



(51) МПК  
*C08G 18/10* (2006.01)  
*C08G 18/28* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01)  
*C09D 7/00* (2006.01)  
*A61K 8/87* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010149451/04, 06.05.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 06.05.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 06.05.2008 EP 08155673.0

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2012 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 4,079,028 A, 14.03.1978. EP 0639595  
 A1, 22.02.1995. RU 2133762 C1, 27.07.1999

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 06.12.2010

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2009/055439 (06.05.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2009/135856 (12.11.2009)

Адрес для переписки:  
 105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
 Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ТЮРК Хольгер (DE),  
 ВЕНДЕЛЬ Фолькер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) ВОДОДИСПЕРГИРУЕМЫЙ ПОЛИУРЕТАН, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И КОСМЕТИЧЕСКОЕ  
 СРЕДСТВО

(57) Реферат:

Изобретение относится к вододиспергируемому полиуретану, способу его получения, его применению и косметическому средству, содержащему полиуретан в качестве загустителя. Вододиспергируемый полиуретан содержит преимущественно линейные основные цепи, состоящие из чередующихся гидрофильных и гидрофобных участков. Полиуретан имеет два концевых участка (Т), которые являются гидрофобными, и, по меньшей мере, один гидрофобный концевой участок (Т) представляет собой разветвленный алкильный остаток. Непосредственно к каждому участку (Т) присоединен гидрофильный участок (S). По меньшей мере, к одному концу каждого из

участков (S) непосредственно присоединен, по меньшей мере, один гидрофобный участок (D). Основная цепь полиуретана содержит, по меньшей мере, один гидрофильный участок (P), причем при наличии более одного участка (P) два участка (P) разделены, по меньшей мере, одним гидрофобным участком (D). Полиуретан содержит, по меньшей мере, три гидрофильных участка. Отношение молекулярной массы любого из гидрофильных участков (S) к молекулярной массе любого из гидрофильных участков (P) находится в интервале от 1:1,4 до 1:70. По меньшей мере, два гидрофобных участка (D) являются алифатическими диизоцианатными остатками, и, по меньшей мере, один

гидрофильный участок (Р) является остатком простого полиэфира со среднечисловой молекулярной массой, по меньшей мере, 1500 г/моль. Полиуретан может представлять собой смесь разных вышеуказанных полиуретанов. Полиуретаны получают в две стадии. На первой стадии осуществляют взаимодействие, по меньшей мере, одного простого полиэфирдиола, по меньшей мере, с одним алифатическим диизоцианатом в присутствии карбоксилата цинка в среде растворителя. На второй стадии

полученный продукт подвергают взаимодействию, по меньшей мере, с одним этоксилированным алифатическим спиртом в среде растворителя. Далее осуществляют удаление растворителей и добавляют воду. Полиуретаны применяют для изготовления косметического средства, содержащего воду. Изобретение позволяет повысить вязкость косметических средств и их стабильность при хранении. 4 н. и 6 з.п. ф-лы, 4 табл., 11 пр.

R U 2 5 1 5 9 9 2 C 2

R U 2 5 1 5 9 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C08G 18/10* (2006.01)*C08G 18/28* (2006.01)*C08G 18/48* (2006.01)*C09D 7/00* (2006.01)*A61K 8/87* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010149451/04, 06.05.2009**(24) Effective date for property rights:  
**06.05.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**06.05.2008 EP 08155673.0**(43) Application published: **20.06.2012** Bull. № 17(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14(85) Commencement of national phase: **06.12.2010**(86) PCT application:  
**EP 2009/055439 (06.05.2009)**(87) PCT publication:  
**WO 2009/135856 (12.11.2009)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**TJuRK Khol'ger (DE),  
VENDEL' Fol'ker (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)****(54) WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANE, ITS APPLICATION AND COSMETIC PREPARATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to water-dispersible polyurethane, method of obtaining thereof, thereof application and cosmetic preparation, containing polyurethane as thickening agent. Water-dispersible polyurethane contains mainly linear basic chains, consisting of alternating hydrophilic and hydrophobic sections. Polyurethane has two terminal sections (T), which are hydrophobic, and, at least, one hydrophobic terminal section (T) represents branched alkyl residue. Hydrophilic section (S) is directly attached to each section (T). At least, one hydrophobic section (D) is directly attached to, at least, one end of each of sections (S). The main polyurethane chain contains, at least, one hydrophilic section (P), and if there is more than one section (P), two sections (P) are separated with, at least, one hydrophobic section (D). Polyurethane contains, at least, three hydrophilic sections. Ratio of molecular weight of any of hydrophilic sections (S) to molecular weight of any of hydrophilic sections (P) lies within

the interval from 1:1.4 to 1:70. At least, two hydrophobic sections (D) are aliphatic diisocyanate residues, and, at least, one hydrophilic section (P) represents residue of polyether with number average molecular weight, at least, 1500 g/mol. Polyurethane can represent mixture of different mentioned above polyurethanes. Polyurethanes are obtained in two steps. At the first stage interaction of, at least, one polyether diol with, at least, one aliphatic diisocyanate is realised in presence of zinc carboxylate in solvent medium. At the second stage obtained product is subjected to interaction with, at least, one ethoxylated aliphatic alcohol in solvent medium. After that, separation of solvents is performed and water is added. Polyurethanes are applied for manufacturing of water-containing cosmetic preparation.

EFFECT: invention makes it possible to increase viscosity of cosmetic preparations and their storage stability.

10 cl, 4 tbl, 11 ex

Настоящее изобретение относится к вододиспергируемым полимерам, более конкретно к вододиспергируемому полиуретану, его применению и косметическому средству.

5 Полиуретаны являются полимерами, которые могут быть получены, например, путем взаимодействия спиртов (например, диолов) с диизоцианатами. Они могут применяться в качестве загустителей.

Подобные соединения в течение нескольких десятилетий используют в полиграфической промышленности. При этом благодаря варьированию исходных веществ и их соотношения получают полиуретаны с очень разным диапазоном  
10 физически-химических свойств.

Предлагаемые полиуретаны ПУ являются полимерами, которые образуются в результате взаимодействия алкоксилированных спиртов и/или простых полиэфирполиолов с изоцианатами или полиизоцианатами и которые ниже называют также полиэфируретанами.

15 Загустители в значительных объемах используют для повышения вязкости водных препаратов, находящих применение, например, в сфере косметики, продуктов питания, кормов для животных, фармацевтики, моющих средств, лаков и красок. В качестве загустителей, в частности, используют также полиуретаны.

Так, например, растворы или дисперсии находящихся в водоразбавляемой или  
20 преимущественно водной фазе полиуретанов специалисты называют загустителями типа HEUR (данная аббревиатура происходит от названия «гидрофобизованный этиленоксидом неионный уретановый блок-сополимер»), давно используемыми в самых разных сферах для загущения водно-дисперсионных красок.

Загущающее действие HEUR-загустителей обусловлено тем, что  
25 полиэтиленгликолевые сегменты обеспечивают их совместимость с водой, в то время как гидрофобные сегменты благодаря ассоциации друг с другом и с диспергированными частицами связующего подлежащей загущению дисперсионной краски способствуют формированию трехмерной молекулярной структуры, придающей краске необходимую вязкость.

30 Однако в зависимости от подлежащего загущению препарата применение известных загустителей сопряжено с определенными трудностями. Так, например, они могут обладать недостаточным загущающим действием и неудовлетворительной стабильностью по отношению к солям, а их введение в подлежащий загущению препарат может оказаться затруднительным. Известно, например, что некоторые загустители,  
35 в частности, находящиеся в нейтрализованном состоянии сшитые (гидрофобно модифицированные) полиакриловые кислоты, а также содержащие полиуретаны загустители обладают чрезвычайно высокой чувствительностью по отношению к солям или поверхностно-активным веществам или взаимодействуют с их смесями. Добавление соли может обуславливать резкое скачкообразное снижение вязкости. Именно поэтому  
40 указанные полимеры обычно не используют в качестве загустителей, например, в рецептурах шампуней. В связи с повышенной совокупной концентрацией солей (поверхностно-активных веществ, смесей поверхностно-активных веществ, хлорида натрия в качестве присутствующей в них примеси) не удается достичь значительного повышения вязкости подобных рецептур. В случае присутствия катионных  
45 вспомогательных веществ может происходить даже комплексообразование и выпадение осадка. Загустители используют также в косметических препаратах. Однако в настоящее время ничего неизвестно о стабильных по отношению к солям загустителях для косметических препаратов, которые при достаточной загущающей способности в

присутствии соли обеспечивали бы также возможность изготовления препаратов с оптимальной текстурой и приятным ощущением после применения на коже. Подобные загустители, а также другие вспомогательные вещества должны обладать совместимостью с многочисленными другими вспомогательными веществами, прежде всего с солями и поверхностно-активными веществами, и способностью образовывать соответствующие смеси. Кроме того, загущаемые подобными загустителями препараты должны быть пригодны для долгосрочного хранения, то есть должны в течение длительного времени сохранять первоначальные реологические, физические и химические свойства при изменениях температуры и показателя рН. Наконец, подобные загустители должны быть экономичными и не должны оказывать ощутимого отрицательного воздействия на окружающую среду.

В патентах США US 4079028 и US 4155892 описаны, в частности, линейные полиуретановые загустители. Указанные полиуретановые загустители получают в присутствии катализаторов полимеризации.

