



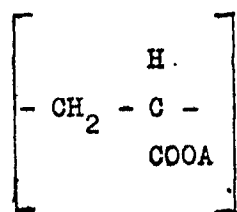
10	ES	11	NUMERO	183	10	A1
21		12	FECHA DE PRESENTACION	13 DIC. 1976		

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 56 258.7	13.12.75	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F/A61K	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS.		
57 SOLICITANTE (S)		
HENKEL & CIE.GmbH, y DEUTSCHE GOLD- UND SILBERT-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Düsseldorf, República Federal Alemana, y Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt (Main), República Federal Alemana.		
58 INVENTOR (ES)		
59 TITULAR (ES)		
60 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

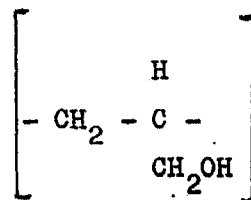
La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros estables al color, que contienen grupos carboxilo o bien carboxilato e hidroxilo.

Los polímeros de cadena recta o reticulados, que en la cadena principal presentan principalmente enlaces C-C, que contienen grupos carboxilo o bien carboxilato e hidroxilo, y su preparación, son en sí conocidos. Tales polímeros están constituidos principalmente de las unidades siguientes de fórmula



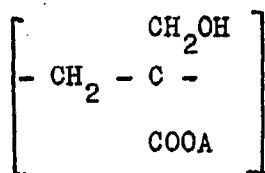
(I)

y



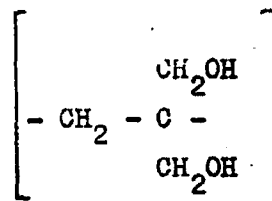
(II)

10 y presentan en caso dado además en número subordinado las siguientes unidades de fórmula



(III)

y



(IV)

dónde A significa hidrógeno, la valencia de un metal mono- o polivalente, especialmente de un metal alcalino, preferentemente sodio, o una agrupación de sal amónica, amínica o alcanolamínica, pudiendo estar dispuestas las unidades I a IV en secuencia arbitraria y correspondiendo en promedio la frecuencia de las unidades en el polímero a una proporción superior a 0,5, especialmente entre 1,1 y 16, preferentemente entre 2 y 9 entre grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxilo, y ascendiendo su grado de polimerización medio de 3 a 100.

La preparación de tales polímeros se efectúa según procedimientos en sí conocidos, preferentemente por homopolimerización oxidativa de acroleína o por copolimerización oxidativa de acroleína con ácido acrílico y reacción a continuación del polímero con una base fuerte según Cannizzaro, tal y como se describe en la publicación alemana D 1 904 940. La reacción con una base fuerte se puede efectuar en caso dado también bajo condensación simultánea con formaldehído. Se obtienen entonces polímeros que adicionalmente a las unidades I y II llevan en grado subordinado las unidades III y IV.

Los ácidos hidroxicarboxílicos polímeros obtenidos según los procedimientos conocidos, por ejemplo, según el procedimiento indicado en la publicación alemana DOS 1 904 940, no presentan, sin embargo, las propiedades óptimas necesarias especialmente para los preparados cosméticos.

La invención tenía, por lo tanto, el cometido de desarrollar un procedimiento para la obtención de polímeros conteniendo grupos carboxilo o bien carboxilato e hidroxil adecuados especialmente para preparados cosméticos.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de polímeros que llevan en la cadena principal principalmente enlaces C-C, conteniendo grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxil, especialmente adecuados para preparados cosméticos, donde la proporción entre los grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxil se encuentra por encima de 0,5, especialmente entre 1,1 y 16, preferentemente entre 2 y 9, y el grado de polimerización asciende de 3 a 100, por homo- o copolimerización oxidativa de acroleína y reacción a continuación según Cannizzaro, que en caso dado se puede realizar también bajo condensación simultánea con formaldehído

que se caracteriza porque en el transcurso de la preparación de los polímeros, preferentemente, sin embargo, a continuación de la reacción según Cannizzaro, en medio alcalino acuoso se mezcla con borohidruro alcalino en una cantidad de un 1 a 20 % en peso, 5 preferentemente un 5 a 10 % en peso, referido a la cantidad de los monómeros empleados, y se trata a temperatura ambiente o temperaturas superiores durante 0,25 hasta 1 hora.

