radicales libres de los componentes previamente mencionados a1), a2), b) y, si están presentes, d) a f), se efectúa en presencia de por lo menos un compuesto que contiene poliéter, el cual no tiene doble enlace polimerizable. En tal caso se obtienen copolímeros especiales con propiedades ventajosas. Esto puede atribuirse, por ejemplo, a una acción del componente poliéter como coloide de protección o emulsionante. Esto también puede resultar, por ejemplo, de un injerto al menos parcial sobre el componente de poliéter como base de injerto. Sin embargo, también son concebibles otros mecanismos distintos de un injerto. Los copolímeros usados de acuerdo con la invención comprenden de manera muy general los productos de proceso de la copolimerización por radicales libres, por los cuales se entienden, por ejemplo, polímeros de injerto puros, mezclas de polímeros de injerto con compuestos no injertados del componente poliéter, así como mezclas cualesquiera.
- 30
- 35 La cantidad de empleo del componente poliéter (si está presente) es preferentemente de 0.1 a 50 % en peso, particularmente preferible 1 a 25 % en peso, respecto del peso total de los componentes empleados para la polimerización.
- 40 Compuestos adecuados que contienen poliéteres son, por ejemplo, polímeros no iónicos, hidrosolubles o hidrodispersables, que tienen unidades de repetición de óxido de alquileo. El contenido de unidades de repetición de óxido de alquileo es preferentemente de al menos 30 % en peso, respecto del peso total del compuesto. Los compuestos que contienen poliéter y que son adecuados son, por ejemplo, polialquilenglicoles tal como también se emplean usualmente en calidad de tensioactivos no iónicos. Polialquilenglicoles adecuados tienen en general un peso molecular promedio en número en el rango de aproximadamente 150 a 100000, preferible 300 a 50000, particularmente preferible 500 a 40000. Polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Óxidos de alquileo adecuados para
- 45 la preparación de copolímeros de óxido de alquileo son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden contener, incorporados por copolimerización, unidades de óxido de alquileo distribuidas de modo aleatorio o en forma de bloques. De

manera ventajosa se usan homopolímeros del óxido de etileno o copolímeros que contienen óxido de etileno. El contenido de unidades de repetición derivadas de óxido de etileno es preferentemente de 40 a 99 % en peso. Son adecuados, por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de butileno así como copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y al menos un óxido de butileno.

5 La preparación de los copolímeros usados de acuerdo con la invención se efectúa mediante polimerización por precipitación.

La polimerización por precipitación se efectúa preferentemente en un solvente o mezcla de solventes apróticos, en gran medida anhidros, preferentemente en acetato de etilo y/o acetato de n-butilo. Po solvente o mezcla de solventes apróticos, en gran medida anhidros, se entiende un solvente o mezcla de solventes con un contenido de agua a lo sumo de 5 % en peso.

10

La polimerización por precipitación se efectúa a una temperatura en el rango de 70 a 140 °C, preferible 75 a 100 °C, principalmente de 80 a 95 °C. Las partículas poliméricas resultantes se precipitan de la solución de reacción y pueden aislarse mediante métodos usuales, como filtración por medio de vacío. Para la polimerización por precipitación pueden emplearse compuestos poliméricos con actividad superficial, preferentemente a base de polisiloxano. En la polimerización por precipitación se obtienen por lo regular polímeros con pesos moleculares más altos que en el caso de la polimerización en solución.

15

La polimerización se efectúa usualmente bajo presión atmosférica, sin embargo también puede proceder a presión reducida o elevada. Un rango adecuado de presión se encuentra entre 1 y 5 bar.

Para la preparación de los polímeros pueden polimerizarse los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales libres.

20

Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los peroxo- y/o azo-compuestos usuales para este propósito, por ejemplo peroxidisulfatos de metal alcalino y de amonio, peróxido de acetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo. Peróxido de bis-(o-toluilo). Peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauoilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-(2-amidinopropan)dihidrocloruro o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas las mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores redox como, por ejemplo, ácido ascórbico / sulfato de hierro (II) / peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo / disulfito de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo / hidroximetansulfato de sodio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Cu<sup>I</sup>.

25

30

En una modalidad especial, para la preparación de copolímeros según la invención se emplean por lo menos dos iniciadores de radicales que hacen posible una iniciación esencialmente independiente en por lo menos dos fases. En tal caso, pueden lograrse copolímeros con contenidos particularmente bajos de monómeros residuales.

Para la copolimerización se emplean preferiblemente por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición son diferentes entre sí en por lo menos 10 °C. En el contexto de la invención, la temperatura de descomposición se define como la temperatura a la que el 50 % de las moléculas se descomponen dentro de 2,5 horas en radicales libres. La copolimerización se efectúa preferentemente durante este procedimiento hasta completar la precipitación del copolímero a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición más baja y menos a la temperatura de descomposición más alta, y después de la precipitación se efectúa otra reacción a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición más alta.

35

40

El proceso de acuerdo con la invención comprende preferiblemente una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización y una segunda fase de polimerización a una segunda temperatura de polimerización por encima de la primera temperatura de polimerización, en cuyo caso para la polimerización se emplean por lo menos dos iniciadores cuyos tiempo de valor medio a la primera temperatura de polimerización se distinguen de tal manera que por lo menos uno de estos iniciadores durante la primera fase de polimerización se descompone en radicales y por lo menos uno de estos iniciadores durante la primera fase de polimerización no se descompone esencialmente en radicales y durante la segunda fase de polimerización se descompone en radicales. La segunda fase de polimerización inicia en este procedimiento preferentemente, de manera esencial, después de la precipitación del copolímero, Por "de manera esencial" después de la precipitación del copolímero se entiende que el copolímero se presenta en forma precipitada preferentemente en al menos 80 % en peso, preferentemente en al menos 90 % en peso, principalmente por lo menos 95 % en peso, respecto del peso total del copolímero.

45

50

El tiempo de valor medio de un iniciador puede determinarse según métodos usuales, conocidos por el experto en la materia, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación "Initiators for high polymers" [Iniciadores para polímeros altos], Akzo Nobel, Nr. 10737. El tiempo de valor medio del primer iniciador de polimerización a la primera

temperatura de polimerización y del segundo iniciador de polimerización a la segunda temperatura de polimerización se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, particularmente preferible 5 minutos a 2,5 horas. En caso de desearse también pueden emplearse tiempos de valor medio más cortos, por ejemplo de 1 segundo a 1 minuto o tiempos de valor medio más largos de 3 horas, en tanto se asegure que el o los iniciadores que se descomponen en radicales a la temperatura mayor se descomponen esencialmente durante la segunda fase de polimerización.

Adicionalmente a la primera y a la segunda fase de polimerización, pueden aplicarse otras fases de polimerización a temperaturas de polimerización diferentes de aquellas. De esta manera es posible, por ejemplo, realizar una primera fase de polimerización a una primera temperatura de polimerización que se selecciona de tal modo que se efectúa una polimerización controlada (es decir, por ejemplo, evitando un incremento no deseado de la temperatura por el calor de reacción, una velocidad de reacción demasiado alta, etc.). A continuación puede seguir una polimerización posterior, por ejemplo, a una temperatura que se encuentra por encima de la primera y por debajo de la segunda temperatura de polimerización y la cual se selecciona de tal modo que el o los iniciadores que se descomponen a la temperatura más alta, esencialmente no se descomponen en radicales. Después de completar la polimerización posterior, a la cual en caso de desearse una vez más puede adicionarse el iniciador que se descompone a la temperatura más baja y/u otro iniciador que se descompone en las condiciones de la polimerización posterior, puede seguir la segunda fase de polimerización.

Preferentemente, el sistema iniciador empleado contiene por lo menos dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición se diferencian entre sí en por lo menos 15 °C.

El iniciador que se descompone a la temperatura más baja tiene preferentemente una temperatura de descomposición de 50 a 100 °C.

El iniciador que se descompone a la temperatura más alta tiene preferentemente una temperatura de descomposición de 80 a 150 °C.

Preferentemente, el iniciador que se descompone a la temperatura más alta se carga al inicio de la copolimerización o se adiciona antes o durante la precipitación del copolímero.

Preferentemente, el iniciador que se descompone a la temperatura más alta se carga al inicio de la copolimerización o antes de la precipitación del copolímero.

En una combinación preferida de iniciadores, el iniciador que se descompone a la temperatura más baja es Trigonox® EHP peroxidicarbonato de (bis(2-etilhexilo), No. CAS 16111-62-9) y el iniciador que se descompone a la temperatura más alta se selecciona entre peroxipivalato de ter.-butilo (por ejemplo Luperox 11 M75 de Atochem), peroctoato de ter.-butilo, peróxido de lauroilo (LPO, No. CAS 105-74-8) o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación de iniciadores preferida contiene Trigonox® EHP y peroctoato de ter.-butilo.

Otra combinación de iniciadores preferida contiene peróxido de lauroilo y peroctoato de ter.-butilo o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

Otra combinación de iniciadores preferida contiene peroxipivalato de ter.-butilo (Luperox 11 M75 y peroctoato de ter.-butilo o 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101).

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

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

Los copolímeros pueden transferirse a una forma sólida, principalmente a un polvo. Los polímeros obtenidos mediante polimerización por precipitación se aíslan antes de secarse, preferentemente mediante filtración. Se emplean preferiblemente procesos de secado al vacío tales como el secado en lecho fluidizado al vacío. Las composiciones sólidas de copolímero obtenidas de esta manera pueden disolverse o redispersarse de nuevo de manera ventajosa en medios acuosos. Medios acuosos adecuados son agua y mezclas de agua con, por lo menos, un solvente miscible con agua. Se prefieren agua y mezclas de agua / alcohol, en cuyo caso el alcohol se selecciona preferentemente entre alcanoles de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como etanol, isopropanol, n-butanol y ter.-butanol. Los copolímeros sólidos tienen la ventaja de una mejor capacidad de almacenamiento, una capacidad de transportarse de modo más sencillo y por lo regular muestran una tendencia más baja a la infestación por gérmenes.

Los grupos anionogénicos (grupos ácidos) de los copolímeros pueden neutralizarse parcial o totalmente con una base. Como base para la neutralización de los polímeros pueden usarse bases de metal alcalino como lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio, soda, hidrocbonato de sodio, carbonato de potasio o hidrocbonato de potasio y bases de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio así como aminas. Aminas adecuadas son, por ejemplo, alquilaminas de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferible n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas, preferible dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trialquilaminas, preferible trietilamina y triisopropilamina. Se prefieren aminoalcoholes tales como, por ejemplo, trialcanolaminas, como trietanolamina, alquildialcanolaminas, como metil- o etildietanolamina y dialquialcanolaminas, como dimetiletanolamina así como 2-amino-2-metil-1-propanol. Para el empleo en productos de tratamiento del cabello para la neutralización de los polímeros que contienen grupos ácidos han dado buenos resultados NaOH, KOH, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etilpropan-1,3-diol, dietilaminopropilamina y triisopropanolamina. La neutralización de los grupos ácidos también puede realizarse con ayuda de mezclas de varias bases, por ejemplo mezclas de lejía de hidróxido de sodio y triisopropanolamina. La neutralización puede efectuarse parcial o completamente dependiendo del propósito de aplicación. Por una neutralización parcial se entiende preferentemente una neutralización de hasta 95 %, preferentemente hasta 50 %, especialmente de hasta 25 % de los grupos ácidos contenidos en el polímero. Por una neutralización parcial se entiende además, preferentemente, una neutralización de al menos 1 %, preferentemente de al menos 5 % de los grupos ácidos contenidos en el polímero.