Полиуретановые загустители для косметических препаратов известны из европейских патентов EP 1584331 A и EP 1013264 B. Указанные загустители получают путем осуществляемого в массе одностадийного взаимодействия полиола, полиизоцианата и алифатического спирта, который при необходимости может быть этоксилирован. Согласно цитируемым публикациям в случае изменения концентрации солей в содержащем указанные загустители косметическом препарате его вязкость не изменяется.

В международной заявке WO 2006/1002813 A описаны полиуретановые загустители, предназначенные для использования в различных водных средах. Подобные загустители получают из гидрофильных полиолов, содержащих по меньшей мере две гидроксильные группы, одного или нескольких гидрофобных соединений, например, длинноцепных спиртов, и по меньшей мере бифункциональных изоцианатов. При этом используют избыток изоцианатных групп. Катализатором, используемым для получения указанных загустителей, может являться оловосодержащее или цинксодержащее соединение или амин.

Из европейского патента EP 0725097 B известен полиуретановый загуститель, который получают путем взаимодействия простого полиэфира, образующегося в результате алкоксилирования спиртов или алкил-фенолов, с полиизоцианатами, причем отношение изоцианатных групп к гидроксильным группам находится в интервале от 0,9:1 до 1,2:1. Согласно цитируемому документу загустители предлагается использовать в диапазоне низких значений усилий сдвига, например, для розлива водных дисперсионных красок.

Задачей изобретения является разработка новых вододиспергируемых полиуретанов, которые при применении в качестве загустителя в содержащих воду препаратах, в частности косметических средствах, обеспечивают максимально высокую вязкость средства и стабильность при его хранении, несмотря на содержание в средствах солей и/или поверхностно-активных веществ.

Поставленная задача решается предлагаемым вододиспергируемым полиуретаном (ПУ), получаемым в присутствии карбоксилата цинка, с преимущественно линейными основными цепями, состоящими из чередующихся гидрофильных и гидрофобных участков, причем:

а. оба концевых участка (Т) гидрофобны, при этом по меньшей мере один гидрофобный концевой участок (Т) представляет собой разветвленный алкильный остаток,

б. непосредственно к каждому участку (Т) присоединен гидрофильный участок (S),

с. по меньшей мере к одному концу каждого из участков (S) непосредственно присоединен по меньшей мере один гидрофобный участок (D), и

d. основная цепь содержит по меньшей мере один гидрофильный участок (P), причем при наличии более одного участка (P) два участка (P) разделены по меньшей мере одним гидрофобным участком (D),

и полиуретан содержит по меньшей мере три гидрофильных участка, отношение молекулярной массы любого из гидрофильных участков (S) к молекулярной массе любого из гидрофильных участков (P) находится в интервале от 1:1,4 до 1:70, по меньшей мере два гидрофобных участка (D) являются алифатическими диизоцианатными остатками и по меньшей мере один гидрофильный участок (P) является остатком простого полиэфира со среднечисловой молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль,

или смесью разных полиуретанов (ПУ), указанных выше.

Полиуретаны согласно изобретению пригодны для диспергирования в воде. Согласно изобретению это означает, что они могут быть как эмульгированы, так и полностью или частично растворены в воде.

Предпочтительной особенностью предлагаемых полиуретанов ПУ является присущая им способность формировать в водных дисперсиях концентрацией от 0,1 до 10 г/л мицеллы со средним размером частиц, меньшим или равным 200 нм, прежде всего меньшим или равным 100 нм (размер мицелл определяют, как описано ниже, методом динамического светорассеяния). Таким образом, указанные полиуретаны можно считать нанодиспергируемыми полимерами. В соответствии с этим критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) указанных полиуретанов предпочтительно составляет менее 0,1 г/л.

Предлагаемые полиуретаны преимущественно содержат линейные основные цепи, то есть разветвления чрезвычайно редко распределены вдоль основных цепей. Как уже указывалось выше, подобным разветвлением обладает хотя бы один гидрофобный концевой участок (Т). Кроме того, разветвление могут также иметь гидрофильные участки полимерных цепей. Однако предлагаемые полиуретаны ПУ не содержат ни звездообразных разветвлений, ни узлов пространственной сетки. Полиуретаны подобного типа и их получение известны из уровня техники и не относятся к настоящему изобретению.

Количество разветвлений в молекулах предлагаемых полиуретанов предпочтительно меньше или равно 4, особенно предпочтительно меньше или равно 3. В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения предлагаемые полиуретаны не содержат разветвлений вне концевых участков (Т). Методы определения разветвленности полиуретанов, например, метод ЯМР-спектроскопии, известны специалистам.

Основные цепи предлагаемых полиуретанов состоят из чередующихся гидрофобных и гидрофильных участков, которые могут отличаться друг от друга размером, длиной и химической природой. Гидрофильный участок обоими концами присоединен непосредственно к соответствующим гидрофобным участкам. Подобные гидрофобные участки независимо друг от друга могут быть одинаковыми или разными. Каждый из участков может быть короткоцепным остатком, а также олигомерным или полимерным остатком.

При этом гидрофильными называют участки полимерной цепи, которые отличаются характерным взаимодействием с водой. В общем случае гидрофильные участки состоят из остатков веществ, которые сами являются гидрофильными.

Известными специалистам типичными гидрофильными группами являются неионные остатки простых полиэфиров. Предпочтительные остатки простых полиэфиров преимущественно содержат неразветвленные алкиленоксидные остатки, в частности этиленоксидные остатки.

5 Гидрофильность того или иного вещества может быть установлена, например, путем определения мутности его водного раствора.

Гидрофобные участки предлагаемых полиуретанов ведут себя по отношению к воде совершенно иначе, нежели соответствующие гидрофильные участки. Гидрофобные участки в общем случае состоят из остатков веществ, которые не смешиваются или  
10 чрезвычайно плохо смешиваются с водой и обычно характеризуются липофильностью, то есть хорошо растворяются в неполярных растворителях, жирах и маслах.

Типичными гидрофобными группами являются, например, углеводородные остатки, прежде всего длинноцепные углеводородные остатки. Согласно изобретению предпочтительными являются линейные или незначительно разветвленные  
15 углеводородные остатки. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения углеводородные остатки являются неразветвленными. Примерами гидрофобных веществ, остатки которых могут присутствовать в гидрофобных участках предлагаемых полиуретанов являются длинноцепные алифатические спирты, ароматические спирты, а также алифатические диизоцианаты.

20 Молекулы, которые содержат как гидрофобные, так и гидрофильные участки, в общем случае называют амфифильными молекулами. Примерами состоящих из амфифильных молекул веществ, в частности, являются фосфолипиды, эмульгаторы и поверхностно-активные вещества. Мерой гидрофильности того или иного амфифильного соединения является показатель гидрофильно-липофильного баланса. Показатель  
25 гидрофильно-липофильного баланса, предложенный в 20-м веке Гриффином (Griffin W.C., Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 1949), служит для оценки соотношения между гидрофильными и липофильными частями главным образом неионных поверхностно-активных веществ.

Показатель гидрофильно-липофильного баланса может быть рассчитан по формуле  
30 (I):

$$\text{HLB} = 20 * \left(1 - \frac{M_1}{M}\right) \quad (\text{I}),$$

в которой  $M_1$  означает молекулярную массу гидрофобной части молекулы, тогда  
35 как  $M$  означает молекулярную массу молекулы в целом. Коэффициент 20 является свободно выбираемым коэффициентом пересчета Гриффина. Показатель гидрофильно-липофильного баланса, как правило, находится в интервале от 1 до 20. Показателю 1 соответствует липофильное соединение, в то время как химическое соединение с показателем гидрофильно-липофильного баланса 20 единиц характеризуется высокой  
40 гидрофильностью.

Определяемый в соответствии со шкалой Гриффина (от 1 до 20 единиц) показатель гидрофильно-липофильного баланса предлагаемых полиуретанов предпочтительно больше или равен 10, особенно предпочтительно больше или равен 14.

Поскольку гидрофобные участки (Т) находятся на концах молекул полиуретана, они непосредственно присоединены только к одному дальнейшему участку  
45 предлагаемых полиуретанов.

Концевые гидрофобные участки (Т) предпочтительно являются цепями, состоящими из атомов углерода. Указанные цепи предпочтительно содержат от 4 до 30 атомов

углерода, особенно предпочтительно от 6 до 26 атомов углерода и еще более предпочтительно от 8 до 20 атомов углерода.

Подобные участки (Т) могут состоять, например, как из ароматических, так и из алкильных остатков. Как уже указывалось выше, по меньшей мере один участок (Т) является разветвленным алкильным остатком. При этом определение «разветвленный» означает, что к одному или нескольким атомам углерода алкильного остатка присоединены разветвления. Разветвление обычно означает алкил, который помимо членов основной цепи содержит один или несколько дополнительных атомов углерода, ковалентно присоединенных в одном или двух местах к атому углерода основной углеродной цепи с образованием боковой цепи. Боковые цепи могут быть идентичными или могут обладать разной величиной. Сами боковые цепи предпочтительно являются алкильными или алкиленовыми остатками, особенно предпочтительно алкильными остатками, прежде всего неразветвленными алкильными остатками.