Si bien en la descripción a continuación se señala el empleo según la presente invención de borohidruro sódico, se 10 pueden, sin embargo, emplear también en el sentido de la presente invención los otros borohidruros alcalinos. En relación con esto entrarán en primer lugar en consideración el borohidruro de potasio y de litio. Los borohidruros de cesio y de rubidio reaccionan en igual forma, pero casi no tienen importancia prác- 15 tica, ya que estos metales son de difícil disponibilidad.

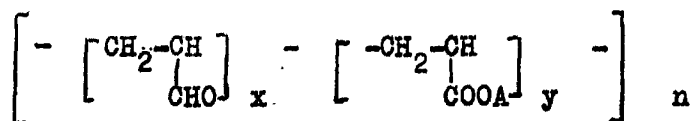
La obtención según la presente invención especialmente preferente de los compuestos polímeros se efectúa, por lo tanto, por homopolimerización oxidativa de acroleína o por copolimeri- 20 zación oxidativa de acroleína con ácido acrílico, reacción del polímero con una base fuerte según Cannizzaro, en caso dado bajo condensación simultánea con formaldehído, y tratamiento a continuación con un borohidruro alcalino.

En la polimerización oxidativa se deberán seleccionar las condiciones de polimerización y especialmente la cantidad 25 del agente de oxidación en cada caso, de manera que se mantenga la proporción necesaria entre grupos carboxilo o bien carboxilato y los grupos hidroxil en el producto final y el grado de polimerización mínimo de 3.

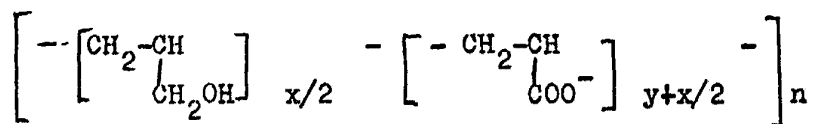
Como agentes de oxidación se emplean peróxidos o per- 30 ácidos, con preferencia, sin embargo, peróxido de hidrógeno.

El contenido en grupos carboxilo en el polímero se puede influen-  
ciar, por una parte, por la proporción entre la cantidad del  
agente de oxidación y la cantidad de acroleína y, por otra par-  
te, por el empleo de ácido acrílico como comonomero. Contra ma-  
5 yor sea la proporción entre la cantidad de agente de oxidación  
y la cantidad de acroleína mayor será el número de los grupos  
carboxilo existentes en el polímero y viceversa. Como el compues-  
to peroxídico simultáneamente actúa como regulador, se influen-  
cia con su cantidad de empleo asimismo el grado de polimeriza-  
10 ción descendiendo éste según aumenta la cantidad en agua de oxi-  
dación. El grado de polimerización se puede influenciar, por  
otra parte, también por el empleo de ácido acrílico como como-  
número, aumentando éste según aumenta el contenido en ácido acrí-  
lico.

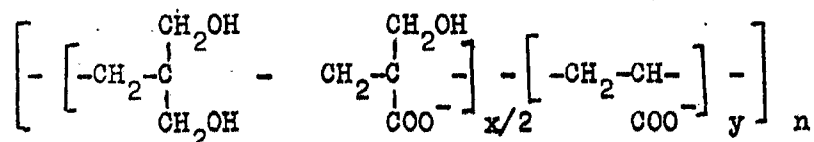
15 La homo- o copolimerización de la acroleína se puede  
realizar en dependencia del contenido en grupos carboxilo desea-  
dos en el polímero, tanto como polimerización en solución, como  
también en polimerización de precipitación, preferentemente  
en medio acuoso. Los ácidos polialdehidocarboxílicos así obte-  
20 nidos del siguiente tipo formal, es decir, sin indicación sobre  
la secuencia de las unidades de fórmula y sin tener en conside-  
ración las proporciones en caso dado existentes en copolímero  
de acroleína-1,4



25 se pueden seguir haciendo reaccionar en solución o suspensión  
acuosa en forma conocida con una base fuerte, en caso dado en  
presencia de formaldehído. Aquí se obtienen por la reacción según  
Cannizzaro polihidroxicarboxilatos de la constitución formal



Si la reacción de Cannizzaro de los ácidos polialdehidocarboxílicos se efectúa en presencia de formaldehído se llega en el caso límite teórico de la aldolcondensación total y ulterior reacción según Cannizzaro total a polihidroxicarboxilatos que formalmente se pueden describir como sigue:



En las fórmulas anteriores significan:

- x = Número de grupos carbonilo por 100 unidades de monómero
- y = Número de los grupos carboxilo por 100 unidades de monómero
- n = Grado de polimerización.

