



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 053**

51 Int. Cl.:

C08G 77/28 (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01)

A61K 8/899 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

C08G 77/392 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08746782 .5**

96 Fecha de presentación : **24.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2144954**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54

Título: **Polímero de silicona injertado y productos hechos con el mismo.**

30

Prioridad: **27.04.2007 JP 2007-119340**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73

Titular/es:
3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, Minnesota 55133-3427, US

72

Inventor/es: **Yamada, Takeshi y**
Haramizu, Satoshi

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 053 T3

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

DESCRIPCIÓN

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros de silicona injertados y a productos hechos con los mismos, en especial a productos para el cuidado personal incluyendo cosméticos.

Antecedentes de la técnica relacionada

10 Los cosméticos se usan ampliamente para la limpieza, cuidado, protección y mejorar el aspecto de la piel, cabello y uñas. Los cosméticos para la piel preparados en forma de geles, emulsiones o cremas se usan para prevenir y mejorar la piel áspera que puede resultar cuando la piel se lava o expone al agua en el trabajo. Dichos cosméticos para la piel ajustan el equilibrio de humedad de la piel suministrando agua, agentes humectantes y aceites a la piel, teniendo por lo tanto un efecto humectante y suavizante.

15 Las amas de casa, médicos y peluqueros están entre las personas que realizan limpiezas u otro tipo de trabajo con agua y tienen riesgo de tener la piel áspera. La aspereza de la piel puede avanzar antes de poder suministrar humedad, agentes humectantes y aceites, produciéndose a menudo inflamación en casos más graves. Cuando ocurre esto, una práctica habitual es aplicar una crema de manos que incluye vaselina o un agente humectante como componentes no volátiles. Sin embargo, puesto que las cremas de manos se van con el agua durante la limpieza o el trabajo con agua y tienden a pegarse a los objetos con los que están en contacto, pueden requerir el que se vuelvan aplicar con frecuencia para mantener los beneficios terapéuticos y normalmente no tienen una duración prolongada.

20 Los cosméticos protectores de la piel que forman recubrimientos resistentes al agua sobre la piel antes de alguna actividad del usuario, son útiles ayudando a evitar la pérdida de humedad, factores humectantes naturales y lípidos, que se experimenta durante la posterior limpieza o trabajo con agua, ayudando así a prevenir la aspereza de la piel. Dichos cosméticos normalmente contienen aceites de silicona o polímeros acrílicos formadores de película o polímeros de silicona para proporcionar repelencia al agua.

25 Se describen cosméticos protectores de la piel que usan resinas de silicona orgánicas, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa examinada nº 6-15448 y publicación de patente japonesa nº 2539190.

30 Otros cosméticos protectores de la piel incluyen cosméticos protectores solares que protegen la piel bloqueando los componentes de rayos ultravioletas en la luz solar, en concreto UVA (320 nm-400 nm) y UVB (290 nm-320 nm), y lociones bronceadoras que ayudan a producir una piel uniformemente bronceada sin causar eritema inducido por rayos UVB. En especial, cuando se usan con los rayos ultravioletas fuertes del verano, es importante que los cosméticos protectores solares formen recubrimientos resistentes al agua con el fin de fijar los ingredientes de modo que no se vayan al agua del mar o por el sudor. Los cosméticos protectores solares que usan una resina de silicona orgánica se describen, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa examinada nº 6-72085.

35 Productos para el cuidado del cabello utilizan agentes acondicionadores que incluyen tensioactivos catiónicos o siliconas modificadas con amino, pero éstos pueden producir una sensación de pegajosidad así como reacciones alérgicas. Aunque a veces se usan proteínas como agentes acondicionadores, su adherencia es pequeña y se van con el agua del lavado fácilmente.