В одном из вариантов осуществления изобретения боковые цепи алкильных остатков предпочтительно содержат не более шести атомов углерода. В другом варианте осуществления изобретения боковые цепи предпочтительно являются гораздо более короткими, нежели основная цепь. Длина каждого из разветвлений участков (Т) предлагаемых в изобретении полиуретанов предпочтительно не превышает половины длины основной цепи этих участков (Т). Особенно предпочтительными разветвленными алкильными остатками являются изоалкильные и/или неоалкильные остатки. Основная цепь алкильных остатков, из которых состоят участки (Т), предпочтительно содержит от 4 до 30 атомов углерода, то есть под соответствующей основной цепью подразумевают, например, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, икозан, геникозан, докозан, трикозан, тетракозан, пентакозан, гексакозан, гептакозан, октакозан, нонакозан и/или триаконтан. Можно использовать разветвленные алкильные остатки, производные указанных алканов. Кроме того, можно использовать также остатки, производные циклоалканов или алкенов. Участки (Т) особенно предпочтительно содержат алкильные остатки с числом атомов углерода от 6 до 26, например, остатки гексана, гептана, октана, нонана, декана, ундекана, додекана, тридекана, тетра-декана, пентадекана, гексадекана, гептадекана, октадекана, нонадекана, икозана, геникозана, докозана, трикозана, тетракозана, пентакозана и/или гексакозана, причем еще более предпочтительно они содержат алкильные остатки с числом атомов углерода от 8 до 20, например, остатки октана, нонана, декана, ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана, гексадекана, гептадекана, октадекана, нонадекана и/или икозана. Можно использовать также разветвленные алкильные остатки, производные указанных алканов, а также остатки циклоалканов или алкенов.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве разветвленных алкильных остатков используют остатки изоалканов. При этом особенно предпочтительным является алкильный остаток с 13 атомами углерода, прежде всего изоалкильный остаток с 13 атомами углерода.

Участки (Т) можно вводить в предлагаемые полиуретаны различным образом, например, в виде части этоксилированных алифатических спиртов.

К настоящему изобретению относятся также смеси разных полиуретанов ПУ, описанных выше.

Гидрофильный участок (S) выполняет функцию так называемого разделителя. Участки (S) должны обладать определенной пространственной гибкостью. При этом

предпочтительными являются гидрофильные неразветвленные участки (S).

Разделительные участки (S) полиуретанов ПУ могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга. В одном из вариантов осуществления изобретения используют гидрофильные участки (S) разной длины и линейные.

5 В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения участки (S) предлагаемых полиуретанов содержат от 5 до 100 атомов, предпочтительно от 6 до 90 атомов, особенно предпочтительно от 8 до 80 атомов и прежде всего от 15 до 60 атомов.

Участки (S) могут содержать алкиленоксидные остатки. Участки (S) предпочтительно содержат от 2 до 30 алкиленоксидных остатков, особенно предпочтительно от 3 до 25  
10 алкиленоксидных остатков и еще более предпочтительно от 3 до 20 алкиленоксидных остатков. Из числа алкиленоксидных остатков предпочитают этиленоксидные остатки.

По меньшей мере к одному концу каждого из гидрофильных участков (S) непосредственно присоединен по меньшей мере один гидрофобный участок (D). При этом участок (S) может находиться также во внутренней части молекулы предлагаемого  
15 полиуретана. В подобном случае участок (S) не соединен с одним участком (D) и одним участком (T) в качестве участка (S), находящегося на краю молекулы полиуретана, а по меньшей мере обеими концами соединен с участками (D). Причем с соответствующими участками (D) предпочтительно соединены оба конца находящегося во внутренней части молекулы участка (S). Каждый из участков (S), находящихся на краю молекулы  
20 полиуретана, непосредственно соединен с соответствующим концевым участком (T).

В случае незначительной разветвленности участка (S) он может быть непосредственно соединен с гидрофобными участками (D) в двух или более местах. Предпочтительным является вариант, в соответствии с которым к каждому неразветвленному гидрофильному разделительному участку (S) с одного или двух концов примыкает по  
25 одному гидрофобному участку (D).

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения все участки (S) являются находящимися на краях молекул полиуретана неразветвленными участками, каждый из которых одним концом присоединен к участку (T), а другим концом к участку (D).

30 Предлагаемые полиуретаны содержат по меньшей мере два гидрофобных участка (D). Гидрофобные участки (D) могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга.

Участки (D) могут быть разветвленными (могут содержать короткоцепные гидрофобные разветвления) или неразветвленными. Участки (D) предпочтительно  
35 являются неразветвленными.

Участки (D) предпочтительно являются состоящими из атомов углерода гидрофобными цепями, которые содержат от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 16 атомов углерода и прежде всего от 4 до 12 атомов углерода.

Участки (D) предпочтительно содержат диизоцианатные остатки. Участки (D) особенно предпочтительно содержат остатки алифатических диизоцианатов. Так, например, гидрофобный участок (D) может состоять из одного или нескольких алифатических диизоцианатных остатков. Участок (D) предпочтительно содержит от одного до десяти алифатических диизоцианатных остатка, особенно предпочтительно от одного до пяти алифатических диизоцианатных остатка, еще более предпочтительно  
45 один, два или три алифатических диизоцианатных остатка.

Гидрофобные участки (D) могут содержать алифатические диизоцианатные остатки с длинными алифатическими структурными единицами, алифатическими структурными единицами средней длины или короткими алифатическими структурными единицами.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения под участками (D) предлагаемых полиуретанов подразумевают циклоалифатические или алифатические диизоцианатные остатки. Участки (D) особенно предпочтительно являются алифатическими диизо-цианатными остатками.

5 При этом соответствующими алифатическими диизоцианатами являются, например, 1,4-бутилендиизоцианат, 1,12-додекаметилен-диизоцианат, 1,10-декаметилендиизоцианат, 2-бутил-2-этилпента-метилендиизоцианат, 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилен-диизоцианат и прежде всего гексаметилен-диизоцианат.

10 Примерами пригодных циклоалифатических диизоцианатов являются изофорондиизоцианат, 2-изоцианатопропилциклогексизоцианат, 4-метилциклогексан-1,3-диизоцианат и 1,3-бис(изоцианатометил)цикло-гексан. Участки (D) предлагаемых в изобретении полиуретанов в качестве остатков могут содержать также так называемые диизоцианаты  $H_{12}$ -МДИ (в англоязычной специальной литературе их называют насыщенными МДИ), например, такие как 4,4'-метиленбис(циклогексизоцианат) (называемый также дицикло-гексилметан-4,4'-диизоцианатом) или 2,4'-метиленбис- (циклогексил)-диизоцианат.

Очевидно, можно использовать также смеси указанных выше диизоцианатов, что позволяет получать смеси разных предлагаемых полиуретанов.

20 Предлагаемые полиуретаны содержат по меньшей мере один гидрофильный участок (P). По меньшей мере к одному концу участка (P) непосредственно примыкает по меньшей мере один гидрофобный участок (D). Участки (P) предлагаемых полиуретанов могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга.

25 В случае если предлагаемый полиуретан содержит более одного гидрофильного участка (P), между подобными гидрофильными участками (P) находится по меньшей мере один гидрофобный участок (D). В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения между двумя гидрофильными участками (P) предлагаемых в изобретении полиуретанов может находиться последовательность, включающая гидрофобный участок (D), гидрофильный участок (S), а затем снова гидрофобный участок (D). Таким образом, в случае если предлагаемый в изобретении полиуретан 30 содержит более одного участка (P), внутри его молекул может находиться последовательность участков типа P-D-P или P-D-S-D-P. В случае если полиуретан содержит более двух участков (P), в его молекуле могут находиться последовательности обоих указанных типов.

35 Каждая из молекул предлагаемых полиуретанов предпочтительно содержит один или два участка (P).

Гидрофильными участками (P) предпочтительно являются преимущественно линейные остатки простых полиэфиров, например, полиалкиленоксидов. Гидрофильными участками (P) особенно предпочтительно являются остатки простых полиэфирдиолов, прежде всего поли-этиленгликолей. По меньшей мере один 40 гидрофильный участок (P) предлагаемых полиуретанов предпочтительно образован пол изтиленоксидом.

Согласно изобретению среднечисловая молекулярная масса преимущественно неразветвленных остатков простых полиэфиров, которые образуют участки (P), составляет по меньшей мере 1500 г/моль. В общем случае среднечисловая молекулярная 45 масса участков (P) составляет, например, до 20000 г/моль.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения средне-числовая молекулярная масса преимущественно неразветвленных остатков простых полиэфиров находится в интервале от 1500 до 10000 г/моль, в частности в интервале от 4000 до 9000

г/моль. В более предпочтительном варианте молекулярная масса неразветвленных остатков простых полиэфиров больше или равна 6000 г/моль.

Все гидрофильные участки предлагаемых полиуретанов, то есть как участки (S), так и участки (P), могут являться остатками простых полиэфиров.

5 В предпочтительном варианте осуществления изобретения гидрофильные участки предлагаемых полиуретанов состоят из:

- полиалкиленоксидных структурных единиц (участки P) и

- полиэтиленоксидных структурных единиц (участки S).

10 В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения все участки (P) и (S) предлагаемых полиуретанов ПУ состоят из полиэтиленоксидных структурных единиц.

Основная цепь предлагаемых в изобретении полиуретанов преимущественно содержит остатки простых полиэфиров и диизоцианатов.

15 Предлагаемые полиуретаны содержат по меньшей мере три гидрофильных участка. В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения речь идет о двух участках (S) и по меньшей мере одном участке (P).