Grupos catiónicos cargados pueden generarse a partir de los presentes grupos cationogénicos que contienen nitrógeno, ya sea mediante protonización, por ejemplo con ácidos carboxílicos mono- o polibásicos, como ácido láctico o ácido tartárico, o con ácidos minerales como el ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o bien mediante cuaternización, por ejemplo con agentes de alquilación como haluros o sulfatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Ejemplos de tales agentes de alquilación son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

Si los copolímeros usados según la invención deben tanto cuaternizarse como también neutralizarse, entonces primero se efectúa preferentemente la cuaternización y a continuación la neutralización.

Los copolímeros descritos previamente son adecuados de manera ventajosa para modificar las propiedades reológicas de los productos cosméticos para el cabello. Aquí se trata principalmente de composiciones acuosas. Las composiciones de los copolímeros en este caso son, en términos generales, ventajosamente claras. De esta manera, las formulaciones cosméticas para el cabello pueden adoptar un color sin perjuicio por el color propio de las composiciones. Además, las composiciones pueden formularse en forma de geles desde opacos hasta transparentes.

Los polímeros aniónicos anfólicos usados de acuerdo con la invención son adecuados especialmente como agentes modificadores de reología con propiedades controlables mediante el valor de pH. Son adecuados especialmente como espesantes que son capaces de acoplarse con pH para un rango de pH mayor o igual a 6.

Los copolímeros catiónicos cuaternizados usados de acuerdo con la invención tienen una alta estabilidad de pH en un rango aproximadamente de 3 a 9. Los copolímeros (parcialmente) neutralizados, usados de acuerdo con la invención, son adecuados especialmente como agentes de modificación de reología con las propiedades regulables mediante el pH. Son adecuados especialmente como espesantes acoplables a pH para un rango de aproximadamente 4 a 7.

Los copolímeros aniónicos anfólicos y catiónicos anfólicos copolímeros usados de acuerdo con la invención también son adecuados especialmente como agentes modificadores de reología para composiciones que contienen sales. Por otra parte las composiciones libres de sal también pueden espesarse con los polímeros de acuerdo con la invención.

Ventajosamente, los copolímeros aniónicos anfólicos y copolímeros catiónicos anfólicos, usados de acuerdo con la invención, también actúan como agentes de modificación de reología que forman películas y/o actúan como acondicionadores. Son adecuados de esta manera, especialmente, para fijadores de cabello como "espesantes fijadores" y en productos de cuidado para el cabello como "espesantes acondicionadores".

Los copolímeros son adecuados tanto para la preparación de composiciones acuosas de fase homogénea como también para la formulación de composiciones de fases heterogéneas, las cuales comprenden adicionalmente por lo menos un compuesto hidrofóbico (hidrófugo) líquido o sólido. "Composiciones de fase homogénea" tienen de manera independiente del número de sus componentes solamente una única fase. "Composiciones de fase heterogénea" son sistemas dispersos de dos o más componentes inmiscibles entre sí. Entre estos se cuentan composiciones sólido/líquido, líquido/líquido y sólido/líquido/líquido, tales como dispersiones y emulsiones, por ejemplo formulaciones aceite / agua y agua / aceite las cuales tienen por lo menos uno de los componentes de aceite o de grasa descritos en detalle a continuación y agua como fases inmiscibles. Los copolímeros pueden

emplearse fundamentalmente tanto en la fase acuosa como también en la fase de aceite. En términos generales, las composiciones líquido/líquido de fases heterogéneas contienen los copolímeros esencialmente en la fase acuosa.

Otro objeto de la invención es un producto cosmético para el cabello que contiene

A) por lo menos un copolímero anfóptico, tal como se ha definido previamente,

5 B) opcionalmente por lo menos un polímero para cabello distinto de A),

C) por lo menos un soporte aceptable en cosmetología, y

D) opcionalmente por lo menos una sustancia activa y/o adyuvante aceptables en cosmetología, distintos de A) y B).

10 Los copolímeros A) anfópticos usados de acuerdo con la invención se distinguen ventajosamente no solo por buenas propiedades espesantes, sino también por propiedades de formación de película. De esta manera también pueden emplearse en los productos cosméticos para el cabello como componentes fijadores de cabello de tal modo que el empleo de polímeros fijadores B) adicionales se requiere solo en cantidad reducida o incluso puede ser completamente redundante. Los copolímeros anfópticos A) también se distinguen ventajosamente por propiedades acondicionadoras y pueden mejorar las propiedades sensoriales del cabello, por ejemplo conferir a éste flexibilidad y  
15 brillo. El cabello tratado con los copolímeros A) no es pegajoso o son muy poco pegajosos.

Los copolímeros A) aniónicos anfópticos usados de acuerdo con la invención se distinguen por sus buenas propiedades de aplicación en el rango de pH de 6 a 10, preferentemente 6,5 a 8.

Los copolímeros A) catiónicos anfópticos usados de acuerdo con la invención se distinguen por sus buenas propiedades de aplicación en el rango de pH de 4 a 9.

20 Los productos cosméticos contienen el componente A) polimérico preferentemente en una fracción de aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, particularmente preferible 0,2 a 6 % en peso, principalmente 0,3 a 3 % en peso, respecto del peso total del producto.

Polímeros B) para el cabello adecuados son en términos muy generales polímeros que forman película los cuales con compatibles en los cosméticos y encuentran aplicación para la formulación de composiciones cosméticas para el  
25 cabello. Preferentemente se trata de polímeros hidrosolubles o hidrodispersables. Particularmente se prefieren polímeros para el cabello hidrosolubles. Entre estos se cuentan de manera muy general polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos diferentes de los copolímeros A).

Ejemplos de polímeros aniónicos son homo- y copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico o sus sales, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, ácido poliaspártico y sus sales y derivados, poliésteres hidrosolubles o hidrodispersables, poliuretanos, por ejemplo Luviset PUR® de BASF, y poliureas. Polímeros particularmente adecuados son copolímeros de acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico (por ejemplo, Luvimer® 100P), copolímeros de acrilato de etilo y ácido metacrílico (por ejemplo Luvimer® MAE), copolímeros de N-ter.-butilacrilamida, acrilato de etilo, ácido acrílico (Ultrahold® 8, strong), copolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y opcionalmente otros ésteres de vinilo (por ejemplo, marcas Luviset®), copolímeros de anhídrido maleico, que han reaccionado opcionalmente con alcohol, polisiloxanos aniónicos, por ejemplo carboxifuncionales, acrilato de t-butilo, ácido metacrílico (por ejemplo, Luviskol® VBM), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico con monómeros hidrófugos como, por ejemplo, ésteres alquílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> del ácido (met)acrílico, ésteres alquílovinílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, éteres alquílovinílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> y ácido hialurónico. Ejemplos de polímeros aniónicos son además los copolímeros de acetato de vinilo / ácido crotonico, tal como se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las denominaciones Resyn® (National Starch) y Gafset® (GAF) y los copolímeros de vinilpirrolidona / acrilato de vinilo disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial Luviflex® (BASF). Otros polímeros adecuados son el terpolímero de vinilpirrolidona / acrilato y poliamidas que contienen sulfonato de sodio o poliésteres que contienen sulfonato de sodio, disponibles bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF). Además, son adecuados los copolímeros de vinilpirrolidona / metacrilato de etilo / ácido metacrílico tal como se venden por la empresa Stepan bajo las denominación Stepanhold-Extra y -R1 y las marcas Carbofet® de la empresa BF Goodrich.

Polímeros catiónicos adecuados son, por ejemplo, polímeros catiónicos con la denominación polyquaternium según INCI, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/ sales de vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviset Clear®, Luviquat Supreme®, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona / metacrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizados con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama / N-vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (polyquaternium-7) y quitosán. Polímeros catiónicos adecuados también son

- 5 polietileniminas y sus sales y polivinilaminas y sus sales. Polímeros catiónicos adecuados (cuaternizados) también son Merquat® (polímero a base de cloruro de dimetildialilamonio), Gafquat® (polímeros cuaternarios que se generan mediante la reacción de polivinilpirrolidona con compuestos de amonio cuaternarios), polímero JR (hidroxietilcelulosa con grupos catiónicos) y polímeros catiónicos a base de vegetales, por ejemplo polímeros de guar, tales como las marcas de Jaguar® de la empresa Rhodia.
- Polímeros muy particularmente adecuados son polímeros no iónicos tales como polivinilpirrolidona, copolímeros de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, polisiloxanos, polivinilcaprolactama y otros copolímeros con N-vinilpirrolidona así como derivados de celulosa no iónicos. Entre estos se cuenta, por ejemplo, Luviflex® Swing (copolímero parcialmente saponificado de acetato de polivinilo y polietilenglicol, BASF).
- 10 Polímeros adecuados también son polímeros u oligómeros no iónicos, hidrosolubles o hidrodispersables, tales como polivinilcaprolactama, por ejemplo Luviskol® Plus (BASF), o polivinilpirrolidona y sus copolímeros, principalmente con ésteres de vinilo, como acetato de vinilo, por ejemplo Luviskol® VA 37 (BASF); poliamidas, por ejemplo a base de ácido itacónico y diaminas alifáticas tal como se describen, por ejemplo, en la DE-A-43 33 238.
- 15 Polímeros adecuados también son polímeros anfóteros o zwitteriónicos tal como los copolímeros de octilacrilamida / metacrilato de metilo / metacrilato de ter.-butilaminoetilo / metacrilato de 2-hidroxiopropilo que se encuentran disponibles bajo las denominaciones Amphomer® (National Starch), así como polímeros zwitteriónicos tal como se divulgan en las solicitudes de patentes alemanas DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 y DE 37 08 451. Copolímeros de cloruro de acrilamidopropilmetilamonio / ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales de metal alcalino y de amonio son polímeros zwitteriónicos preferidos. Polímeros zwitteriónicos también adecuados son
- 20 copolímeros de metacroiletilbetaína / metacrilato, los cuales se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL), y copolímeros de metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y ácido acrílico (Jordapon®).
- Polímeros adecuados también son polímeros no iónicos, que contienen siloxano, hidrosolubles o hidrodispersables, por ejemplo poliétersiloxanos, como Tegopren® (Goldschmidt) o Belsil® (Wacker).
- 25 Los productos cosméticos contienen los polímeros B) para el cabello preferentemente en una fracción de aproximadamente 0,001 a 30 % en peso, particularmente preferible 0,01 a 15 % en peso, principalmente 0,1 a 7 % en peso, respecto del peso total del producto.
- Las composiciones tienen preferentemente un componente soporte C) que se selecciona entre agua, componentes hidrofílicos, componentes hidrófugos y mezclas de los mismos.
- 30 Soportes hidrofílicos adecuados C) son, por ejemplo, agua, alcoholes mono-, di- o polihídricos con preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, etc. Como soportes hidrofílicos se prefieren agua y mezclas de agua y al menos un alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, como etanol, n-propanol e isopropanol.
- Soportes C) hidrófugos adecuados se seleccionan preferentemente entre
- 35 i) aceites, grasas, ceras
- ii) ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> con alcoholes mono-, di o trihídricos, distintos de iii)
- iii) hidrocarburos acíclicos y cíclicos, saturados,
- iv) ácidos grasos,
- v) alcoholes grasos,
- 40 vi) gases propelentes,
- y mezclas de los mismos.
- Aceites de silicona C) adecuados son, por ejemplo, polidimetilsiloxanos lineales, poli(metilfenilsiloxanos), siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio en número de los polidimetilsiloxanos y poli(metilfenilsiloxanos) se encuentra preferentemente en un rango de aproximadamente 1000 a 150000 g/mol.
- 45 Siloxanos cíclicos preferidos tienen anillos de 4 a 8 miembros. Siloxanos cíclicos adecuados se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo la denominación ciclometicona.