Según la reacción de Cannizzaro se mezclan los polihidroxicarboxilatos preferentemente en solución acuosa, alcalina, con un borohidruro alcalino, especialmente borohidruro sódico en una cantidad de un 1 a 20 % en peso, preferentemente un 5 a 10 % en peso, referido a la cantidad de los monómeros empleados, y se trata a temperatura ambiente o temperaturas superiores desde 0,25 hasta 1 hora. Se obtienen entonces soluciones de las sales de los ácidos hidroxicarboxílicos polímeros que contienen además borato alcalino y un exceso en lejía.

Según la ulterior finalidad de empleo de los polímeros se puede emplear la solución resultante como tal o neutralizar previamente. Los productos sólidos se obtienen de la solución por evaporación del agua, por ejemplo, por secado por pulverización.

La proporción de ácido bórico que se obtiene en la neu

5 tralización es tolerable para la mayoría de las finalidades de aplicación. Sin embargo, consiste una ventaja especial del procedimiento de la presente invención en que los boratos o bien sus productos secundarios que contienen boro, tales como ácido bórico o boratos se pueden separar sin gasto especial de los ácidos polihidroxicarboxílicos estables al color y porque de esta manera también se pueden obtener en forma pura ácidos polihidroxílicos estables al color liberados de los compuestos de boro, adecuados para aplicaciones especiales.

10 La separación de los compuestos de boro se efectúa por su reacción a ésteres de ácido bórico volátiles, por ejemplo, suspendiendo los ácidos polihidroxicarboxílicos secados por pulverización, neutralizados, en un agente de suspensión adecuado y calentando la suspensión hasta hervir. Agentes de suspensión  
15 adecuados son alcoholes o mezclas, en los cuales esté contenida una cantidad de estos alcoholes suficiente para la formación de los ésteres de ácido bórico, siendo adecuados alcoholes que a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición de los ácidos polihidroxicarboxílicos forman ésteres de ácido  
20 bórico volátiles. Especialmente adecuados son, por lo tanto, los alcoholes inferiores monovalentes, especialmente el alcohol metílico.

El éster de ácido bórico formado se separa por destilación, en caso dado junto con el alcohol u otros componentes  
25 del agente de suspensión hasta que los ácidos polihidroxicarboxílicos estables al color se han liberado en la medida deseada de los compuestos de boro molestos. El conocido coloreamiento verde de las llamas en la combustión de los compuestos de boro volátiles permite aquí una comprobación rápida y muy segura de la  
30 libertad de boro en la suspensión.

La formación de los ésteres de ácido bórico volátiles ha terminado totalmente por lo general en el transcurso de 3 a 4 horas. Como los ésteres de ácido bórico volátiles formados ya se pueden separar por destilación durante su formación exige la  
5 eliminación de los compuestos de boro en total aproximadamente el mismo tiempo.

Los polímeros conteniendo grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxilo, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, son productos sólidos incoloros e  
10 inodoros y tienen una estabilidad al color excelente, prácticamente ilimitada. Son, por ejemplo, especialmente valiosos en la preparación de productos de eficacia media, cosmética o en cualquier otra forma. En especial son muy bien adecuados para la obtención de preparados cosméticos, por ejemplo, agentes para el  
15 cuidado y la protección de la piel.

Como agentes para el cuidado y la protección de la piel, a los que mediante la adición de los polímeros que llevan grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxilo, obtenidos según la presente invención, o bien sus sales con metales alcalinos, iones amonio, aminas o alcanolaminas se les dan unas  
20 propiedades especiales cuidadoras de la piel, en especial propiedades reguladoras de la humedad de la piel, son cremas de día, cremas para bebés, cremas de noche y cremas nutritivas, cremas limpiadoras, cremas protectoras de la piel, cremas de glicerina, cremas con aditivos especiales de origen animal y vegetal, cremas para la protección contra el sol y emulsiones protectoras contra el sol, aguas faciales y aguas de afeitar.  
25 La incorporación en los agentes protectores y cuidadores de la piel se puede realizar en forma conocida mediante simple introducción y agitación o bien disolución. Además de los polímeros  
30 que llevan grupos carboxilo o bien carboxilato obtenidos según

la presente invención pueden contener los preparados cosméticos los componentes usualmente existentes en éstos, tales como emulsionantes, sustancias grasas, extractos vegetales, agentes de conservación, odorantes, disolventes, en cantidades tradicionales. El pH de los agentes cuidadores, protectores de la piel, puede oscilar en la zona desde ácido hasta neutro y convenientemente se ajustará a valores ligeramente ácidos alrededor de un pH de 6.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el objeto de la invención sin por ello limitarle.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Producto A Sal sódica de ácido poli-hidroxicarboxílico, copolímero oxidativo de acroleína y ácido acrílico, reaccionado según Cannizzaro, tratado con borohidruro sódico, grado de polimerización medio aprox. 10