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения предлагаемые полиуретаны содержат последовательности участков типа T-S-D-P-D-S-T или T-S-D-P-D-P-D-S-T.

20 Длина любого из участков (P) превышает длину любого состоящего из аналогичных молекул разделительного участка (S).

Как уже указывалось выше, отношение молекулярной массы любого из гидрофильных участков (S) предлагаемых полиуретанов к молекулярной массе любого из гидрофильных участков (P) находится в интервале от 1:1,4 до 1:70, предпочтительно от 1:1,7 до 1:70. В предпочтительном варианте осуществления изобретения указанное отношение составляет 1:x, причем x равен или больше 2, предпочтительно равен или больше 2,3 и особенно предпочтительно равен или больше 2,8. В особенно предпочтительном варианте указанное отношение находится в интервале от 1:2,8 до 1:70, еще более предпочтительно от 1:3 до 1:70 и прежде всего предпочтительно от 1:3,4 до 1:70.

30 Как указано выше, настоящее изобретение относится также к смесям предлагаемых полиуретанов ПУ. Подобная смесь может состоять, например, из полиуретанов, содержащих одинаковые последовательности участков (T), (S), (D) и/или (P), однако участки по меньшей мере одного из указанных типов могут структурно отличаться друг от друга. Речь при этом может идти, например, о разной структуре или разной длине подобных участков. Так, например, в смеси полиуретанов ПУ могут присутствовать разные участки (T). В частности, в предлагаемой смеси полиуретанов могут присутствовать полиуретаны, оба участка (T) которых разветвлены, полиуретаны, оба участка (T) которых обладают линейной структурой, и/или полиуретаны, которые 40 содержат один неразветвленный участок (T) и один разветвленный участок (T). Подобные смеси, очевидно, могут содержать также другие вещества, например, другие предпочтительно вододиспергируемые полиуретаны.

Подобная смесь полиуретанов ПУ может быть получена благодаря использованию для синтеза предлагаемых полиуретанов ПУ разных исходных веществ, соответственно 45 смесей последних, или путем последующего смешивания единообразно полученных предлагаемых полиуретанов.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения сумма молекулярных масс всех участков (T) и молекулярных масс участков (D) меньше или

равна сумме молекулярных масс всех участков (P).

Объектом настоящего изобретения является также способ получения предлагаемых полиуретанов ПУ, который осуществляют в две стадии, при этом на первой стадии осуществляют взаимодействие по меньшей мере одного простого полиэфирдиола по меньшей мере с одним алифатическим диизоцианатом в присутствии карбоксилата цинка и в среде растворителя, получаемый продукт на второй стадии подвергают взаимодействию по меньшей мере с одним этоксилированным алифатическим спиртом в среде растворителя, а затем осуществляют удаление растворителей и добавляют воду.

Предпочтительно используют карбоксилаты цинка, которые растворимы в ацетоне, толуоле, ксилоле и/или алифатических углеводородах.

В частности, используют карбоксилат цинка, анионы которого обладают формулой  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  или  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ , в которой n означает число от 1 до 20. В особенно предпочтительном варианте соли цинка в качестве анионов содержат монокарбоксилаты общей формулы  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ , в которой n означает число от 1 до 20.

Предлагаемые полиуретаны ПУ предпочтительно получают в присутствии карбоксилатов цинка, которые являются алифатическими или ароматическими карбоксилатами и при необходимости могут содержать одну или две кольцевые структуры.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения в качестве катализаторов предпочтительно используют карбоксилаты цинка, остатки карбоновой кислоты которых содержат 20 или менее атомов углерода, предпочтительно 18 или менее атомов углерода, особенно предпочтительно 12 или менее атомов углерода, поскольку по мере удлинения карбоксилатных остатков в соответствии с предлагаемым способом происходит снижение активности катализатора.

В одном из вариантов осуществления изобретения в качестве катализаторов можно использовать карбоксилаты цинка, которые не обладают кольцевой структурой. В качестве катализаторов синтеза полиуретанов особенно предпочтительно используют алифатические карбоксилаты цинка.

В качестве катализаторов синтеза полиуретанов еще более предпочтительно используют 2-этилгексаноат цинка (называемый также октаноатом цинка), n-октаноат цинка, n-деcanoат цинка, неodecanoат цинка, ричин-олеат цинка и стеарат цинка. Особенно предпочтительным является использование неodecanoата цинка.

В качестве катализаторов для получения предлагаемых полиуретанов ПУ, очевидно, можно использовать также смеси двух или более указанных выше соединений.

Предпочтительно используют только один катализатор.

Количество используемого катализатора не играет существенной роли. В общем случае используют экономически целесообразные количества катализатора. Таким образом, катализатор или смесь катализаторов предпочтительно используют в количестве от 100 до 10000 частей на млн. в пересчете на исходные простые полиэфирдиолы. Катализатор предпочтительно используют для синтеза предлагаемых полиуретанов ПУ в количестве от 500 до 5000 частей на млн., особенно предпочтительно в количестве 4500 частей на млн. или менее в пересчете на общее количество всех исходных простых полиэфирдиолов. В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения катализатор для синтеза предлагаемых полиуретанов ПУ используют в количестве от 1000 до 3000 частей на млн. в пересчете на общее количество используемых для синтеза простых полиэфирдиолов.

Катализатор (или катализаторы) в зависимости от его (их) особенностей можно

добавлять в твердой или жидкой форме или в растворенном состоянии. Пригодными растворителями являются неспособные смешиваться с водой органические соединения, такие как ароматические или алифатические углеводороды, в частности, толуол, ксилол, этилацетат, гексан и циклогексан, а также сложные эфиры карбоновых кислот, например, 5 такие как этилацетат. Кроме того, к пригодным растворителям относятся ацетон, тетрагидрофуран, N-метилпирролидон и N-этилпирролидон. Предпочтительным является использование катализатора (катализаторов) в твердой или жидкой форме. Катализатор предпочтительно используют в виде раствора в растворителе, еще более предпочтительно в виде раствора в органических растворителях, таких как 10 алифатические углеводороды, ацетон, толуол или ксилол.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения катализатор (катализаторы) используют в растворенном состоянии.

В другом особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве катализаторов используют карбоксилаты цинка, растворенные в алифатических 15 углеводородах, ацетоне, толуоле, ксилоле или при необходимости в смесях указанных растворителей.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения синтез полиуретана осуществляют следующим образом.

На первой стадии синтеза согласно изобретению предпочтительно используют 20 максимально обезвоженный простой полиэфирдиол. Удаление воды из простого полиэфирдиола можно осуществлять путем азеотропной отгонки, сушки под вакуумом или другими известными специалистам методами. Так, например, путем азеотропной отгонки воду из простого полиэфирдиола можно удалять до остаточного влагосодержания, которое перед подачей диизоцианатов составляет около 300 частей 25 на млн. Подготовка простого полиэфирдиола к непосредственному синтезу может заключаться, например, в следующем:

- удаление воды до обеспечения достаточно низкого остаточного влагосодержания (предпочтительно около 300 частей на млн. или менее) путем отгонки под вакуумом и последующее смешивание простого полиэфирдиола с растворителем, или

30 - смешивание простого полиэфирдиола с растворителем, таким как ксилол, толуол или ацетон, и удаление воды путем последующей азеотропной отгонки, например, до влагосодержания около 300 частей на млн., однако растворитель при этом удаляют не полностью, что позволяет использовать раствор простого полиэфира в остающемся растворителе для последующей реакции в растворе.

35 Перед взаимодействием с диизоцианатами показатель pH раствора диола в растворителе можно устанавливать в области 7 или ниже и при необходимости буферировать раствор, например, путем обессоливания или добавления кислоты или смеси разных кислот. При этом можно использовать неорганические или органические кислоты, например, такие как соляная кислота, серная кислота, сернистая кислота, 40 азотная кислота, фосфорная кислота, фтористоводородная кислота, угольная кислота, органические кислоты, в частности, яблочная кислота, лимонная кислота, щавелевая кислота, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота или масляная кислота.

Степень этоксилирования используемых этоксилированных алифатических спиртов 45 предпочтительно находится в интервале по меньшей мере от 2 до 30, особенно предпочтительно от 3 до 25 и еще более предпочтительно от 3 до 20. В наиболее предпочтительном варианте по меньшей мере один из используемых алифатических спиртов является разветвленным неионным соединением, получаемым из насыщенного

изомерного спирта с тринадцатью атомами углерода формулы  $RO(CH_2CH_2O)_xH$ , в которой R означает алкильный остаток с 13 атомами углерода, предпочтительно изоалкильный остаток с 13 атомами углерода, и x означает 3, 5, 6, 6, 5, 7, 8, 10, 12, 15 или 20, предпочтительно 10 (коммерчески доступные продукты фирмы BASF SE под торговым названием Lutensol<sup>®</sup>ТО, например, Lutensol<sup>®</sup>ТО 10 в случае если x означает 10).

Молярное отношение исходных простых полиэфирдиолюв к исходным диизоцианатам может находиться в интервале от 1:1,1 до 1:1,9. Указанное молярное отношение предпочтительно находится в интервале от 1:1,1 до 1:1,8. Указанное молярное отношение особенно предпочтительно находится в интервале от 1:1,1 до 1:1,75. В наиболее предпочтительном варианте указанное молярное отношение составляет от 1:1,2 до 1:1,75. Указанное отношение, очевидно, может составлять также 1:x, причем x означает число, большее или равное 1,3, предпочтительно большее или равное 1,5.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения в молекулах предлагаемых полиуретанов предпочтительно присутствует только один или два участка (Р).