Componentes preferidos de aceite o de grasa C) se seleccionan entre parafina y aceites de parafina; vaselina; grasas y aceites naturales como el aceite de ricino, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de ajonjolí, aceite de aguacate, manteca de cacao, aceite de almendras, aceite de almendra de durazno, aceite de ricino, aceite de hígado de bacalao, manteca de cerdo, cetina, aceite de espermaceti, aceite de esperma, aceite de germen de trigo, aceite de nuez de macadamia, aceite de onagra, aceite de jojoba; alcoholes grasos como alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol cetílico; ácidos grasos tales como ácido mirístico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácidos grasos saturados, insaturados y sustituidos, distintos de los mismos; ceras tales como cera de abejas, cera de carnauba, cera de candelilla, cetina, así como mezclas de los componentes de aceite o de grasa previamente mencionados.

Componentes de aceite o de grasa C) adecuados, compatibles en cosmetología y farmacología, se encuentran descritos por Karl-Heinz Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika [Fundamentos y recetas de los cosméticos], 2. edición, Editorial Hüthig, Heidelberg, páginas 319 - 355, a la cual se hace aquí referencia.

Soportes preferidos C) son además agentes propelentes. Agentes propelentes C) adecuados son los usados habitualmente para espráis para el cabello o espumas en aerosol. Se prefieren mezclas de propano / butano, pentano, éter dimetílico, 1,1-difluoroetano (HFC-152 a), dióxido de carbono, nitrógeno o aire presurizado.

Adicionalmente, los productos de la invención pueden contener como componente D) por lo menos otra sustancia activa o adyuvante distinta de A) y B). Los componentes D) se selecciona según el campo de empleo deseado de la composición. Además de los componentes típicos para el campo de empleo, se seleccionan preferentemente entre sustancias activas cosméticamente, excipientes, emulsionantes, surfactantes, agentes conservantes, fragancias (por ejemplo, aceites), espesantes distintos del componente A), polímeros distintos del componente A) (por ejemplo polímeros para el cabello, acondicionadores para el cabello, polímeros injertados, polímeros hidrosolubles o hidrodispersables que contienen silicona), formadores de gel, tintes, pigmentos, agentes de protección solar, factores de consistencia, antioxidantes, blanqueadores, productos para el cuidado, productos para tinturar, bronceadores, humectantes, agentes de reposición de grasa, colágeno, hidrolizados de albúmina, lípidos, emolientes, suavizantes, antiespumantes, antiestáticos, resinas, solventes, solubilizantes, agentes de neutralización, estabilizantes, esterilizantes, propelentes, agentes de secado, opacificantes, etc.

Los copolímeros A) pueden emplearse conjuntamente con espesantes D) convencionales. Agentes de espesamiento convencionales adecuados son poli(ácidos acrílicos) reticulados y sus derivados, polisacáridos y sus derivados tales como goma xantano, agar-agar, alginatos o tilosas, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa o hidroxicarboximetilcelulosa, alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona. Espesantes preferidos son compuestos que confieren a la formulación una conducta pseudoplástica, es decir alta viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Particularmente se prefieren Xanthan Gum® (Kelzan® de Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc), Veegum® (R. T. Vanderbilt) o Attaday® (Engelhardt).

Los productos de la invención se presentan preferentemente en forma de un gel, espuma, spray, de un ungüento, crema, emulsión, suspensión, loción, leche o pasta. En caso de desearse también pueden emplearse liposomas o microesferas.

Debido a sus propiedades espesantes y formadoras de película, los copolímeros A) previamente descritos son adecuados principalmente como aditivos para la formulación en forma de geles.

Sustancias activas cosméticamente son, por ejemplo, blanqueadores, sustancias que endurecen queratina, sustancias activas antimicrobianas, sustancias activas como filtros de luz, sustancias activas repelentes, sustancias con efecto hiperémico, sustancias con efecto queratolítico y queratoplástico, sustancias activas anti-caspa, antiflogísticos, sustancias con efecto queratinizante, sustancias activas con efecto antioxidante o como atrapadoras de radicales, sustancias activas desodorantes, sustancias activas seboestáticas, extractos vegetales, sustancias activas con efecto antiermatoso o antialérgico y mezclas de los mismos.

Sustancias adecuadas que endurecen la queratina son por lo regular sustancias activas tal como también se emplean en antitranspirantes, como por ejemplo sulfato de potasio aluminio, hidroxiclورو de aluminio, etc. Sustancias activas antimicrobianas se emplean con el fin de destruir microorganismos o de inhibir su crecimiento y sirven de esta manera, tanto como conservante como también en calidad de sustancia con acción desodorante, la cual reduce la aparición o la intensidad de olor corporal. Entre estos se cuentan, por ejemplo, conservantes usuales, conocidos por el experto en la materia tales como p-hidroxibenzoatos, imidazolidinil-urea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Sustancias con acción desodorante son, por ejemplo, ricinoleato de cinc, triclosán, alquilol-amida de ácido undecilénico, citrato de trietilo, clorhexidina, etc. Sustancias activas adecuadas como filtros de luz, las cuales absorben rayos UV en el rango de UV-B y/o UV-A. Filtros UV adecuados son los mencionados previamente. También son adecuados p-aminobenzoatos, cinamatos, benzofenonas, derivados de alcanfor, así como pigmentos que repelen los rayos UV, como dióxido de titanio, talco y óxido de cinc.

Sustancias activas adecuadas como repelentes son compuestos que son capaces de repeler o ahuyentar de los seres humanos a determinados animales, principalmente insectos. A estos pertenecen, por ejemplo, 2-etil-1,3-hexandiol, N,N-dietil-m-toluamida, etc. Sustancias adecuadas con acción hiperémica que estimulan la circulación de la sangre en la piel son, por ejemplo, aceites etéricos como pino carrasco, lavanda, romero, enebrina, extracto de castaña de Indias, extracto de hojas de abedul, extracto de flor de heno, acetato de etilo, alcanfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Sustancias adecuadas con acción queratolítica y queratoplástica son, por ejemplo, ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Sustancias activas anti-caspa adecuadas son, por ejemplo, azufre, azufre-polietilenglicol-monooleato de sorbitán, azufre-ricinol-poliethoxilato, piritiona de cinc, piritiona de aluminio, etc. Antiflogísticos adecuados que contrarrestan las irritaciones cutáneas son, por ejemplo, alantoina, bisabolol, dragosantol, extracto de manzanilla, pantenol, etc.

Los productos para el tratamiento del cabello según la invención se presentan preferentemente en forma de un fijador de espuma, mousse para el cabello, gel para el cabello, cera para el cabello, champús, spray para el cabello, espuma para el cabello, fluido para las puntas (antihorquilla), agente de nivelación para el ondulado permanente o "hot-oil-treatments" [tratamientos con aceite caliente], principalmente en forma de un gel para el cabello, cera para el cabello o champús. Dependiendo del campo de aplicación, las preparaciones cosméticas para el cabello pueden aplicarse como spray (en aerosol), espuma (en aerosol), gel, spray en gel, crema, loción o cera. Los espráis para el cabello comprenden en tal caso, tanto espráis de aerosol como espráis de bomba sin gas propelente. Las espumas para el cabello comprenden tanto espumas en aerosol como espumas con bomba sin gas propelente. Los espráis para el cabello y las espumas para el cabello comprenden preferentemente de manera preponderante o exclusivamente componentes hidrosolubles o hidrodispersables. Si los compuestos empleados en los espráis para el cabello y en las espumas para el cabello de acuerdo con la invención son hidrodispersables, pueden aplicarse en forma de microdispersiones acuosas con diámetro de partículas usualmente de 1 a 350 nm, preferible de 1 a 250 nm. Los contenidos de sólidos de estos preparados se encuentran en tal caso en un rango de aproximadamente 0,5 a 20 % en peso. Estas microdispersiones por lo regular no necesitan de emulsionantes o surfactantes para su estabilización.

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

- 0,05 a 5 % en peso de por lo menos un copolímero A),

- 0 a 7 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso de por lo menos un polímero fijador de cabello B),

- 83 a 99,95 % en peso de por lo menos un soporte seleccionado entre agua y mezclas de agua y agua / alcohol que contienen hasta 20 % en peso de alcohol, respecto del peso de la mezcla de agua / alcohol, así como de propelentes,

- 0 a 5 % en peso, preferentemente 0,01 a 3 % en peso de por lo menos otro componente.

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

Por otros componentes se entienden aditivos usuales en los cosméticos, por ejemplo antiespumantes, compuestos con actividad interfacial, es decir tensioactivos, emulsionantes, formadores de espuma y solubilizantes. Los compuestos con actividad interfacial empleados pueden ser aniónicos, catiónicos, anfótero o neutrales. Otros componentes usuales pueden ser, además, por ejemplo, conservantes, perfumes, opacificantes, sustancias activas, filtros UV, sustancias para el cuidado, tales como pantenol, colágeno, vitaminas, hidrolizados de albúmina, ácidos alfa- y beta-hidroxicarboxílicos, estabilizantes, reguladores de pH, colorantes, reguladores de viscosidad, formadores de gel, sales, humectantes, agentes de reposición de grasa, formadores de complejos y otros aditivos usuales.