430 cc de una mezcla de un 92 % de agua, 7 % de ácido acrílico y 1 % de acroleína se presentan junto con 400 cc de peróxido de hidrógeno al 30 %. En la mezcla de reacción se gotean bajo agitación y calentamiento a 60°C a partir de 55°C en el transcurso de unas 5 horas 365 cc de acroleína recién destilada. Terminada la adición de acroleína se calienta brevemente a unos 80°C, después se enfría y se concentra aproximadamente a la mitad del volumen. El ácido polialdehidocarboxílico contenido en la solución tenía un contenido en COOH de un 80 %, un contenido de C=O de un 20 % y un grado de polimerización medio de 10. 200 cc de esta solución de ácido polialdehidocarboxílico se mezclan con 272 cc de agua destilada. Después se gotean en el transcurso de 1 1/2 horas bajo agitación 175 cc de lejía sódica al 40 %. Se obtiene una solución alcalina de la sal

del correspondiente ácido polihidroxicarboxílico. La solución se mezcla con 25 g de borohidruro sódico y se agita durante aproximadamente 1/2 hora a temperatura ambiente. Después se neutraliza la lejía sódica en exceso con ácido clorhídrico. El producto sólido se puede obtener de la solución mediante secado por pulverización.

100 g del ácido polihidroxicarboxílico secado por pulverización, neutralizado, se suspenden en 150 g de metanol y bajo agitación se calienta hasta hervir. El punto de ebullición se encuentra en 63 hasta 66°C. En total se separan por destilación en el transcurso de 3 horas 50 g de una mezcla de borato de trimetilo y metanol. El destilado que se obtiene entonces ya no arde con llama verde. La suspensión se centrifuga. El producto secado a 120°C durante media hora a 20 Torr (producto A) está libre de ácido bórico.

### Ejemplo 2

Producto B Sal sódica del ácido poli-hidroxicarboxílico, copolímero oxidativo de acroleína y ácido acrílico, reaccionado según Cannizzaro bajo condensación de formaldehido, tratado con borohidruro sódico, grado de polimerización medio unos 60.

500 cc de agua destilada y 250 cc de peróxido de hidrógeno al 30 % se mezclan y se calientan bajo agitación a unos 55°C. A esta temperatura se gotea una mezcla de 220 cc de acroleína y 205 cc de ácido acrílico (ambos recién destilados). Después de 3/4 de hora ha terminado el goteado. A continuación se sigue agitando durante 1 hora a 60°C, con lo que la mezcla de reacción se autocalentó a 65°C bajo formación de una espuma polímera tenaz. Se diluye con 1 litro de agua destilada, se agita bien y se deja reaccionar durante algunas horas a temperatura ambiente. Después se vuelve a diluir con 500 cc de agua destilada

y mediante adición de 0,25 g de carbón activo y calentamiento a 56°C se destruye el peróxido de hidrógeno en exceso. Después se diluyen 1100 cc de la solución resultante (ácido polialdehidocarboxílico con un contenido en COOH de un 71 %, contenido CO de un 22 % y un grado de polimerización medio de 60) con 240 cc de agua destilada, se agregan 107 cc de solución al 40 % de formaldehído y finalmente se vierten bajo agitación en el transcurso de 4 horas 443 cc de NaOH al 40 %. Después de algunas horas se agregan aún 20 cc de NaOH al 40 %, la solución alcalina se mezcla con 30 g de borohidruro sódico y se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente. La lejía sódica se neutraliza con ácido clorhídrico y a continuación se prepara el producto sólido por evaporación del agua y secado.

En igual forma como en los ejemplos 1 y 2 se obtuvieron según el procedimiento de la presente invención los ulteriores productos indicados en la tabla 1.