В соответствии с особым вариантом осуществления предлагаемого способа помимо указанных выше диапазонов соотношений между простыми полиэфирдиолами и диизоцианатами выбирают надлежащее молярное отношение исходных простых полиэфирдиолюв к исходным этоксилированным алифатическим спиртам, которому соответствует интервал от 5:1 до 1:2. Молярное отношение исходных простых полиэфирдиолюв к исходным этоксилированным алифатическим спиртам предпочтительно находится в интервале от 2:1 до 1:1,8, особенно предпочтительно в интервале от 1:1 до 1:1,6 и наиболее предпочтительно составляет 1:1,5.

В еще более предпочтительном варианте осуществления предлагаемого способа молярное соотношение между всеми тремя исходными веществами для синтеза предлагаемых полиуретанов, то есть молярное соотношение между простыми полиэфирдиолами, диизоцианатами и этоксилированными алифатическими спиртами, составляет 1:1,75:1,5.

Кроме того, объектом настоящего изобретения является применение предлагаемых полиуретанов ПУ и получаемых согласно изобретению полиуретанов для изготовления содержащих воду косметических средств. При этом предпочтительными являются средства, которые содержат по меньшей мере 5% масс., прежде всего по меньшей мере 20% масс., еще более предпочтительно по меньшей мере 30% масс. и наиболее предпочтительно по меньшей мере 50% масс. воды. Под содержащими воду средствами согласно изобретению подразумевают, например, растворы, эмульсии, суспензии или дисперсии.

Согласно изобретению кроме предлагаемых полиуретанов ПУ и получаемых согласно изобретению полиуретанов для изготовления косметических средств можно использовать также другие вещества, например, такие как обычные вспомогательные вещества (например, диспергаторы и/или стабилизаторы), поверхностно-активные вещества, консерванты, антивспениватели, отдушки, смачивающие агенты, загустители, красители, пластификаторы, увлажняющие средства и/или другие полимеры.

Предлагаемые полиуретаны ПУ и смеси получаемых согласно изобретению полиуретанов предпочтительно можно использовать для изготовления содержащих воду косметических средств, которые содержат по меньшей мере одну соль, или по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество или их смеси.

В соответствии с настоящим изобретением под поверхностно-активными веществами

подразумевают также эмульгаторы, а также смеси поверхностно-активных веществ с эмульгаторами. В соответствии с настоящим изобретением под солью подразумевают соли и солеподобные структуры, в том числе и с низким показателем  $pK_s$ , а также их смеси.

5 Предлагаемые полиуретаны ПУ и получаемые согласно изобретению полиуретаны особенно предпочтительно используют для изготовления средств, которые содержат по меньшей мере 0,05% масс. соль и/или по меньшей мере 0,5% масс. поверхностно-активных веществ, и еще более предпочтительно для изготовления препаратов, которые содержат по меньшей мере 0,1% масс. соли и/или по меньшей мере 1% масс.

10 поверхностно-активных веществ.

В другом варианте осуществления изобретения предлагаемые полиуретаны ПУ и получаемые согласно изобретению полиуретаны используют для изготовления средств, которые содержат до 20% масс., предпочтительно до 10% масс., особенно предпочтительно 5% масс. или менее соли. В другом варианте осуществления

15 изобретения предлагаемые полиуретаны ПУ и получаемые согласно изобретению полиуретаны используют для изготовления средств, которые содержат до 25% масс., предпочтительно до 20% масс., особенно предпочтительно 15% масс. или менее поверхностно-активных веществ.

В другом варианте осуществления изобретения предлагаемые полиуретаны ПУ и

20 получаемые согласно изобретению полиуретаны используют для изготовления средств, которые содержат до 10% масс., предпочтительно до 5% масс. соли, и до 20% масс., предпочтительно до 15% масс. поверхностно-активных веществ.

Предлагаемые полиуретаны ПУ и получаемые согласно изобретению полиуретаны особенно предпочтительно используют для изготовления средств, которые являются

25 эмульсиями типа «масло в воде». Содержание масла в подобных эмульсиях типа «масло в воде» в типичных случаях находится в интервале от 0 до 40% масс. Согласно изобретению предпочтительно изготавливают эмульсии типа «масло в воде», содержание масла в которых составляет от 5 до 40% масс., в особенности от 10 до 35% масс. и прежде всего от 15 до 30% масс.

30 Предлагаемые полиуретаны ПУ и получаемые согласно изобретению полиуретаны еще более предпочтительно используют для изготовления средств, которые являются эмульсиями типа «масло в воде» и содержат по меньшей мере одну соль.

Под косметическими средствами, которые содержат предлагаемый полиуретан, подразумевают, например, растворы, эмульсии, суспензии или дисперсии.

35 В одном из вариантов осуществления изобретения предлагаемое средство является дисперсией, предпочтительно водной дисперсией предлагаемых полиуретанов ПУ, которая может быть получена из реакционных продуктов путем их переработки, осуществляемой по завершении процесса синтеза. Для этого, например, удаляют растворитель, добавляют воду и создают дисперсию. При необходимости можно

40 добавлять также консервант и/или стабилизатор.

В одном из вариантов осуществления изобретения дисперсия содержит до 25% масс. предлагаемых полиуретанов. В другом варианте осуществления изобретения содержание твердого вещества в указанной дисперсии составляет 20% масс.

Указанная дисперсия дополнительно может содержать по меньшей мере один

45 консервант и/или по меньшей мере один стабилизатор, который защищает от воздействия радикалов. Еще более предпочтительными являются водные дисперсии, содержащие до 20% масс. предлагаемых полиуретанов, пригодный для косметического использования консервант и при необходимости по меньшей мере один пригодный для косметического

использования стабилизатор, который защищает от радикалов. Пригодные консерванты и стабилизаторы для защиты от радикалов, например, такие как токоферол, известны специалистам (речь при этом может идти не только о токофероле).

Для изготовления средств, которые могут являться, например, растворами, эмульсиями, суспензиями или дисперсиями, предлагаемые полиуретаны предпочтительно используют в виде водных дисперсий, которые могут быть получены в результате переработки продуктов синтеза полиуретанов (например, удаления растворителя, добавления воды и при необходимости консерванта и/или стабилизатора).

В другом варианте осуществления изобретения в зависимости от сферы использования в средствах могут присутствовать стандартные добавки. К ним относятся обычно используемые вспомогательные вещества (например, диспергаторы и/или стабилизаторы), поверхностно-активные вещества, консерванты, антивспениватели, отдушки, смачивающие агенты, загустители, красители и/или другие полимеры, причем перечень возможных других веществ не ограничивается указанными добавками. Подобные добавки, используемые, например, в сфере производства косметических средств, дисперсионных красок или средств защиты растений, известны специалистам.

Согласно изобретению для изготовления содержащих воду косметических средств предпочтительно не следует использовать другие загустители, кроме предлагаемых полиуретанов.

Предлагаемые полиуретаны ПУ обладают разными преимуществами. Одним из них является способность полиуретанов ПУ модифицировать реологические свойства содержащих их предлагаемых в изобретении косметических средств.

Под модифицированием реологических свойств того или иного вещества в самом общем случае подразумевают изменение его деформационных и текучих свойств.

Наиболее важным реологическим свойством является вязкость. Понятие «вязкость» известно специалистам.

Под вязкостью обычно подразумевают текучесть жидкости. Она является результатом взаимодействия межмолекулярных сил в жидкости, то есть определяется когезией (внутримолекулярными взаимодействиями) и адгезией (межмолекулярными взаимодействиями). Вязкость является характеристикой текучих свойств жидкости. Высокая вязкость означает, что жидкость обладает густой консистенцией, в то время как низкая вязкость означает, что жидкость обладает повышенной текучестью.

Под модифицированием реологии жидкостей прежде всего подразумевают повышение их вязкости, обычно называемое также загущением. Подобное повышение вязкости жидкостей может возрасти вплоть до возникновения гелей или твердых тел.

Предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, которые обеспечивают повышение динамической вязкости содержащих воду препаратов. Предлагаемые в изобретении полиуретаны можно рассматривать в качестве альтернативы известным из уровня техники загустителям, позволяющую решить указанную выше задачу модифицирования реологических свойств содержащих воду препаратов.

Предпочтительными являются полиуретаны ПУ, динамическая вязкость водных дисперсий которых концентрацией 10% масс., измеренная описанным ниже методом при скорости сдвига 100 1/с, составляет по меньшей мере 100 мПа·с, особенно предпочтительно по меньшей мере 200 мПа·с, еще более предпочтительно по меньшей мере 300 мПа·с. При этом водные дисперсии предлагаемых полиуретанов ПУ могут вести себя либо как ньютоновские, либо как структурно-вязкие жидкости. Динамическая вязкость структурно-вязких дисперсий предлагаемых полиуретанов ПУ предпочтительно

составляет по меньшей мере 1000 мПа·с, особенно предпочтительно по меньшей мере 3000 мПа·с (речь при этом идет об измеряемой описанным ниже методом вязкости водных дисперсий концентрацией 10% масс. при скорости сдвига 100 1/с).