Además, a éstos pertenecen todos los polímeros conocidos en los cosméticos para peinado y acondicionamiento, los cuales pueden emplear en combinación con los polímeros de la invención, en caso de que deban ajustarse propiedades muy especiales.

Como polímeros convencionales para cosméticos para el cabello, son adecuados, por ejemplo, los polímeros catiónicos, aniónicos, neutrales, no ionogénicos y anfóteros previamente mencionados, a los cuales se hace aquí referencia.

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

Como emulsionantes pueden usarse todos los emulsionantes empleados usualmente en espumas para el cabello. Los emulsionantes adecuados pueden ser no iónicos, catiónicos o aniónicos o anfóteros.

5 Ejemplos de emulsionantes no iónicos (nomenclatura INCI) son laurethes, por ejemplo laureth-4; cetethes, por ejemplo ceteth-1, éteres de polietilenglicolcetilo; cetearthes, por ejemplo cetearth-25, glicéridos de poliglicol-ácido graso, lecitina hidroxilada, ésteres de lactilo de ácidos grasos, alquilpoliglicósidos.

Ejemplos de emulsionantes catiónicos son dihidrofosfato de cetildimetil-2-hidroxiethylamonio, cloruro de cetiltrimonio, bromuro de cetiltrimonio, sulfato de cocotrimoniometilo, quaternium-1 bis x (INCI).

10 Emulsionantes aniónicos pueden seleccionarse del grupo de los sulfatos de alquilo, sulfatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alcoilo, tauratos de acilo, isetonatos de acilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de éteres alquílicos, carboxilatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alfa-olefina, principalmente las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de éteres alquílicos, fosfatos de éteres alquílicos y carboxilatos de ésteres alquílicos pueden tener entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno, preferible 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

15 Una preparación adecuada para geles para peinar de acuerdo con la invención puede resumirse, por ejemplo, tal como sigue:

a) 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un copolímero A),

b) 0 a 5 % en peso de por lo menos un polímero B) fijador para el cabello, hidrosoluble o hidrodispersable, aceptable en cosméticos, distinto de A),

20 c) 80 a 99,85 % en peso de agua y/o alcohol,

d) 0 a 1 % en peso de un formador de gel diferente de A),

e) 0 a 20 % en peso de otros componentes.

25 Como formadores de gel adicionales pueden emplearse todos los formadores de gel usuales en los cosméticos. Entre estos se cuentan poli(ácido acrílico) fácilmente reticulado, por ejemplo Carbomer (INCI), derivados de celulosa, por ejemplo hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, celulosas catiónicamente modificadas, polisacáridos, por ejemplo goma xantano, triglicérido de caprilo / caprino, copolímeros de acrilato de sodio, polyquaternium-32 (y) Paraffinum Liquidum (INCI), copolímeros de acrilato de sodio (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimonio / acrilamida, Steareth-10 copolímeros de éteres alílicos acrilato, polyquaternium-37 (y) Paraffinum Liquidum (y) PPG-1 Trideceth-6, polyquaternium 37 (y) dicaprato-dicaprilato de propilenglicol (y) PPG-1 Trideceth-6, polyquaternium-7, polyquaternium-44. Homopolímeros de ácido acrílico reticulados adecuados como formadores de gel se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre Carbopol® de BF GOODRICH. También se prefieren polímeros de poliácido reticulados, modificados de modo hidrófugo, tales como Carbopol® Ultrez 21 de Noveon. Otros ejemplos de polímeros aniónicos adecuados como formadores de gel son copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y sus sales; sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliésteres, poliuretanos y poliureas, hidrosolubles o hidrodispersables. Polímeros particularmente adecuados son copolímeros de ácido (met)acrílico y poliéteracrilatos, en cuyo caso la cadena de poliéter está terminada con un residuo alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Entre estos se cuentan, por ejemplo, copolímeros de acrilato/Beheneth-25-metacrilato, los cuales se encuentran disponibles bajo la denominación Aculyne® de Rohm y Haas.

40 Los copolímeros A) de la invención pueden emplearse en preparaciones cosméticas para el cabello en calidad de agentes de acondicionadores.

Según otra modalidad preferida los productos de la invención son formulaciones de champús.

45 Tales formulaciones contienen por lo menos un copolímero así como usualmente tensioactivos aniónicos en calidad de tensioactivos de base y tensioactivos anfóteros y/o no iónicos como co-tensioactivos. Otras sustancias activas y/o adyuvantes adecuados se seleccionan en general entre lípidos, perfumes, colorantes, ácidos orgánicos, agentes conservantes y antioxidantes así como espesantes / formadores de gel, productos acondicionadores de la piel y humectantes.

Estas formulaciones contienen preferentemente 2 a 50 % en peso, preferible 5 a 40 % en peso, particularmente preferible 8 a 30 % en peso de tensioactivos, respecto del peso total de la formulación.

En las propiedades de champú también pueden usarse todos los tensioactivos aniónicos, neutrales, anfóteros o catiónicos, empleados usualmente en productos de higiene corporal.

5 Tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, sulfatos de alquilo, sulfatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alcoilo, tauratos de acilo, isetionatos de acilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de éteres alquílicos, carboxilatos de éteres alquílicos, sulfonatos de alfa-olefina, principalmente las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como de amonio y trietanolamina. Los sulfatos de éteres alquílicos, fosfatos de éteres alquílicos y carboxilatos de éteres alquílicos pueden tener entre 1 a 10 unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno, preferible 1 a 3 unidades de óxido de etileno en la molécula.

10 Entre estos se cuentan, por ejemplo, sulfato laurílico de sodio, sulfato laurílico de amonio, sulfato de éter laurílico de sodio, sulfato de éter laurílico de amonio, sarcosinato laurílico de sodio, succinato oleílico de sodio, sulfosuccinato laurílico de amonio, sulfonato dodecibencénico de sodio, sulfonato dodecibencénico de trietanolamina.

Tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, alquilbetainas, alquilamidopropilbetainas, alquilsulfobetainas, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos.

15 Por ejemplo, pueden emplearse cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocamidopropilbetaína o cocanfopropionato.

20 Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alquifenoles con 6 a 20 átomos de C en la cadena de alquilo, que puede ser lineal o ramificado, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alquileo es de cerca de 6 a 60 moles por un mol de alcohol. Además, son adecuados óxidos de alquilamino, mono- o dialquilalcanolamidas, ésteres de ácido graso de polietilenglicoles, amidas de ácido graso etoxilados, alquilpoliglicósidos o ésteres de éteres de sorbitán.

Además, los champuses pueden contener tensioactivos catiónicos usuales como, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio.

25 Además, las formulaciones de champú pueden contener espesantes como, por ejemplo, cloruro de sodio, PEG-55, oleato de propilenglicol, PEG-120-dioleato de metilglucosa y otros, así como agentes conservantes, otras sustancias activas y adyuvantes y agua.

30 En las formulaciones de champú, para lograr determinados efectos pueden emplearse agentes de acondicionamiento usuales en combinación con los copolímeros A). Entre estos se cuentan, por ejemplo, los polímeros catiónicos previamente mencionados con la denominación polyquaternium según INCI, principalmente copolímeros de vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), copolímeros de N-vinilpirrolidona / metacrilato de dimetilaminoetilo, cuaternizados con sulfato de dietilo (Luviquat® PQ 11), copolímeros de N-vinilcaprolactama / N-vinilpirrolidona / sales de N-vinilimidazolio (Luviquat® Hold); derivados catiónicos de celulosa (polyquaternium-4 y -10), copolímeros de acrilamida (polyquaternium-7). También pueden usarse hidrolizados de albúmina, así como sustancias acondicionadoras a base de compuestos de silicona, por ejemplo polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, poliétersiloxanos o resinas de silicona. Otros compuestos de silicona adecuados son copolios de dimeticona (CTFA) y compuestos de silicona aminofuncionales como amodimeticona (CTFA). Además, pueden usarse derivados catiónicos de guar como cloruro de guarhidroxipropiltrimonio (INCI).

40 Los copolímeros usados de acuerdo con la invención son adecuados preferentemente para champús que no contienen, o contienen en bajos contenidos, sales inorgánicas, especialmente cloruros de metal alcalino y alcalinotérreo, como NaCl. Ventajosamente, son adecuados de esta manera para al preparación de champús suaves y champús para bebé.

45 Otro objeto de la invención es un proceso para el tratamiento cosmético del cabello en el que se proporciona un producto cosmético del cabello, tal como se ha definido previamente y, opcionalmente con ayuda de las manos, de peines, cepillos, etc. y/o de agua así como opcionalmente bajo la acción subsiguiente de aire caliente se aplica sobre el cabello a tratar. En una modalidad especial de este proceso, después de la aplicación y de opcionalmente un tiempo de acción, el cabello se somete a una operación de lavado (por ejemplo, en el caso de productos en forma de champú). En una segunda modalidad, los productos permanecen en el cabello después de la aplicación tanto tiempo como perdure el efecto cosmético capilar asociado con los mismos y solo entonces se retiran mediante lavado.

50 La invención se ilustra con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplo no limitantes.

Procedimiento general de preparación A1 (copolímeros aniónicos anfóuticos):

**Ejemplo 23:** Copolímero de VP/MAS/VI/MMA/C<sub>16-18</sub>-PEG-MA/EGDMA

Carga inicial: 412 g de acetato de butilo

Alimentación 1: 58,5 g de vinilpirrolidona

9,0 g de vinilimidazol

5 66,0 g de ácido metacrílico

15,0 g de Plex-6877 O® (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-PEG-MA al 25% en metacrilato de metilo)

1,5 g dimetacrilato de etilenglicol

Alimentación 2: 38,2 g de acetato de butilo

0,15 g de peroctoato de ter.-butilo

10 Alimentación 3: 95,6 g de acetato de butilo

0,39 g de peroctoato de ter.-butilo

Alimentación 4: 15 g de Cloruro de metilo (cerca de 1,5 veces el peso del vinilimidazol)

Alimentación 5: 23 g de trietanolamina (cerca de 20 % respecto de ácido metacrílico)

15 En un aparato provisto con medios de agitación, con condensador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación se adicionaron a 85 hasta 88 °C la alimentación 1 y la alimentación 2 en dos horas. Después siguió revolviéndose la mezcla de reacción a cerca de 88 °C por 2 h más. A continuación se dosificó la alimentación 3 en 30 minutos y se polimerizó posteriormente por 3 horas a 90 °C. El producto precipitado como un polvo blanco se cuaternizó con cloruro de metilo (alimentación 4) a una temperatura entre 70 y 100 °C. Después de enfriar a cerca de 40 °C, se neutralizó parcialmente el producto con trietanolamina (alimentación 5) en 1 h a 40 °C.