Tabla 1

Pro- duc- to	Especificación	2) P	2) MG	3) Conte- nido COO	3) Conte- nido OH
C	Sal sódica del ácido polihi-droxicarboxílico, copolímero oxidativo de acroleína y ácido acrílico, reaccionado según Cannizzaro, trata-do con borohidru-ro sódico	15-25	1300- 2300	75-78	15-25

Pro- duc- to	Especificación química	2) P	2) MG	3) Conte- nido COO	3) Conte- nido OH
5	D	20	1400- 2500	75-85	15-25
10					
15	E	15-30	1350- 2700	75-85	20-30
20					
25	F	15-30	1400- 3000	75-85	20-35
30					
	G	30-50	2700- 4500	75-85	20-30

Pro-duc-to	Especificación química	2) P	2) MG	3) Conte-nido COO	3) conte-nido OH
5	H	30-50	2800-4800	75-85	20-35
10					
15	I	50-70	4500-6500	85-90	10-20
20					
25	K	50-70	4600-7000	85-90	20-40
30					

1) P = grado de polimerización medio

2) MG = peso molecular medio

3) Grupos funcionales por 100 unidades de monómero en la cadena de la molécula.

Ejemplo 3

Comparación Sal sódica del ácido polihidroxicarboxílico, copolí-  
mero oxidativo de acroleína y ácido acrílico, reaccionado según  
Cannizzaro, ningún tratamiento con borohidruro sódico, grado  
5 de polimerización medio aprox. 10.

430 cc de una mezcla de un 92 % de agua, 7 % de ácido  
acrílico y 1 % de acroleína se presentan junto con 400 cc de  
peróxido de hidrógeno al 30 %. En la mezcla de reacción se go-  
tean bajo agitación y calentamiento a 60°C en el transcurso de  
10 5 horas a partir de los 55°C 365 cc de acroleína recién destila-  
da. Terminada la adición de acroleína se calienta brevemente a  
unos 80°C, se enfría después y se concentra por evaporación a  
la mitad del volumen. El ácido polialdehidocarboxílico contenido  
en la mezcla de reacción tenía un contenido en COOH de un 80 %,  
15 contenido en C=O de un 20 % y un grado de polimerización medio  
de 10. 200 cc de esta solución de ácido polialdehidocarboxílico  
así preparada se mezclan con 272 cc de agua destilada. En el  
transcurso de 1 1/2 horas se gotean bajo agitación 175 cc de  
lejía sódica al 40 %. Se obtiene una solución alcalina de la sal  
20 del correspondiente ácido polihidroxicarboxílico. La lejía só-  
dica en exceso se neutraliza mediante adición de una cantidad  
correspondiente de ácido clorhídrico. El producto sólido se ob-  
tuvo de la solución por secado por pulverización.

Ejemplo 4

25 Para comprobar la estabilidad al color se almacenaron  
en cada caso 50 cc de las soluciones acuosas al 10 % de los  
productos A, B, G, H y del producto comparativo con dos valores  
pH distintos (pH = 7, pH = 12,5) en tubos de reacción cerrados  
durante 3 semanas a 50°C en el armario secador con aire en cir-  
30 culación; los resultados se han resumido en la tabla 2.

Tabla 2

Producto	Color después de almacenar 3 semanas	
	pH = 7	pH = 12,5
A	incoloro	incoloro
5 B	incoloro	ligeramente amarillento
G	incoloro	incoloro
H	ligeramente amarillento	ligeramente amarillento
Comparación	amarillo-marrón	marrón

De la tabla 2 se desprende claramente que los productos obtenidos según la presente invención, tratados con boro-  
10 hidruro sódico, presentan una muy buena estabilidad al color.

Ejemplo 5

En un ulterior ensayo se incorporaron los productos A, B, G, H y el producto comparativo cada vez en un 3 % en las  
15 emulsiones agua/aceite y aceite/agua usuales. Las emulsiones agua/aceite se almacenaron abiertas durante 4 semanas a temperatura ambiente mientras las emulsiones aceite/agua se guardaron durante 4 semanas a 40°C en recipientes cerrados. Después de un  
almacenamiento durante 4 semanas, las emulsiones preparadas con  
20 los productos obtenidos según la presente invención no presentaban ninguna modificación de color, mientras las emulsiones comparativas presentaban unos descoloreamientos marrones considerables.

Ejemplo 6

25 Las propiedades favorables reguladoras de la humedad de la piel de los compuestos preparados según la presente invención fueron comprobadas mediante los métodos de ensayo descritos

a continuación con más detalle. Se trata aquí de un procedimiento para determinar la humedad de equilibrio que representa una medida para la capacidad de retención de agua y para determinar la retención de agua, rehidratación y elasticidad de la epidermis de cerdo impregnada.

1) Determinación de la humedad de equilibrio

Las sustancias a comprobar (unos 300-500 mg) se humedecieron con una cantidad definida de agua y a 23°C se expusieron durante 24 horas a distintas humedades del aire relativas. La cantidad de agua recogida o bien cedida se determinó gravimétricamente y se registró gráficamente. De esto se puede determinar aquella humedad relativa bajo la que no se presenta ninguna cesión ni recepción de agua. Este valor, que se denomina como humedad de equilibrio, es una medida para la capacidad de retención de una sustancia. Contra menor sea el valor, más positivo se ha de enjuiciar el producto.