5 Специалистам известно, что многие загустители утрачивают присущую им загущающую эффективность в содержащих воду косметических средствах, то есть в случае дополнительного присутствия в последних солей и/или поверхностно-активных веществ их вязкость снижается. В отличие от этого в предпочтительном варианте осуществления изобретения предлагаемые полиуретаны ПУ обеспечивают стабилизацию вязкости содержащих воду средств также и в случае добавления к ним соли и/или 10 поверхностно-активного вещества. Особенно предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, добавление которых к содержащим воду средствам при концентрации в последних соли, составляющей 0,5% масс. или более, обуславливает стабилизацию измеряемой, как описано ниже, динамической вязкости. Особенно 15 предпочтительным являются такие полиуретаны, которые обеспечивают стабилизацию динамической вязкости при добавлении 0,5% масс. или более соли и 1% масс. или более поверхностно-активного вещества, причем последовательность добавления не имеет существенного значения.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения вязкость содержащих воду средств, которые содержат по меньшей мере одну соль, вследствие присутствия 20 в средстве предлагаемых полиуретанов ПУ возрастает по сравнению со средствами, которые содержат только соль или только предлагаемые полиуретаны ПУ. При этом последовательность добавления предлагаемых полиуретанов ПУ и соли не играет существенной роли.

Особенно предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, которые 25 обеспечивают повышение измеряемой, как указано ниже, динамической вязкости содержащих воду препаратов, если последние содержат по меньшей мере одну соль, по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество или их смеси. Особенно предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, которые обеспечивают повышение измеряемой, как указано ниже, динамической вязкости содержащих воду 30 препаратов при концентрации соли 0,5% масс. или более. Особенно предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, которые обеспечивают повышение динамической вязкости по сравнению с средствами, содержащими менее 0,5% масс., предпочтительно 0,1% масс. соли, или менее 1% масс., предпочтительно 0,5% масс. поверхностно-активного вещества.

35 Еще более предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны ПУ, которые обеспечивают повышение измеряемой, как описано ниже, динамической вязкости содержащих воду средств при концентрации соли 0,05% масс. или более. Особенно предпочтительными являются предлагаемые полиуретаны, которые обеспечивают повышение динамической вязкости по сравнению со средствами, содержащими менее 40 0,05% масс., предпочтительно 0,01% масс. соли, или менее 0,5% масс., предпочтительно 0,1% масс. или менее поверхностно-активного вещества.

Другим преимуществом предлагаемых полиуретанов является образование мицелл в воде. Критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) называют минимально возможную концентрацию того или иного вещества, в большинстве случаев вещества 45 с гидрофобными и гидрофильными участками молекул, при которой происходит самопроизвольное образование мицелл. Определяемая, как описано ниже, критическая концентрация мицеллообразования предлагаемых полиуретанов в воде предпочтительно меньше или равна 1 г/л, особенно предпочтительно меньше или равна 0,5 г/л, более

предпочтительно меньше или равна 0,25 г/л и еще более предпочтительно меньше или равна 0,1 г/л.

В связи с толерантностью по отношению к одновременно присутствующим в высоких концентрациях солям и поверхностно-активным веществам предлагаемые в полиуретаны ПУ предпочтительно можно использовать также в качестве загустителей при экстремальных значениях показателя рН в средствах, предназначенных для осуществления косметической обработки в домашних условиях, например, таких как жидкие средства для очищения кожи.

Предлагаемые полиуретаны ПУ также пригодны в качестве средств модифицирования реологии средств, содержащих пероксид водорода.

Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения настоящего изобретения и не ограничивают его объема.

#### Примеры

В отсутствие особых указаний все количественные данные приведены в массовых процентах (% масс.).

#### Определение динамической вязкости

Динамическую вязкость предлагаемых полиуретанов ПУ измеряют при 23°C для соответствующих водных дисперсий концентрацией 10% масс. В приведенных ниже примерах динамическую вязкость всегда определяют при скоростях сдвига 100 1/с и 350 1/с. Использование указанных скоростей сдвига позволяет однозначно судить о поведении предлагаемых полиуретанов ПУ в водных дисперсиях, то есть о том, являются они структурно-вязкими или ньютоновскими загустителями.

Для определения динамической вязкости согласно DIN 53019 используют:

- ротационный вискозиметр Physica Rheolab MCI Portable фирмы Anton Paar,
- цилиндр измерительной системы Z4 диаметром 14 мм (согласно DIN 53019).

#### Пример синтеза 1. Получение полиуретанов ПУ.1

17,75 кг линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol® E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 23,50 кг ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 140 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 13,1 г уксусной кислоты в 500 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию инициировали путем добавления 37,28 г неоеканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводов с ксилолом, а также 870,0 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,27% масс.

После этого добавляли растворенную в ксилоле смесь, содержащую 1,42 кг неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 10, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol® TO10 фирмы BASF SE), и 1,64 кг смеси неионных этоксилированных алифатических спиртов со средней степенью этоксилирования 11, полученной из смеси насыщенных спиртов с 16/18 атомами углерода (например, продукта Lutensol® AT11 фирмы BASF SE). Реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли до остаточного содержания

менее 500 частей на млн. путем последующий отгонки в вакууме при повышенной температуре.

Полученный продукт ПУ.1 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными и/или неразветвленными участками (Т). Отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (Р) в полиуретанах ПУ.1 в типичных случаях составляет 1:12,4 (в случае если участки (S) состоят из 11 этиленоксидных остатков), соответственно 1:13,6 (в случае если участки (S) состоят из 10 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (Р) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.1 диспергировали в 86,73 кг воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.1 ( $M_n$  17600 г/моль,  $M_w$  30500 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,5% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.1 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 7700 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 5900 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует слабо выраженному структурно-вязкому поведению.

Пример синтеза 2. Получение полиуретанов ПУ.2

17,75 кг линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 23,50 кг ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 250 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 13,1 г уксусной кислоты в 500 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия.

Полимеризацию инициировали путем добавления 37,28 г неодаканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 870,0 г растворенного в ксилоле гексаметилендиизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,29% масс.

После этого добавляли растворенную в ксилоле смесь, содержащую 0,95 кг неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 10, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> T010 фирмы BASF SE), и 2,19 кг смеси неионных этоксилированных алифатических спиртов со средней степенью этоксилирования 11, полученной из смеси насыщенных спиртов с 16/18 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> AT11 фирмы BASF SE). Реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс.

Ксилол удаляли до остаточного содержания менее 500 частей на млн. путем последующий отгонки в вакууме при повышенной температуре.

Полученный продукт ПУ.2 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными и/или неразветвленными участками (Т). Отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (Р) в полиуретанах ПУ.2 в типичных случаях составляет 1:12,4 (в случае если участки (S) состоят из 11 этиленоксидных остатков), соответственно 1:13,6 (в случае если участки (S) состоят из 10 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (Р) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.2 диспергировали в 87,02 кг воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.2 ( $M_n$  16700 г/моль,  $M_w$  29500 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,0% масс.. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.2 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 26200 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 12800 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует выраженному структурно-вязкому поведению.

#### Пример синтеза 3. Получение полиуретанов ПУ.3

120,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси составляло менее 300 частей на млн..

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C. Полимеризацию инициировали путем добавления 42 мг неодеканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов, а также 5,88 г растворенного в ксилоле гексаметилендиизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,25% масс.

После этого добавляли 19,20 г растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 10, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> TO10 фирмы BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли до остаточного содержания менее 500 частей на млн. путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре.

Полученный продукт ПУ.3 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.3 составляет 1:13,6 (в случае если участки (S) состоят из 10 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.3 диспергировали в 580,3 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.3 ( $M_n$  27200 г/моль,  $M_w$  51900 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,0% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.3 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 680 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 640 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует ньютоновскому поведению.

#### Пример синтеза 4. Получение полиуретанов ПУ.4

17,75 кг линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 23,50 кг ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 120 частей на млн..

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 13,1 г уксусной кислоты в 500 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия.

Полимеризацию инициировали путем добавления 37,28 г неодаканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводов с ксилолом, а также 870,0 г растворенного в ксилоле гексаметилендиизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,26% масс.

5 После этого добавляли 2,84 кг растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 10, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol® TO10 фирмы BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли до  
10 остаточного содержания менее 500 частей на млн. путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре.

Полученный продукт ПУ.4 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в  
15 полиуретанах ПУ.4 составляет 1:13,6 (в случае если участки (S) состоят из 10 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.4 диспергировали в 85,84 кг воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.4 ( $M_n$  19200 г/моль,  $M_w$  30800  
20 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 18,1% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.1 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 600 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 570 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует поведению ньютоновского  
25 загустителя.

25 Пример синтеза 5. Получение полиуретанов ПУ.5

240,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol® E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 934,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры  
30 около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси составляло менее 300 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C. Полимеризацию инициировали путем добавления 84 мг растворенного в алифатических углеводородах неодаканоата цинка, а также 11,76 г растворенного в ксилоле гексаметилендиизоцианата и продолжали при  
35 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,22% масс.

После этого добавляли 20,70 г растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 3, полученного из насыщенного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol® AO3 фирмы  
40 BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее 500 частей на млн., и остаток диспергировали в 1089,8 г воды.

Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной  
45 массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.5 составляет 1:45,5 (в случае если участки (S) состоят из трех этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Охлажденные до комнатной температуры (25°C) полимеры ПУ.5 ( $M_n$  21300 г/моль,

$M_w$  36300 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,1% масс.. Вязкость водной дисперсии поли-эфирполиуретанов ПУ.5 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 10900 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 9200 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует слабо выраженному структурно-вязкому поведению.

#### Пример синтеза 6. Получение полиуретанов ПУ.6

180,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 180,00 г ацетона. После нагревания раствора до образования флегмы (внутренняя температура около 56°C) непрерывно добавляли еще 1362,4 г ацетона и одновременно отгоняли его в суммарном количестве 1362,4 г. Влагосодержание последующей реакционной смеси не превышало примерно 240 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C. Полимеризацию инициировали путем добавления 189 мг растворенного в алифатических углеводородах неодаканоата цинка, а также 8,82 г растворенного в ацетоне гексаметилендиизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,33% масс.

После этого добавляли 15,53 г растворенного в ацетоне неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 3, полученного из насыщенного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> AO3 фирмы BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ацетон удаляли путем последующий отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее 500 частей на млн., и остаток диспергировали в 817,4 г воды.

Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.6 составляет 1:45,5 (в случае если участки (S) состоят из трех этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Охлажденные до комнатной температуры (25°C) полимеры ПУ.6 ( $M_n$  24900 г/моль,  $M_w$  40000 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 19,6% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.6 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 8800 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 7800 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует слабо выраженному структурно-вязкому поведению.

#### Пример синтеза 7. Получение полиуретанов ПУ.7

120,00 г линейного полиэтилен гликоля со среднечисловой молекулярной массой 6000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E6000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 120 частей на млн..

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 107 мг уксусной кислоты в 5 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию инициировали путем добавления 252 мг неодаканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 5,88 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания

изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,25% масс.

После этого добавляли 22,20 г растворенной в ксилоле смеси неионных этоксилированных алифатических спиртов со средней степенью этоксилирования 11, полученной из смеси насыщенных спиртов с 16/18 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> AT11 фирмы BASF SE). Реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее 500 частей на млн.

Полученный продукт ПУ.7 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми неразветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.7 составляет 1:12,4 (в случае если участки (S) состоят из 11 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.7 диспергировали в 592,3 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.7 ( $M_n$  18700 г/моль,  $M_w$  30900 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,4% масс.. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.7 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 35500 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 14500 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует сильно выраженному структурно-вязкому поведению.

Пример синтеза 8. Получение полиуретанов ПУ.8

180,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 9000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E9000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 70 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 208 мг уксусной кислоты в 5 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию инициировали путем добавления 378 мг неодаканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 5,88 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,27% масс.

После этого добавляли 10,20 г растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического изомерного спирта со средней степенью этоксилирования 3, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> TO3 фирмы BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее 500 частей на млн.

Полученный продукт ПУ.8 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.8 составляет 1:68,2 (в случае если участки (S) состоят из трех этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.8 диспергировали в 784,3 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.8 ( $M_n$  27300 г/моль,  $M_w$  46500 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,2% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.8 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 1060 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с, соответственно 350 1/с), что соответствует выраженному ньютоновскому поведению.

Пример синтеза 9. Получение полиуретанов ПУ.9

180,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 9000 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E9000 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 70 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 208 мг уксусной кислоты в 5 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию инициировали путем добавления 378 мг неодаканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 5,88 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,28% масс.

После этого добавляли растворенную в ксилоле смесь, содержащую 5,10 г неионного этоксилированного алифатического изомерного спирта со средней степенью этоксилирования 3, полученного из насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> TO3 фирмы BASF SE), и 11,10 г смеси неионных этоксилированных алифатических спиртов со средней степенью этоксилирования 11, полученной из смеси насыщенных спиртов с 16/18 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> AT11 фирмы BASF SE). Реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли до остаточного содержания менее 500 частей на млн. путем последующей отгонки в вакууме при повышенной температуре.

Полученный продукт ПУ.9 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными и/или неразветвленными участками (T). Отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.9 в типичных случаях составляет 1:12,4 (в случае если участки (S) состоят из 11 этиленоксидных остатков), соответственно 1:68,2 (в случае если участки (S) состоят из трех этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.9 диспергировали в 764,0 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.9 ( $M_n$  25000 г/моль,  $M_w$  45500 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,8% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.9 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 7500 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с), соответственно 4500 мПа·с (скорость сдвига 350 1/с), что соответствует сильно выраженному структурновязкому поведению.

Пример синтеза 10. Получение полиуретанов ПУ.10

120,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 1500

г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E1500 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в  
5 приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 110 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 90 мг уксусной кислоты в 5 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию  
10 инициировали путем добавления 252 мг неodeканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 15,72 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,29% масс..

После этого добавляли 17,41 г растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 10, полученного из  
15 насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> TO10 фирмы BASF SE), и реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли путем последующий отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее  
20 500 частей на млн.

Полученный продукт ПУ.10 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.10 составляет 1:13,6 (в случае если участки (S) состоят из 10  
25 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,17.

Продукт ПУ.10 диспергировали в 612,5 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.10 ( $M_n$  18600 г/моль,  $M_w$  34900 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,1%  
30 масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.10 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 165 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с, соответственно 350 1/с), что соответствует выраженному ньютоновскому поведению.

Пример синтеза 11. Получение полиуретанов ПУ.11

90,00 г линейного полиэтиленгликоля со среднечисловой молекулярной массой 1500  
35 г/моль (например, продукта Pluriol<sup>®</sup> E1500 фирмы BASF SE) растворяли в атмосфере азота в 467,00 г ксилола. После нагревания полученного раствора до температуры около 140°C ксилол отгоняли в таком количестве, чтобы содержание воды в приготовленной впоследствии реакционной смеси не превышало примерно 80 частей на млн.

Затем полимерный раствор охлаждали до 50°C и смешивали с раствором 68 мг уксусной кислоты в 5 мл ксилола, используемым в качестве буфера для ранее введенного в полиэтиленгликоль определенного количества ацетата калия. Полимеризацию  
40 инициировали путем добавления 189 мг неodeканоата цинка, растворенного в смеси алифатических углеводородов с ксилолом, а также 17,64 г растворенного в ксилоле гексаметилен-диизоцианата и продолжали при 50°C до остаточного содержания изоцианата в реакционной смеси, составляющего 0,97% масс.

После этого добавляли 99,00 г растворенного в ксилоле неионного этоксилированного алифатического спирта со средней степенью этоксилирования 20, полученного из

насыщенного изомерного спирта с 13 атомами углерода (например, продукта Lutensol<sup>®</sup> TO20 фирмы BASF SE). Реакционную смесь нагревали при 50°C до тех пор, пока содержание изоцианата не снижалось до 0% масс. Ксилол удаляли путем последующий отгонки в вакууме при повышенной температуре до остаточного содержания менее 500 частей на млн..

Полученный продукт ПУ.11 представляет собой смесь линейных полиуретанов с концевыми разветвленными участками (Т). Типичное отношение молекулярной массы гидрофильного участка (S) к молекулярной массе гидрофильного участка (P) в полиуретанах ПУ.11 составляет 1:1,7 (в случае если участки (S) состоят из 20 этиленоксидных остатков).

Молярное отношение участков (P) к участкам (D) составляет 1:1,75.

Продукт ПУ.11 диспергировали в 826,6 г воды, и полученную дисперсию охлаждали до комнатной температуры (25°C). Смесь полимеров ПУ.11 ( $M_n$  4000 г/моль,  $M_w$  9000 г/моль) находилась в виде водной дисперсии с содержанием твердого вещества 20,0% масс. Вязкость водной дисперсии полиэфирполиуретанов ПУ.11 концентрацией 10% масс. при 23°C составляла 150 мПа·с (скорость сдвига 100 1/с, соответственно 350 1/с), что соответствует выраженному структурно-вязкому поведению.

Определение критической концентрации мицеллообразования

Критическую концентрацию мицеллообразования предлагаемых в изобретении полиуретанов в воде определяли методом динамического светорассеяния.

Для определения ККМ использовали гониометр SP-86 (изготовитель фирма ALV-Laser Vertriebsgesellschaft MBH, Ланген, Германия) в виде комбинированного DLS/SLS-устройства. Устройство включало также корреляционный блок ALV 5000 и ксеноновый/неоновый лазер с длиной волны 633 нм (оба узла также были изготовлены фирмой ALV, Ланген). Измерения осуществляли при концентрациях от 0,0001 до 10 г/л, угле измерения 90° и температуре 23°C. Результаты измерений оценивали с помощью известной из уровня техники программы CONTIN (вынужденная инверсия) с интенсивным распределением (программа также разработана фирмой ALV, Ланген).

Сравнительный пример

Для сравнения определяли критическую концентрацию мицеллообразования неионного, гидрофобно модифицированного, этоксилированного полиуретана согласно уровню техники, полученного из стеарилового спирта, диизоцианата и

полиэтиленгликоля (продукта Aculyn<sup>®</sup> 46 фирмы Rohm & Haas). Продукт Aculyn<sup>®</sup> 46 не обладал измеримой критической концентрацией мицеллообразования. В интервале концентраций от 0,001 до 10 г/л в качестве основного компонента в области длин волн от 100 до 500 нм постоянно наблюдали крупные неопределенные агрегаты.