20 El polvo se filtró usando succión a través de un embudo Büchner, se lavó al menos dos veces con acetona y se secó al vacío a 40 °C.

Para preparar los polímeros 26 a 40 se introdujo Belsil® DMC 6031, Wacker, en la carga inicial.

De manera análoga se prepararon los polímeros 2, 5, 7, 9, 13 a 17, 20, 24, 25, 26, 31, 32, 34, 35, 36, 38, 39 y 40 indicados en la tabla I.

25 Los polímeros 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 27 a 30 y 33 se prepararon de modo análogo al procedimiento de preparación A, excepto que se omitió la neutralización parcial con trietanolamina.

Los polímeros 1, 18, 19, 21, 22 y 37 se prepararon de modo análogo al procedimiento de preparación A1, excepto que se omitió la cuaternización con cloruro de metilo.

Tabla I: Polímeros por precipitación de VP/MAS/VI/MMA/C<sub>18</sub>-C<sub>18</sub>-PEGMA/EGDMA

Ejemplo No.	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEM A [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C16-18-PEG-MA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	Belsi® 6031 (**)	Cuaternización con CH3-Cl	Neutralización con TEA, NG %
1	40	--	54	5	--	--	--	--	--	1,0	--	--	20
2	43,7	--	45	10	--	--	--	--	--	1,3	--	≥ 70%	20
3	63,7	--	30	5	--	--	--	--	--	1,3	--	≥ 70%	--
4	73,7	--	20	5	--	--	--	--	--	1,3	--	≥ 70%	--
5	33,6	10	45	10	--	--	--	--	--	1,4	--	≥ 70%*	20
6	23,6	10	50	15	--	--	--	--	--	1,4	--	≥ 70%	--
7	43,8	10	35	10	--	--	--	--	--	1,2	--	≥ 70%*	20
8	53,8	10	27	8	--	--	--	--	--	1,2	--	≥ 70%	--
9	43,7	--	45	10	--	--	--	--	--	1,3	--	≥ 70%*	20
10	33,6	--	50	15	--	--	--	--	--	1,4	--	≥ 70%	--
11	18,5	--	60	20	--	--	--	--	--	1,5	--	≥ 70%	--
12	30	--	58,8	10	--	--	--	--	--	1,2	--	≥ 70%	--
13	30	--	56	10	--	2,8	--	--	--	1,2	--	≥ 70%*	20
14	44	--	43	10	--	2	--	--	--	1,0	--	≥ 70%*	20
15	40	--	43	13	--	3	--	--	--	1,0	--	≥ 70%*	20
16	38,7	--	45	10	--	--	5	--	--	1,3	--	≥ 70%*	20
17	33,7	--	45	10	--	--	10	--	--	1,3	--	≥ 70%*	20
18	39	--	51,8	3	--	--	5	--	--	1,2	--	--	20
19	39	--	45	5	--	--	10	--	--	1,0	--	--	20
20	28	--	45	10	--	--	15,7	--	--	1,3	--	≥ 70%*	20
21	35	--	54	5	--	--	3,75	1,25	--	1,0	--	--	20
22	40	--	51	3	--	--	3,75	1,25	--	1,0	--	--	20
23	39	--	44	6	--	--	7,5	2,5	--	1,0	--	≥ 70%*	20
24	39	--	46	10	--	--	--	--	4	1,0	--	≥ 70%*	20
25	40	--	42	14	--	--	--	--	3	1,0	--	≥ 70%*	20
26	43,7	--	45	10	--	--	--	--	--	1,3	1	≥ 70%*	20
27	33,6	--	50	15	--	--	--	--	--	1,4	0,5	≥ 70%	--
28	18,5	--	60	20	--	--	--	--	--	1,5	2	≥ 70%	--
29	30	--	58,8	10	--	--	--	--	--	1,2	1	≥ 70%	--
30	23,6	10	50	15	--	--	--	--	--	1,4	1	≥ 70%	--
31	33,6	10	45	10	--	--	--	--	--	1,4	1	≥ 70%*	20
32	40,8	10	40	8	--	--	--	--	--	1,2	0,5	≥ 70%*	20
33	50,8	10	30	8	--	--	--	--	--	1,2	0,5	≥ 70%	--
34	40	--	43	13	--	3	--	--	--	1,0	0,5	≥ 70%*	20
35	38,7	--	45	10	--	--	5	--	--	1,3	0,5	≥ 70%*	20
36	33,7	--	45	10	--	--	10	--	--	1,3	1	≥ 70%*	20
37	39	--	50	4,7	--	--	5	--	--	1,3	0,5	--	20
38	33	--	50	5,7	--	--	10	--	--	1,3	0,5	≥ 70%*	20
39	39	--	44	6	--	--	7,5	2,5	--	1,0	0,5	≥ 70%*	20

(continuación)

Ejemplo No.	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEM A [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA# [% en peso]	C16-18-PEG-MMA# [% en peso]	ODVE [% en peso]	EGDMA [% en peso]	Belsil® 6031 (**)	Cuaternización con CH3-Cl	Neutralización con TEA, NG %
40	--	42	14	--	--	--	--	3	1,0	0,5	≥ 70% *	20	

VP = N-Vinilpirrolidona  
 VCap = N-Vinilcaprolactama  
 MAS = Ácido metacrílico  
 VI = N-Vinilimidazol  
 DMAEMA = metacrilato de N,N-dimetilaminoetil  
 SMA = metacrilato de estearilo  
 MMA = metacrilato de metilo  
 C16-C18-PEG-MA = metacrilato de polietilenglicol terminado con una mezcla de alcohol graso de C16-C18  
 ODVE éter vinílico de octadecilo  
 EGDMA dimetacrilato de etilenglicol  
 TEA / NG% Trietanolamina / grado de neutralización  
 \*): el producto se neutraliza parcialmente con trietanolamina después de la cuaternización.  
 # MMA y C16-18-PEGMA pueden emplearse conjuntamente, por ejemplo en forma del producto comercial Plex-6877 O®, Degussa, Alemania.  
 \*\*) Belsil® 6031 = dimetilsioxano etoxilado / propoxilado, Wacker, Alemania, indicado en %, respecto de todos los monómeros

Procedimiento de preparación general A2 (copolímeros catiónicos anfófilos):

**Ejemplo 61:** Copolímero de VP/MAS/VI/MMA/C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>- PEG-MA/ PETAE

Carga inicial: 412 g de acetato de butilo

Alimentación 1: 37,5g de vinilpirrolidona

5 6 g de ácido metacrílico

75,75 g de vinilimidazol

30,0 g de Plex® 6877-O (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-PEG-MA al 25 % en acrilato de metilo)

0,75 g de éter trialílico de pentaeritrol

Alimentación 2: 38,2 g de acetato de butilo

10 0,15 g de peroctoato de ter.-butilo

Alimentación 3: 95,6 g de acetato de butilo

0,39 g de peroctoato de ter.-butilo

Alimentación 4: 100 g de cloruro de metilo

15 En un aparato presurizado con dispositivo de agitación, condensador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación separados se adicionaron a 85 hasta 88 °C la alimentación 1 y la alimentación 2 en dos horas. La mezcla de reacción se revolvió a cerca de 88 °C por 2 h más. Después se dosificó la alimentación 3 en 30 minutos y se polimerizó posteriormente por 3 horas a 90 °C. el producto precipitado como polvo blanco se cuaternizó con cloruro de metilo (alimentación 4) en aproximadamente 1 h a cerca de 90 °C. El polvo se separó usando succión a través de un filtro de Büchner, se lavó dos veces con acetona y se secó a 40 °C al vacío.

20 De acuerdo con este procedimiento se prepararon los polímeros 41 a 60 y 62 a 93 de la siguiente Tabla II. En los ejemplos Nos. 74 a 93 se introdujo Belsil® DMC 6031 a la carga inicial.

Tabla II: Polímeros por precipitación de VIMASMP

Ejemplo No.	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA [% en peso]	C16-C18PEG-MA [% en peso]	ODVE [% en peso]	PETAE [% en peso]	Belsil® DMC 6031 [% en peso]	Cuaternización con CH3-CI
41	29,5	--	2	68	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
42	79,5	--	4	16	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
43	71	--	3,5	25	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
44	66,5	--	3	30	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
45	56,5	--	3	40	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
46	46,5	--	3	50	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
47	60	11,5	3	25	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
48	56	15	3,5	25	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 80%
49	56,5	10	3	30	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
50	46	20	3,5	26	--	--	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
51	27	--	3	67	--	2,5	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
52	70	--	3	25	--	1,5	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
53	59	--	4	30	--	1,5	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
54	58	--	4	35	--	2,5	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
55	79,6	--	3	10	--	--	7	--	--	0,4	--	≥ 80%
56	25	--	3	62	--	--	9,5	--	--	0,5	--	≥ 70%
57	38	--	3,5	43	--	--	15	--	--	0,5	--	≥ 70%
58	61,5	--	4	25	--	--	10	--	--	0,5	--	≥ 70%
59	46	--	3,5	30	--	--	20	--	--	0,5	--	≥ 70%
60	25	--	3	61,5	--	--	7,5	2,5	--	0,5	--	≥ 70%
61	25	--	4	50,5	--	--	15	5	--	0,5	--	≥ 70%
62	46,7	--	4	34	--	--	7,5	2,5	--	0,3	--	≥ 70%
63	56,5	--	4	29	--	--	7,5	2,5	--	0,5	--	≥ 70%
64	61,5	--	3	25	--	--	7,5	2,5	--	0,5	--	≥ 70%
65	66,5	--	3	25	--	--	3,75	1,25	--	0,5	--	≥ 70%
66	72	--	3,5	20	--	--	3	1	--	0,5	--	≥ 80%
67	79,6	--	3	12	--	--	3,75	1,25	--	0,5	--	≥ 80%
68	74,5	--	4	16	--	--	3,75	1,25	--	0,5	--	≥ 70%
69	55	10	3	30	--	--	--	--	1,5	0,5	--	≥ 70%
70	68	--	4	26	--	--	--	--	1,5	0,5	--	≥ 70%
71 a)	65	--	4	16	10	4,5	--	--	--	0,5	--	≥ 70%
72 a)	65	--	5	10	10	--	9,5	--	--	0,5	--	≥ 70%
73 a)	64,5	--	5	20	5	--	3,75	1,25	--	0,5	--	≥ 70%
74	71	--	3,5	25	--	--	--	--	--	0,5	0,5	≥ 70%
75	66,5	--	3	30	--	--	--	--	--	0,5	1	≥ 70%
76	56,5	--	3	40	--	--	--	--	--	0,5	2	≥ 70%
77	60	11,5	3	25	--	--	--	--	--	0,5	0,5	≥ 70%
78	56	15	3,5	25	--	--	--	--	--	0,5	0,5	≥ 80%

(continuación)