2) Mediciones en la epidermis de cerdo

a) Preparación de la epidermis de cerdo

Inmediatamente después de la matanza de los cerdos se cortan las cerdas de la piel mediante una máquina cortadora de pelos (cabezal cortador 0,1 mm). Los cerdos se escaldan en agua de 60°C durante 3-5 minutos, a continuación se pela la epidermis y se almacena a -20°C hasta su uso.

b) Determinación de la retención de agua así como de la rehidratación de la epidermis de los cerdos impregnada.

Trocitos de epidermis recortados por estampación (1 x 2 cm) se bañaron durante 2 horas en solución al 10 % de la sustancia de ensayo, se seca entre algodones bajo condiciones standard mediante una pequeña prensa y colgado libremente entre

dos pinzas en un matraz de Erlenmeier de 100 cc se seca a 23<sup>o</sup>C y un 30 % de humedad relativa así como un 50 % de humedad relativa (ajustado mediante mezclas de ácido sulfúrico-agua). El secado de la muestra impregnada a X-% del peso inicial se compara  
5 con el correspondiente valor de la epidermis bañada sólo en agua (valor ciego). En la tabla se ha indicado la mejora de la retención de agua así como de la rehidratación en comparación con el valor ciego en  $\Delta$  % H<sub>2</sub>O. Las variaciones ascendieron en los correspondientes ensayos dobles como máximo a  $\pm$  2 unidades  
10 absolutas. Al presentarse variaciones mayores se repitió el ensayo. La rehidratación se determinó mediante secado durante 24 horas de las epidermis de cerdo impregnadas y secadas a una humedad relativa del 30 % e incubación a continuación durante 24 horas a una humedad relativa del 90 %.

15 c) Mediciones de elasticidad en epidermis de cerdo impregnada, trocitos de epidermis troquelados (1 x 6 cm) se bañaron durante 2 horas en solución acuosa al 10 % de la sustancia a comprobar y se secaron entre algodones bajo condiciones standard. Las  
muestras se incubaron suspendidas libremente entre dos pinzas  
20 a una humedad relativa del 75 % así como una humedad relativa del 90 % durante 24 horas y se dilataron en una máquina de ensayos de tracción de Zwick (tipo: 1402) a 0-50 p de carga. Como medida para la elasticidad se indicó el alargamiento en mm, que se midió en la zona de Hooke bajo una carga entre 5 y 30 p.

25 Los valores de medición obtenidos en los ensayos anteriormente descritos figuran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Humedad de equilibrio y valores medios en la epidermis de cerdo

		<u>Mediciones en la epidermis de cerdo</u>				
5	Pro- duc- to	Hu- me- dad de equi- li- brio (% h. r.)	Retención de a- gua $\Delta$ % H <sub>2</sub> O Despues de se car.		Rehidrata- ción $\Delta$ % Recepción de agua	mm de alarga- miento entre 5-30 p de car- ga.
			a 30 % h.r.	a 50 % h.r.		
10			0	0	0	0,3-0,5
15	Valor cie- go	-				0
	A	35	29	37	67	3,0
	C	36	34	32	63	2,9
	D	39	32	26	71	2,5
20	E	35	24	19	48	1,8
	F	45	13	28	60	2,3
	G	45	27	19	49	2,6
	H	42	20	21	58	2,4
	I	44	18	6	37	1,0
25	K	45	15	9	34	1,7

De los resultados de ensayo anteriores se desprenden las buenas propiedades reguladoras de la humedad de la piel de los productos preparados según la presente invención y con ello su empleo como medio para la retención de humedad en agentes para el cuidado y protección de la piel.

Ejemplo 7

A continuación se indican algunos ejemplos de preparados cosméticos, especialmente medios cuidadores y protectores de la piel, en los que se incorporaron las sustancias preparadas según la presente invención.