ККМ полиуретанов согласно настоящему изобретению

Для смесей полиуретанов ПУ.1, соответственно ПУ.2, из приведенных выше примеров синтеза 1 и 2 при концентрации 0,1 г/л были обнаружены вполне определенные мицеллы, обладающие средним диаметром 30 нм. Таким образом, критическая концентрация мицеллообразования для обоих указанных образцов составляла менее 0,1 г/л. Для полиуретанов ПУ.4, полученных согласно приведенному выше примеру синтеза 4, при концентрации 1 г/л были обнаружены мицеллы диаметром 17 нм, а также мицеллы со средним размером 15 нм и незначительное количество неопределенных агрегатов размером около 200 нм. Таким образом, критической концентрации мицеллообразования в данном случае также соответствует область концентраций ниже 0,1 г/л.

Пример рецептур 1. Приготовление косметических препаратов Z.1.1-Z.1.5 на неионной

основе с использованием полиуретанов ПУ.1-ПУ.5

Косметические препараты готовили путем добавления водной фазы В к масляной фазе А и последующего смешивания полученной эмульсии типа «масло в воде» с консервантом (фазой С). Получали косметические препараты Z.1.1-Z.1.5 на неионной

5

Фаза	Ингредиенты	Z.1.1	Z.1.2	Z.1.3	Z.1.4	Z.1.5
Фаза А	Цетеарет-6, стеариловый спирт	2,0 г				
	Цетеарет-25	2,0 г				
	Цетеариловый спирт	2,5 г				
	Парафиновое масло	5,0 г				
	Цетеарил этилгексаноат	5,0 г				
Фаза В	Полиуретан	ПУ.1 0,5 г	ПУ.2 0,5 г	ПУ.3 2,0 г	ПУ.4 2,0 г	ПУ.5 0,5 г
	1,2-Пропиленгликоль	5,0 г				
	Вода	77,5 г	77,5 г	76,0 г	76,0 г	77,5 г
Фаза С	Консервант Euxyl® K300 от фирмы Fischer-Chemie, г. Висбаден, DE (смесь феноксиэтанола, метилпарабена, этилпарабена, бутилпарабена, пропилпарабена, изо-бутилпарабена)	0,5 г				

10

15

Пример 2. Приготовление косметических препаратов Z.2.1-Z.2.5 на неионной основе с использованием полиуретанов ПУ.1-ПУ.5

20

Косметические препараты готовили путем добавления водной фазы В к масляной фазе А и последующего смешивания полученной эмульсии типа «масло в воде» с консервантом (фазой С). Получали косметические препараты Z.2.1-Z.2.5 на неионной основе (смотри таблицу 2).

25

Фаза	Ингредиенты	Z.2.1	Z.2.2	Z.2.3	Z.2.4	Z.2.5
Фаза А	Глицерил стеарат	2,0 г				
	Стеариловый спирт	2,0 г				
	Циклопентасилоксан, циклогексасилоксан	3,0 г				
	Дикаприлиловый эфир	3,0 г				
	Диметикон	2,0 г				
	Алюминий крахмал октенилсукцинат	1,0 г				
Фаза В	ПЭГ-40 стеарат	2,0 г				
	Полиуретан	ПУ.1 0,5 г	ПУ.2 0,5 г	ПУ.3 2,0 г	ПУ.4 2,0 г	ПУ.5 0,5 г
	Глицерин	5,0 г				
	Вода	79,0 г	79,0 г	77,5 г	77,5 г	79,0 г
Фаза С	Консервант Euxyl® K300 от фирмы Fischer-Chemie, г. Висбаден, DE (смесь феноксиэтанола, метилпарабена, этилпарабена, бутилпарабена, пропилпарабена, изо-бутилпарабена)	0,5 г				

30

35

40

Определение динамической вязкости содержащих вспомогательные вещества препаратов

Динамическую вязкость содержащих воду препаратов, в которых присутствовали дополнительные вспомогательные вещества, например, динамическую вязкость косметических препаратов, приготовленных в соответствии с приведенным ниже примером, определяли с помощью вискозиметра Брукфильда типа DV-II+Pro (модель RVDVII+Pro, фирма Brookfield). В качестве измерительной системы использовали RV-

45

шпиндель (температура 20°C, частота вращения 20 об/мин).

Вязкость косметических препаратов Z.1.1-Z.1.5 на неионной основе в зависимости от концентрации соли

5 Таблица 3  
Вязкость косметических препаратов Z.1.1-Z.1.5 в зависимости от концентрации соли

Препарат	Динамическая вязкость [Па*с]				
	0% масс. NaCl	0,5% масс. NaCl	2,0% масс. NaCl	5,0% масс. NaCl	10,0% масс. NaCl
Z.1.1	33,2	24,0	13,2	7,9	7,0
Z.1.2	39,5	29,8	14,8	11,0	11,3
Z.1.3	4,1	6,1	6,3	7,7	8,6
Z.1.4	3,0	4,3	3,9	4,3	2,4
Z.1.5	11,3	9,7	6,9	5,1	3,8

10

При добавлении соли к препарату Z.1.3 наблюдается повышение вязкости, в то время как при добавлении соли к препарату Z.1.4 вязкость в основном остается на неизменном уровне. Достаточно высокого эффекта загущения препаратов Z.1.1, Z.1.2 и Z.1.5 достигают также при умеренной подаче соли.

15

Вязкость косметических препаратов Z.2.1-Z.2.5 на неионной основе в зависимости от концентрации соли

20 Таблица 4  
Вязкость косметических препаратов Z.2.1-Z.2.5 в зависимости от концентрации соли

Препарат	Динамическая вязкость [Па*с]				
	0% масс. NaCl	0,5% масс. NaCl	2,0% масс. NaCl	5,0% масс. NaCl	10,0% масс. NaCl
Z.2.1	23,3	18,0	15,0	10,6	5,3
Z.2.2	16,4	11,2	9,5	7,6	4,6
Z.2.3	13,1	14,4	15,6	18,0	20,3
Z.2.4	5,4	13,0	13,3	15,2	13,7
Z.2.5	27,0	30,6	23,5	23,8	16,1

25

При добавление соли к препарату Z.2.5 наблюдается стабильная и даже возрастающая вязкость. Этот эффект еще в большей степени характерен для препаратов Z.2.3 и Z.2.4: при добавлении 10% масс. соли происходит сильное повышение динамической вязкости. Достаточно высокого эффекта загущения препаратов Z.2.1 и Z.2.2 достигают также при умеренной подаче соли.

30

#### Формула изобретения

1. Вододиспергируемый полиуретан (ПУ), получаемый в присутствии карбоксилата цинка, с преимущественно линейными основными цепями, состоящими из чередующихся гидрофильных и гидрофобных участков, причем:

35

а. оба концевых участка (Т) гидрофобны, при этом по меньшей мере один гидрофобный концевой участок (Т) представляет собой разветвленный алкильный остаток,

б. непосредственно к каждому участку (Т) присоединен гидрофильный участок (S),  
с. по меньшей мере к одному концу каждого из участков (S) непосредственно присоединен по меньшей мере один гидрофобный участок (D), и

40

д. основная цепь содержит по меньшей мере один гидрофильный участок (Р), причем при наличии более одного участка (Р) два участка (Р) разделены по меньшей мере одним гидрофобным участком (D),

45

и полиуретан содержит по меньшей мере три гидрофильных участка, отношение молекулярной массы любого из гидрофильных участков (S) к молекулярной массе любого из гидрофильных участков (Р) находится в интервале от 1:1,4 до 1:70, по меньшей

мере два гидрофобных участка (D) являются алифатическими диизоцианатными остатками и по меньшей мере один гидрофильный участок (P) является остатком простого полиэфира со среднечисловой молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль,

5 или смесь разных полиуретанов (ПУ), указанных выше.

2. Полиуретан по п.1, отличающийся тем, что все гидрофильные участки являются остатками простого полиэфира.

3. Полиуретан по п.1, отличающийся тем, что оба гидрофильных участка (S) являются этиленоксидными остатками.

10 4. Полиуретан по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что по меньшей мере один гидрофильный участок (P) имеет среднечисловую молекулярную массу, равную от 1500 до 10000 г/моль.

5. Способ получения полиуретанов по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что его осуществляют в две стадии, при этом на первой стадии осуществляют взаимодействие по меньшей мере одного простого полиэфирдиола по меньшей мере с одним алифатическим диизоцианатом в присутствии карбоксилата цинка и в среде растворителя, получаемый продукт на второй стадии подвергают взаимодействию по меньшей мере с одним этоксилированным алифатическим спиртом в среде растворителя, а затем осуществляют удаление растворителей и добавляют воду.

20 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что отношение используемых простых полиэфирдиолов к используемым диизоцианатам находится в интервале от 1:1,1 до 1:1,75.

7. Применение полиуретанов по одному из пп.1-4 или полиуретанов, получаемых способом по п.5 или 6, для изготовления содержащего воду косметического средства.

25 8. Применение по п.7, отличающийся тем, что косметическое средство содержит по меньшей мере одну соль, или по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество или их смеси.

9. Косметическое средство, содержащее по меньшей мере один полиуретан по одному из пп.1-4 или по меньшей мере один полиуретан, получаемый способом по п.5 или 6.

30 10. Косметическое средство по п.9, отличающийся тем, что оно является водной дисперсией.

35

40

45