Ejemplo No.	VP [% en peso]	VCap [% en peso]	MAS [% en peso]	VI [% en peso]	DMAEMA [% en peso]	SMA [% en peso]	MMA [% en peso]	C16-C18PEG-MA [% en peso]	ODVE [% en peso]	PETAE [% en peso]	Belsil® DMC 6031 [% en peso]	Cuaternización con CH3-Cl
79	56,5	10	3	30	--	--	--	--	--	0,5	1	≥ 70%
80	46	20	3,5	26	--	--	--	--	--	0,5	1	≥ 70%
81	70	--	3	25	--	1,5	--	--	--	0,5	0,5	≥ 70%
82	59	--	4	30	--	1,5	--	--	--	0,5	0,5	≥ 70%
83	58	--	4	35	--	2,5	--	--	--	0,5	0,5	≥ 70%
84	61,5	--	4	25	--	--	10	--	--	0,5	1	≥ 70%
85	46	--	3,5	30	--	--	20	--	--	0,5	1	≥ 70%
86	46,7	--	4	34	--	--	7,5	2,5	--	0,3	1	≥ 70%
87	56,5	--	4	29	--	--	7,5	2,5	--	0,5	1	≥ 70%
88	66,5	--	3	25	--	--	3,75	1,25	--	0,5	1	≥ 70%
89	72	--	3,5	20	--	--	3	1	--	0,5	0,5	≥ 80%
90	55	10	3	30	--	--	--	--	1,5	0,5	2	≥ 70%
91	68	--	4	26	--	--	--	--	1,5	0,5	1	≥ 70%
92 a)	65	--	5	10	10	--	9,5	--	--	0,5	1	≥ 70%
93 a)	64,5	--	5	20	5	--	3,75	1,25	--	0,5	1	≥ 70%

a) no de acuerdo con la invención  
 VP = N-vinilpirrolidona  
 VCap = N-vinilcaprolactama  
 MAS = ácido metacrílico  
 VI = N-vinilimidazol  
 a) = no de acuerdo con la invención  
 DMAEMA = metacrilato de N,N-dimetilaminoetil  
 SMA = metacrilato de estearilo  
 MMA = metacrilato de metilo  
 C16-C18-PEG-MA = metacrilato de polietilenglicol terminado con una mezcla de alcoholes grasos de C16-C18  
 ODVE éter vinílico de octadecilo  
 PETAE éter trialílico de pentaeritrol  
 MMA y C16-C18-PEG-MA también pueden emplearse conjuntamente, por ejemplo en forma del producto comercial Plex® 6877-O, Degussa, Alemania.  
 Belsil® DMC 6031: dimetilsiloxano etoxilado / propoxilado, Wacker, Alemania.

**Ejemplo 114 (Variante B):** Polimerización de VI/MAS/VP/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado usando dos iniciadores de radicales con diferente temperatura de descomposición

- Carga inicial: 613 g de acetato de butilo  
 2 g de Belsil® DMC 6031  
 5 1 g de Trigonox® 101 (2,5-dimetil-2,5-di(ter.-butilperoxi)hexano)
- Alimentación 1: 94 g de vinilpirrolidona  
 102 g de vinilimidazol  
 6,95 g de ácido metacrílico  
 1,2 g de éter trialílico de pentaeritritol
- 10 Alimentación 2: 35 g de acetato de n-butilo  
 0,2 g de peroctoato de ter.-butilo
- Alimentación 3: 175 g de acetato de n-butilo  
 1,0 g peroctoato de ter.-butilo
- Alimentación 4: 175 g de acetato de n-butilo  
 15 1,0 g peroctoato de ter.-butilo

En un aparato equipado con agitador, contador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación, se calentó la carga inicial bajo una atmósfera de nitrógeno a 90°C. las alimentaciones 1 y 2 se adicionaron en el transcurso de 3 h y se revolvió a 90 °C por otros 1,5 h. La alimentación 3 se adicionó a 100 °C en 1h, la mezcla de reacción se revolvió por 1 h a esta temperatura. A continuación se adicionó la alimentación 4 a 100 °C en el transcurso de 1 h y luego se revolvió una vez más por 2 h a 100 °C. La temperatura se elevó a 125 °C y siguió revolviéndose a esta temperatura por 2 h más. La suspensión blanca obtenida se cuaternizó a continuación con 50 g de cloruro de metilo. El producto se filtró, se lavó con acetona y se secó al vacío a 70 °C.

De manera análoga se prepararon todos los productos de la variante B según la Tabla III.

**Ejemplo 96 (Variante C):** Polimerización de AS/DMAPMAM/SMA/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado usando dos iniciadores de radicales con diferente temperatura de descomposición.

- Carga inicial: 800 g de acetato de etilo  
 1,6 g de Belsil® DMC 6031  
 1 g de peroctoato de ter.-butilo
- Alimentación 1: 164 g de ácido acrílico
- 30 Alimentación 2: 7,8 g de DMAPMAM  
 1,3 g de éter trialílico de pentaeritritol  
 3,5 g de metacrilato de estearilo
- Alimentación 3: 80 g de acetato de etilo  
 0,4 g de peróxido de lauroilo
- 35 Alimentación 4: 200 g de acetato de etilo

0,4 g de peróxido de lauroilo

5 En un aparato equipado con agitador, contador de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación, se calentó la carga inicial bajo atmósfera de nitrógeno y revolviendo a 75 °C. Las alimentaciones 1, 2 y 3 se adicionaron en el transcurso de 3 h y se revolviéron a 75 °C por 2 h más. La alimentación 4 se adicionó en 1 h a 80 °C y luego siguió revolviéndose por 1 h más. La temperatura se elevó a 100 °C y a esta temperatura siguió revolviéndose por 3 h más. La suspensión blanca obtenida se cuaternizó a continuación con 40 g de cloruro de metilo. El producto se filtró, se lavó con acetona y se secó a 70 °C al vacío.

De manera análoga se prepararon todos los productos de la variante C según la tabla III.

10 **Ejemplo 94 (Variante D):** Polimerización de AS/DMAPMAM/SMA/PETAE en presencia de un dimetilsiloxano etoxilado usando dos iniciadores de radicales con diferente temperatura de descomposición

Carga inicial: 670 g de acetato de etilo / ciclohexano (65:35)

2 g de Belsil® DMC 6031

50 g de alimentación 1

14 g de alimentación 2

15 1,5 g de éter trialílico de pentaeritritol

1,5 g de peroctoato de ter.-butilo

Alimentación 1: 142,5g de ácido acrílico

3 g de metacrilato de estearilo

3 g de dimetilaminopropilmetacrilamida

20 100 g de acetato de etilo / ciclohexano (65:35)

4,3 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro

Alimentación 2: 70 g de acetato de etilo / ciclohexano (65:35)

0,35 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)

Alimentación 3: 70 g de acetato de etilo / ciclohexano (65:35)

25 1,0 g de Trigonox® EHP-C75 (al 75%)

30 En un aparato equipado con agitador, contador de reflujo, termómetro interno y tres dispositivo de alimentación se calentó a 50 °C la carga inicial bajo atmósfera de nitrógeno y revolviendo. La alimentación 1 se adicionó en el transcurso de 1,5 h y la alimentación 2 en el transcurso de 2 h y la mezcla siguió revolviéndose a 60 °C por 2 h más. La alimentación 3 se adicionó en 1 h a 60 °C y luego se revolvió por 2 h más a 70 °C. La temperatura se elevó a 100 °C y siguió revolviéndose a la temperatura por 3 h más. La suspensión blanca obtenida se filtró, se lavó con acetona y se secó a 70 °C al vacío.

De manera análoga se obtuvieron todos los productos de la variante D según la tabla III.

Tabla III:

Ejemplo	(EO)-Silicona #	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMPMAM#	SMA#	EGDMA#	PETA#	Variante de preparación
94 a)	1			95		2,0	2,0		1,0	D
95 a)	1			92		2,0	5,0		1,0	D
96 a)	1			92		5,0	2,0		1,0	C
97 a)	1		90			8,5		1,5		B
98 a)	1		90			5,0	3,5	1,5		B
99 a)	1	23,8	70			5,0		1,2		B
100 a)	1	45,8	50			3,0		1,2		B
101 a)	1	45,8		50		3,0			1,2	D
102 a)	1	45,0		48		3,0	2,8		1,2	D
103 a)				95		2,0	2,0		1,0	D
104 a)				92		2,0	5,0		1,0	D
105 a)				92		5,0	2,0		1,0	C
106 a)			90			8,5		1,5		B
107 a)			90			5,0	3,5	1,5		B
108 a)		23,8	70			5,0		1,2		B
109 a)		45,8	50			3,0		1,2		B
110 a)		45,8		50		3,0			1,2	D
111 a)		45,0		48		3,0	2,8		1,2	D
112	1	70,0	3,4		26				0,6	B*
113	1	60,0	3,4		36				0,6	B
114	1	46,0	3,4		50				0,6	B
115	1	16,0	3,4		80				0,6	B
116	1		3,4		95				0,6	B
117	1		3,0		94				0,5	B
118		70,0	3,4		26				0,6	B*
119		60,0	3,4		36				0,6	B
120		46,0	3,4		50				0,6	B
121		16,0	3,43		80				0,6	B
122			3,4		95				0,6	B

(continuación)

Ejemplo	(EO)-Silicona #	VP#	MAS#	AS#	VI#	DMPMAM#	SMA#	EGDMA#	PETA#	Variante de preparación
123			3,0		94				0,5	B
<p>a) no de acuerdo con la invención</p> <p># Las indicaciones de cantidad están en % en peso respecto de los compuestos insaturados empleados para la polimerización; las partes en peso del compuesto que contiene Si se indican por separado</p> <p>(EO)-Silicon Belsil® 6031, dimetilsiloxano etoxilado</p> <p>VP vinilpirrolidona</p> <p>MAS ácido metacrílico</p> <p>AS ácido acrílico</p> <p>VI vinilimidazol</p> <p>DMPMAM dimetilaminopropilmetacrilamida</p> <p>SMA metacrilato de estearilo</p> <p>EGDMA dimetacrilato de etilenglicol</p> <p>PETA# éter trialílico de pentaeritritol</p> <p>EMA metacrilato de etilo</p> <p>n-BA acrilato de n-butilo</p> <p>PLEX-O Plex® 6877-0 = metacrilato de un alcohol graso de C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> alcoxilado con 25 moles de óxido de etileno como solución al 25% en metacrilato de metilo</p> <p>* cuaternizado hasta un 70 % con CH<sub>3</sub>Cl</p>										

**II. Ejemplos de aplicación industrial**

**Ejemplos de aplicación industrial 1 - 58:**

Geles para el cabello con un fijador para el cabello no ionogénico:

		CTFA	%	en peso
5	Fase 1:			
	Polímero (aniónico anfolítico) del ejemplo No. 1/ 2/ 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/ 12/ 13/ 14/ 15/ 16/ 17/ 18/ 19/ 20/ 21/ 22/ 23/ 24/ 25/ 26/ 27/ 28/ 29/ 30/ 31/ 32/ 33/ 34/ 35/ 36/ 37/ 38/ 39/ 40/ 94/ 95/ 96/ 97/ 98/ 99/ 100/ 101/ 102/ 103/ 104/ 105/ 106/ 107/ 108/ 109/ 110/ 111			2,0
10	Luviskol® K90	Polivinilpirrolidona		1,5
	Agua, destil.			46,5
	Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, Perfume, etc.			
	Ajustar con trietanolamina (solución al 50%) a pH entre 6,7 y 7,2			
	Fase 2:			
15	Agua, destil.			ad 100
	Preparación:			
20	Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 3 horas se generó una dispersión lechosa. Se adicionó trietanolamina revolviendo. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel (casi) homogéneo, altamente viscoso. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente 1 hora más. En tal caso se generó un gel transparente, estable.			
	De igual manera se preparó un gel estándar (Gel de comparación GC) con Carbopol® 940 y Luviskol® K90, en cuyo caso la fase 1 en lugar de 2,0 % en peso del polímero del ejemplo No. 1 y 1,5 % en peso de Luviskol K90, contenía 0,5 % en peso de Carbopol® 940 y 3 % en peso de Luviskol® K90.			
25	Geles para el cabello de los ejemplos de aplicación 5, 16, 30 o 35, que contenían el polímero de los ejemplos Nos. 5, 16, 30 35, respectivamente, en una cantidad de 2,0 % en peso, así como Luviskol® K90 respectivamente en una cantidad de 1,5 % en peso, se investigaron en sus propiedades de aplicación industrial (transparencia, pegajosidad, capacidad de peinado mojado y fijado). Como comparación sirvió el gel de comparación previamente descrito GC. El contenido de polímero, tanto en el gel de la invención como también en el gel de comparación fue de esta manera			
30	de 3,5 %.			
	La siguiente escala de evaluación sirvió de base para el ensayo:			
	Transparencia	Pegajosidad	Capacidad de peinado mojado	Fijado
	Nota 1 transparente	no pegajoso	muy bien	muy bien
	Nota 2 ligeramente opaco	ligeramente pegajoso	bien	bien
35	Nota 3 opaco	pegajoso	mediocre	todavía bien

	Transparencia	Pegajosidad	Capacidad de peinado en mojado	Fijado
Gel de comparación, GC	1-2	2-3	2-3	1-2
Gel con polímero del ejemplo No. 5	1	2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 16	1	1-2	2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 30	1	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 35	1-2	1-2	2	1

**Ejemplos de aplicación industrial 59 - 123:**

Geles para el cabello con un fijador para el cabello no ionogénico:

- | 5   | CTFA                 | % en peso  |
|---|----------------------|--|
| Fase 1:   |                      |  |
|   |                      | Polímero (catiónico anfótero) del ejemplo No. 41 / 42/ 43/ 44/ 45/ 46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91/ 92/ 93/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118/ 119/ 120/ 121/ 123   |
|   |                      | 2,0  |
|   |                      | Luviskol® K90  |
|   | Polivinilpirrolidona | 1,5  |
|   |                      | Agua, destil.  |
|   |                      | 46,5   |
| Fase 2:   |                      |  |
| 15  |                      | Agua destil.   |
|   |                      | ad 100,0   |
| Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, perfume, etc. |                      |  |
| Preparación:  |                      |  |
| 20  |                      | Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel sólido (casi) homogéneo. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente por 1 hora más. En tal caso se generó un gel transparente, estable.  |
|   |                      | De igual manera se preparó un gel estándar (gel de comparación GC) con Carbopol® 940 y Luviskol® K90, en cuyo caso la fase 1 en lugar de 2,0 % en peso del polímero del ejemplo No. 1 y 1,5 % en peso de Luviskol® K90 contenía 0,5 % en peso de Carbopol® 940 y 3 % en peso de Luviskol® K90.   |
| 25  |                      | Geles para el cabello de los ejemplos de aplicación 50, 51, 58, 80, 81 o 86, que contenían el polímero de los ejemplos Nos. 50, 51, 58, 80, 81 o 86 respectivamente en una cantidad de 2,0 % en peso, así como Luviskol® K90 respectivamente en una cantidad 1,5 % en peso, fueron investigados en sus propiedades de aplicación industrial (transparencia, pegajosidad, capacidad de peinado mojado y fijado). Como comparación sirvió el previamente descrito gel de comparación GC. El contenido de polímero tanto en el gel de la invención como también en el gel de comparación fue de esta manera de 3,5 %. |
| 30  |                      | La escala de evaluación de arriba sirvió de base para el ensayo  |

Resultados del ensayo:

	Transparencia	Pegajosidad	Capacidad de peinado en mojado	Fijado
Gel de comparación, GC	1-2	2-3	2-3	1-2
Gel con polímero del ejemplo No. 50	1	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 51	1-2	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 58	1	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 80	1	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 81	1	1-2	1-2	1
Gel con polímero del ejemplo No. 86	1	1-2	1-2	1-2

**Ejemplos de aplicación industrial 124-181:**

Geles para el cabello con un fijador no ionogénico para el cabello:

	CTFA	% en peso
5		
Fase 1:		
		1,8
10		
	polivinilpirrolidona	1,0
		46,8
Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, perfume, etc.		
Ajustar con trietanolamina (solución al 50%) a pH entre 6,7 y 7,2		
15		
		ad 100
Preparación:		
20		
Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 3 horas se generó una dispersión lechosa. Se adicionó trietanolamina revolviendo. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel (casi) homogéneo, altamente viscoso. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió 1 hora más a temperatura ambiente. En tal caso se generó un gel transparente, estable.		
25		
Geles para el cabello de los ejemplos de aplicación 128, 139, 153 o 158, que contenían el polímero de los ejemplos No. 5, 16, 30 o 35 respectivamente en una cantidad de 1,8 % en peso, así como Luviskol® K90 respectivamente en una cantidad de 1,0 % en peso, fueron investigados en sus propiedades de aplicación industrial. Como gel de comparación sirvió el previamente descrito. El contenido de polímero de los geles de la invención fue de esta manera de solo 2,8 %, el del gel de comparación fue de 3,5 %. La escala de evaluación de arriba sirvió de base para el ensayo:		







## ES 2 405 615 T3

lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente 1 hora más. En tal caso se generó un gel estable, casi transparente a transparente.

### Ejemplos de aplicación industrial 428 - 492:

Geles para el cabello con un polímero catiónico para el cabello

5		CTFA	% en peso
	Fase 1:		
	Polímero (catiónico anfótero) del ejemplo No. 41/ 42/ 43/ 44/ 45/ 46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91/ 92/ 53/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118/ 119/ 120/ 121/ 122/ 123		2,2
10	Luviskol® K90	polivinilpirrolidona	0,8
	Luviset® Clear (BASF)	poli(VP/metacrilamida/VI)	0,5
	Agua, destil.		46,5
15	Fase 2:		
	Agua destil.		ad 100,0
	Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, perfume, etc.		
	Preparación:		
20	Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel (casi) homogéneo, sólido. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente 1 hora más. En tal caso se generó un gel estable, casi transparente a transparente.		

### Ejemplos de aplicación industrial 493 - 550:

Geles fijadores para el cabello flexibles

25		CTFA	% en peso
	Fase 1:		
	Polímero (aniónico anfótero) del ejemplo No. 1/ 2/ 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/ 12/ 13/ 14/ 15/ 16/ 17/ 18/ 19/ 20/ 21/ 22/ 23/ 24/ 25/ 26/ 27/ 28/ 29/ 30/ 31/ 32/ 33/ 34/ 35/ 36/ 37/ 38/ 39/ 40/ 94/ 95/ 96/97/ 98/ 99/ 100/ 101/ 102/ 103/ 104/ 105/ 106/ 107/ 108/ 109/ 110/ 111		2,0
30	Luviskol® K90	polivinilpirrolidona	1,0
	D-Pantenol, USP	pantenol	0,2
	Glicerina		0,1
	Agua, destil.		46,7
35	Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, perfume, etc.		
	Ajustar con trietanolamina (solución al 50%) a pH entre 6,7 - 7,2		

## ES 2 405 615 T3

Fase 2:

Agua, destil.

ad 100

Preparación:

- 5 Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 3 horas se generó una dispersión lechosa. Se adicionó trietanolamina revolviendo. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel (casi) homogéneo, altamente viscoso. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente 1 hora más. En tal caso se generó un gel estable, casi transparente a transparente.

### Ejemplos de aplicación industrial 551 - 615:

- 10 Geles fijadores, flexibles, para el cabello

CTFA

% en peso

Fase 1:

- 15 Polímero (catiónico anfófilo) del ejemplo No. 41/ 42/ 43/ 44/ 45/ 46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91/ 92/ 53/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118 /119/ 120/ 121/ 122/ 123 2,0

Luviskol® K90

polivinilpirrolidona

1,0

D-Pantenol, USP

pantenol

0,2

- 20 Glicerina

0,1

Agua, destil.

46,7

Fase 2:

Agua, destil. ad

100,0

Otros aditivos: conservante, por ejemplo Euxil® K100, perfume, etc.

- 25 Preparación:

Se pesó la fase 1 y se homogeneizó revolviendo a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C. Después de aproximadamente 2 horas se formó un gel (casi) homogéneo, sólido. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. El gel se revolvió a temperatura ambiente por 1 h más. En tal caso se generó un gel estable, casi transparente a transparente.

- 30 **Ejemplos de aplicación industrial 616 - 673:**

Fijadores en forma de espuma

CTFA

% en peso

Fase 1:

- 35 Polímero (aniónico anfófilo) del ejemplo No. 1/ 2/ 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/ 12/ 13/ 14/ 15/ 16/ 17/ 18/ 19/ 20/ 21/ 22/ 23/ 24/ 25/ 26/ 27/ 28/ 29/ 30/ 31/ 32/ 33/ 34/ 35/ 36/ 37/ 38/ 39/ 40/ 94/ 95/ 96/ 97/ 98/ 99/ 100/ 101/ 102/ 103/ 104/ 105/ 106/ 107/ 108/ 109/ 110/ 111 0,5

## ES 2 405 615 T3

	Agua		28,0
	Ajustar con trietanolamina (al 50%) a pH 6,8		
	Fase 2:		
	Luviset® Clear		1,2
5	Agua		60,0
	Cremofor® A 25	Cetareth 25/ BASF	0,2
	Comperlan® KD	Coamide DEA/Henkel	0,1
	Otros aditivos: perfume, conservante, etc.		
	Éter dimetílico		10,0
10	Preparación:		
	Fase 1: introducir el polímero al agua revolviendo. El polímero se neutralizó revolviendo con trietanolamina y se disolvió. La fase 2 se revolvió con la fase 1 lentamente. Envasar y adicionar gas propelente.		
	<b>Ejemplos de aplicación industrial 674 - 738:</b>		
	Fijadores en forma de espuma		
15		CTFA	% en peso
	Fase 1:		
	Polímero (catiónico anfótero) del ejemplo No. 41/ 42/ 43/ 44/ 45/ 46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91/ 92/ 53/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118/ 119/ 120/ 121/ 122/ 123		0,5
20	Agua		28,0
	Fase 2:		
	Luviquat® Supreme (BASF)	P(VP/MAM/VI/QVI)	1,2
25	Agua		60,0
	Cremofor® A 25	Cetareth 25 (BASF)	0,2
	Comperlan® KD	Coamide DEA (Henkel)	0,1
	Otros aditivos: perfume, conservante, etc.		
	Éter dimetílico		10,0
30	Preparación:		
	Fase 1: Introducir el polímero al agua revolviendo. Después se neutralizó revolviendo con trietanolamina y se disolvió. A continuación se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. Se envasó el fijador en forma de espuma y se adicionó gas propelente.		