Crema diurna ligeramente engrasante

	Glicérido parcial de ácido graso Cutina MD <sup>(R)</sup> Dehydag	6,0 partes en peso
	Acido esteárico	8,0 "
15	Mezcla de emulsionantes no ionógenos	
	Eumulgin C 700 <sup>(R)</sup> Dehydag	3,0 "
	2-octildodecanol	4,0 "
	Aceite vegetal	3,0 "
	Aceite de parafina	5,0 "
20	Trietanolamina	0,4 "
	1,2-propilenglicol	3,0 "
	Producto A	3,0 "
	Nipagin M	0,2 "
	Aceite de perfume	1,0 "
25	Agua	hasta 100,0 "

Crema para bebés

Mezcla de ésteres de alto peso molecular, principalmente ésteres mixtos de pentaeritrita-éster de ácido graso y éster de alcohol graso de ácido cítrico

5	Dehymuls E <sup>(R)</sup> Dehydag	7,0 partes en peso
	éster decílico de ácido oléico	10,0 "
	Vaselina	10,0 "
10	Grasa de lana	5,0 "
	Talco	12,0 "
	Oxido de zinc	8,0 "
	Nipagin M	0,2 "
	Producto C	5,0 "
15	Agua	hasta 100,0 "

Crema de noche

Mezcla coloidalmente dispersa de 90 partes de alcohol cetil-estearílico y 10 partes de lauril-

20	sulfato sódico	10,0 partes en peso
	2-octildodecanol	12,0 "
	Aceite vegetal	7,0 "
	Grasa de lana	2,0 "
	Glicerina	1,0 "
25	Producto E	5,0 "
	Nipagin M	0,2 "
	Aceite de perfume	1,0 "
	Agua	hasta 100,0 "

Crema de boro-glicerina

Mezcla coloidalmente dispersa de  
90 partes de alcohol cetil-estearí-  
lico y 10 partes de laurilsulfato

5	sódico	12,0 partes en peso
	2-octildodecanol	8,0 "
	Aceite vegetal	5,0 "
	Acido bórico	2,0 "
	Glicerina	28,0 "
10	Nipagin M	0,2 "
	Producto B	3,0 "
	Agua	hasta 100,0 "

Crema protectora contra el sol

Mezcla de ésteres de alto peso  
molecular con sólidos

15	Dehymula K <sup>(R)</sup> Dehydag	30,0 partes en peso
	Ester decílico del ácido oleico	15,0 "
	Agente protector contra la luz	5,0 "
	Nipagin M	0,2 "
20	Producto G	3,0 "
	Agua	hasta 100,0 "

Máscara facial

Mezcla de glicérido parcial de  
ácido graso y emulsionantes Cutina

25	LE <sup>(R)</sup> Dehydag	12,0 partes en peso
	Ester decílico de ácido oleico	4,0 partes en peso
	Aceite de vitamina	5,0 "
	Caolina	2,0 "
	Fécula de arroz	3,0 "
30	Nipagin M	0,2 "

Producto F		6,0	"
Agua	hasta	100,0	"

Loción de afeitado

	Alcohol oleil-cetílico		1,0 partes en peso
5	Etanol 96 %		67,5 "
	Mentol		0,2 "
	Canfor		0,2 "
	Bálsamo del Perú		0,2 "
	Perfume		0,5 "
10	Extracto de hamamelisa		10,0 "
	Producto D		10,0 "
	Agua	hasta	100,0 "