## ES 2 405 615 T3

### Ejemplos de aplicación industrial 739 - 796:

Fijadores en forma de espuma

		CTFA	% en peso
	Fase 1:		
5	Polímero (aniónico anfótero) del ejemplo No. 1/ 2/ 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/ 12/ 13/ 14/ 15/ 16/ 17/ 18/ 19/ 20/ 21/ 22/ 23/ 24/ 25/ 26/ 27/ 28/ 29/ 30/ 31/ 32/ 33/ 34/ 35/ 36/ 37/ 38/ 39/ 40/ 94/ 95/ 96/ 97/ 98/ 99/ 100/ 101/ 102/ 103/ 104/ 105/ 106/ 107/ 108/ 109/ 110/ 111		0,8
	Agua		37,7
10	Ajustar con trietanolamina (al 50%) a pH 6,8		
	Fase 2:		
	Luviskol® VA 64		1,2
	Cremofor® A 25	Cetareth 25/ BASF	0,2
	Comperlan® KD	Coamida DEA / Henkel	0,1
15	Agua		50,0
	Otros aditivos: perfume, conservante, etc.		
	Éter dimetílico		10,0
	Preparación :		
20	Fase 1: introducir el polímero al agua revolviendo. El polímero se neutralizó revolviendo con trietanolamina y se disolvió. La fase 2 se revolvió con la fase 1 lentamente. Embotellar y adicionar gas propelente.		

### Ejemplos de aplicación industrial 797 - 861:

Fijadores en forma de espuma

		CTFA	% en peso
	Fase 1:		
25	Polímero (catiónico anfótero) del ejemplo No. 41/ 42/ 43/ 44/ 45/46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91 / 92/ 53/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118/ 119/ 120/ 121/ 122/ 123		0,7
30	Agua		37,7
	Fase 2:		
	Luviskol® VA 64	poli(vinilpirolidona / acetato de vinilo)	1,0
	Luviskol® K12		0,3
	Cremofor® A 25	Cetareth 25	0,2
35	Comperlan® KD	Coamide DEA	0,1

## ES 2 405 615 T3

Agua 50,0

Otros aditivos: perfume, conservante, etc.

Éter dimetílico 10,0

Preparación:

- 5 Fase 1: Introducir revolviendo el polímero al agua. El polímero se neutralizó revolviendo con trietanolamina y se disolvió. Después se revolvió la fase 2 lentamente con la fase 1. Por último se embotelló y se adicionó gas propelente.

### Ejemplos de aplicación industrial 862 - 919:

Champú (sin adición de sal)

	CTFA	% en peso
--	------	-----------

Fase 1:

10	Polímero (aniónico anfótero) del ejemplo No. 1/ 2/ 3/ 4/ 5/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10/ 11/ 12/ 13/ 14/ 15/ 16/ 17/ 18/ 19/ 20/ 21/ 22/ 23/ 24/ 25/ 26/ 27/ 28/ 29/ 30/ 31/ 32/ 33 34/ 35/ 36/ 37/ 38/ 40/ 94 95/ 96/ 97/ 98/ 99/ 100/ 101/ 102/ 103/ 104/ 105/ 106/ 107/ 108/ 109/ 110/ 111	1,0
----	--	-----

15	Agua	48,0
----	------	------

Ajustar con trietanolamina (al 50%) a pH 6,8

Fase 2:

	Texapon® NSO al 28%	Sodium Laureth Sulfate / Henkel 50,0
20	Comperlan® KD	Coamide DEA / Henkel 1,0

Otros aditivos: perfume, conservante, etc.

Preparación:

Pesar y, revolviendo, disolver las fases 1 y 2 por separado y mezclar. Introducir revolviendo la fase 2 lentamente a la fase 1.

### 25 Ejemplos de aplicación industrial 920 - 984:

Champú

	CTFA	% en peso
--	------	-----------

Fase 1:

30	Polímero (catiónico anfótero) del ejemplo No. 41/ 42/ 43/ 44/ 45/ 46/ 47/ 48/ 49/ 50/ 51/ 52/ 53/ 54/ 55/ 56/ 57/ 58/ 59/ 60/ 61/ 62/ 63/ 64/ 65/ 66/ 67/ 68/ 69/ 70/ 71/ 72/ 73/ 74/ 75/ 76/ 77/ 78/ 79/ 80/ 81/ 82/ 83/ 84/ 85/ 86/ 87/ 88/ 89/ 90/ 91 / 92/ 53/ 112/ 113/ 114/ 115/ 116/ 117/ 118/ 119/ 120/ 121/ 122/ 123	1,0
----	---	-----

	Polivinilpirrolidona K30	0,5
--	--------------------------	-----

35	Agua	47,5
----	------	------

## ES 2 405 615 T3

Fase 2:

Texapon® NSO al 28%	Sodium Laureth	50,0
---------------------	----------------	------

Sulfate (Henkel)

Comperlan® KD	Coamide DEA	1,0
---------------	-------------	-----

5 Otros aditivos: q.s. perfume, conservante

Preparación:

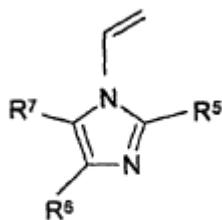
Pesar y revolviendo disolver las fases 1 y 2 por separado y mezclar. Introducir revolviendo la fase 2 lentamente a la fase 1.

## REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un copolímero anfólitico, que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres según el método de la polimerización por precipitación, el cual tiene un exceso molar de grupos anionogénicos / aniónicos respecto de los grupos cationogénicos / catiónicos o que tiene un exceso molar de grupos cationogénicos / catiónicos respecto de los grupos anionogénicos / aniónicos y que contiene incorporados por copolimerización compuestos constituidos por

a1) 2 a 96 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

a2) 2 a 96 % en peso de por lo menos un compuesto de N-vinilimidazol de la fórmula general (II)



(II)

10 donde R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, o los compuestos que pueden obtenerse mediante protonización o cuaternización de los compuestos de N-vinilimidazol,

b) 0,05 a 5 % en peso de di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,

c) 0 a 15 % en peso de por lo menos un compuesto de silicona,

d) 0 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,

15 e) 0 a 40 % en peso de por lo menos un compuesto que se selecciona entre (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, éteres vinílicos de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes alílicos alcoxilados terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácido carboxílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos,

f) 0 a 40 % en peso de por lo menos un monómero que se selecciona entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos,

20 en cuyo caso el copolímero anfólitico tiene un exceso molar de grupos anionogénicos/aniónicos respecto de los grupos cationogénicos/catiónicos o un exceso molar de grupos cationogénicos/catiónicos respecto de los grupos anionogénicos/aniónicos de por lo menos 2,5 : 1,

en calidad de productor modificador de reología para composiciones cosméticas para el cabello.

25 2. Uso según la reivindicación 1, en el que por lo menos una parte de los compuestos a1) y a2) se emplea en forma de un par de monómeros, en cuyo caso la proporción molar entre los grupos anionogénicos del componente a1) y los grupos cationogénicos del componente a2) es de 1 : 1 y en cuyo caso el componente a1) o a2) empleado en exceso se emplea completamente como componente del par de monómeros.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde el componente a2) es 1-vinilimidazol.

30 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 de un copolímero anfólitico, cuyos grupos cationogénicos han sido cuaternizados después de la copolimerización con CH<sub>3</sub>Cl o sulfato de dimetilo.

5. Uso según una de las reivindicaciones precedentes de un copolímero catiónicos, que contiene grupos silicona, el cual ha sido sometido a una cuaternización parcial o total,

35 6. Uso según una de las reivindicaciones precedentes de un copolímero anfólitico, cuyos grupos anionogénicos han sido neutralizados parcialmente después de la copolimerización con una base, preferentemente una trietanolamina, especialmente trietanolamina.

7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el copolímero anfólitico puede obtenerse mediante copolimerización por radicales libres de
- por lo menos 2 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización, de por lo menos un par de monómeros de N-vinilimidazol y ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- 5 - 5 a 70 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico,
- 0,1 a 2 % en peso di(met)acrilato de etilenglicol y/o éter trialílico de pentaeritritol,
  - 20 a 95 % en peso de vinilpirrolidona y/o vinilcaprolactama,
  - 0 a 40 % en peso de por lo menos otro monómero, el cual se selecciona entre (met)acrilato de metil, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, (met)acrilatos de poliéter terminados con grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y mezclas de los mismos.
- 10
8. Uso de un copolímero tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7 el cual tiene un exceso molar de grupos cationogénicos / catiónicos respecto de los grupos anionogénicos / aniónicos de por lo menos 6 : 1.
9. Uso de un copolímero, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual para la copolimerización se emplean dos iniciadores cuyas temperaturas de descomposición son diferentes entre sí en por lo menos 10 °C, preferentemente en por lo menos 15 °C.
- 15
10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8 para mejorar el efecto de fijado y/o para mejorar la capacidad de peinado mojado de la composición cosmética para el cabello.
11. Método para el tratamiento cosmético del cabello en el que se proporciona un producto cosmético para el cabello que contiene
- 20 A) por lo menos un copolímero anfólitico, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8,
- B) opcionalmente por lo menos un polímero para cabello diferente de A),
- C) por lo menos un soporte aceptable en cosmetología, y
- D) opcionalmente por lo menos una sustancia activa y/o adyuvante, aceptable en cosmetología, diferente de A) y B),
- y se aplica al cabello a tratar.
- 25 12. Método según la reivindicación 11, donde el producto se presenta en forma de un fijador en forma de espumas, mousse para cabello, gel para cabello, cera para cabello, champús, espráis para cabello, espuma para cabello, fluido para las puntas nivelación para ondulado permanente o tratamientos hot-oil (aceite caliente), principalmente en forma de un gel para cabello, cera para cabello o champús.