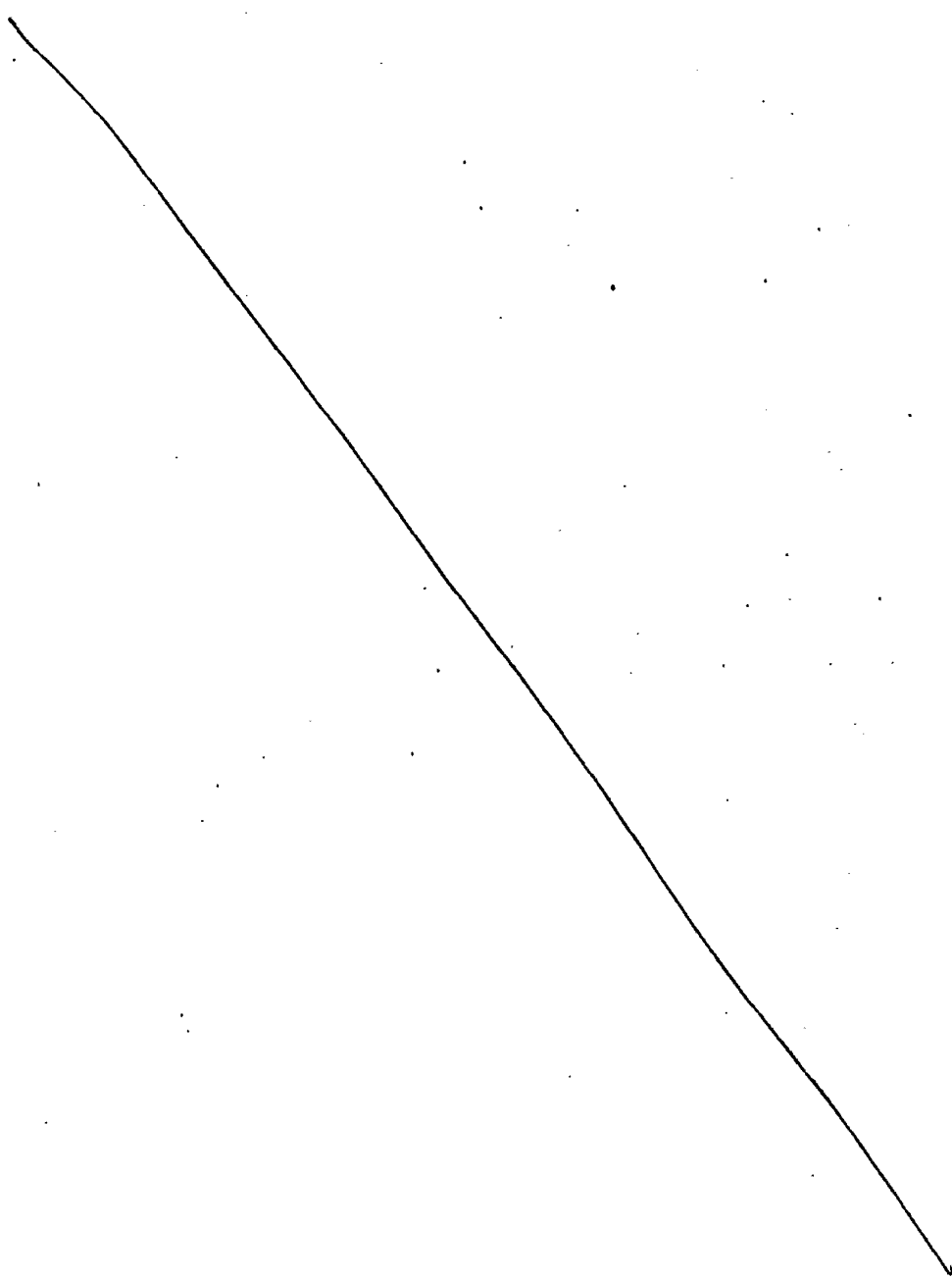
Loción facial

	Jugo de pepinos		15,0 partes en peso
15	Acido cítrico		0,2 "
	Etanol al 96 %		15,0 "
	Producto C		10,0 "
	Odorante		1,0 "
	Agua	hasta	100,0 "

20            En lugar de los compuestos de la presente invención mencionados en las recetas anteriores se pueden emplear con igual resultado también otros productos de la presente invención mencionados.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de polímeros, de cadena recta o reticulados, con enlaces esencialmente C-C en la cadena principal, conteniendo grupos carboxilo o bien  
5 carboxilato y grupos hidroxilo, siendo la proporción entre grupos carboxilo o bien carboxilato y grupos hidroxilo superior a 0,5, especialmente entre 1,1 y 16, preferentemente entre 2 y 9, y ascendiendo el grado de polimerización entre 3 a 100, median-  
10 te homo- o copolimerización oxidativa de acroleína y reacción a continuación según Cannizzaro, caracterizado porque en el transcurso de la preparación de los polímeros, preferentemente, sin embargo, a continuación de la reacción según Cannizzaro se mezcla en medio alcalino acuoso con borohidruro alcalina en una cantidad de un 1 a 20 % en peso, preferentemente un 5 a 10 %  
15 en peso, referido a la cantidad de los monómeros empleados, y se trata a temperatura ambiente o temperaturas superiores durante 0,25 hasta 1 hora.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como borohidruro alcalino se emplea borohidruro  
20 sódico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 2, caracterizado porque los polímeros, después del tratamiento con el borohidruro alcalino, se suspenden en un alcohol, que a tempera-  
25 turas por debajo de la temperatura de descomposición de los polímeros forma ésteres de ácido bórico volátiles y porque de la suspensión se separa por destilación el borato formado.

4.- Procedimiento para la obtención de polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 14 DIC 1976  
HENKEL & CIE.GmbH, y  
DEUTSCHE GOLD- UND SILBERT-  
SCHEIDEANSTALT VORMALS  
ROESSLER.

ROESSLER, ROSSO Y ROSET  
Por el Firmador L. Costa Forcadada