40 Los cosméticos para maquillaje que se aplica sobre la piel, cabello y uñas, y en especial la piel y las pestañas, deberían formar recubrimientos resistentes al agua y resistentes al sebo para prevenir el deterioro o el desgaste del maquillaje debido al sudor, lágrimas y sebo. Se ha intentado la mejora de la adherencia de los cosméticos de maquillaje a la piel dispersando pigmentos o polvos inorgánicos en bases de aceites, pero éstos tienden a producir una sensación pegajosa. La publicación de patente japonesa nº 3552741 describe un cosmético de maquillaje de ojos que contiene una resina de silicona orgánica y un polímero de silicona-acrílico obtenido por polimerización por radicales de un monómero polimerizable por radicales compuesto principalmente de un éster de ácido (met)acrílico, con un compuesto de polidimetilsiloxano que tiene un grupo polimerizable por radicales en un extremo de la cadena molecular.

45 La publicación de patente japonesa nº 2700816 también describe la aplicación de un polímero de silicona-acrílico, obtenido igualmente por polimerización por radicales de un monómero polimerizable por radicales (compuesto principalmente de un éster de ácido (met)acrílico con un compuesto de polidimetilsiloxano que tiene un grupo polimerizable por radicales en un extremo de la cadena molecular), para cosméticos. La estructura básica de estos polímeros está compuesta de una cadena lateral de compuesto de silicona injertada en una cadena principal del polímero acrílico.

50 La publicación de patente japonesa nº 2939309 describe un procedimiento para producir un polímero de vinilo-silicona obtenido por polimerización en disolución de una silicona modificada con mercapto y un monómero vinílico polimerizable por radicales, como agente formador de película, con una sostenida adherencia superior y

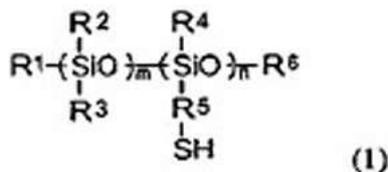
funcionabilidad duradera, así como su aplicación como un recubrimiento de liberación para adhesivos sensibles a la presión. Este tipo de polímero tiene una estructura con cadenas laterales de vinilo injertadas en la cadena principal de polímero de silicona. El polímero de silicona modificado con mercapto se usa como un agente de transferencia de cadena y su reactividad es alta. Debido a que los polímeros de silicona modificados con mercapto se pueden preparar por varios procedimientos y sus relaciones de composición y pesos moleculares se pueden alterar fácilmente, se puede obtener fácilmente una gran variedad de polímeros de silicona codificados con mercapto. La solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 7-508027 y solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 10-512233 describen cosméticos que usan polímeros de vinilo-silicona obtenidos por polimerización en disolución de siliconas modificadas con mercapto con monómeros de vinilo polimerizables por radicales.

Existe desde hace tiempo la necesidad de 1) un polímero que tenga solubilidad suficientemente alta en disolventes volátiles no irritantes para la piel para así asegurar una suficiente libertad de formulación, y que cuando se usa como un componente de cosmético pueda formar recubrimientos con una sensación de pegajosidad mínima sobre la piel junto con una resistencia satisfactoria al agua y al sebo, y 2) cosméticos que contengan dichos polímeros.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un polímero de silicona injertado que comprende un producto de polimerización de

(a) un polímero de silicona modificado con mercapto representado por la siguiente fórmula general (1), y



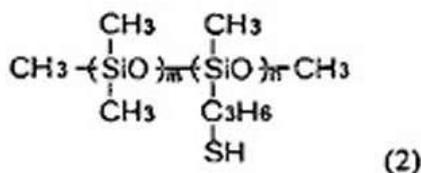
(b) un componente monómero polimerizable por radicales que comprende ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, seleccionado de modo que el parámetro de solubilidad de un polímero obtenido sólo a partir del componente monómero polimerizable por radicales sea al menos $18,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$, en el que el polímero de silicona injertado tiene un módulo de almacenamiento elástico de $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ o mayor, a 37°C , 1 Hz, y se disuelve en decametilciclopentasiloxano en una cantidad de 1 por ciento en peso o mayor a 23°C .

En la fórmula (1), R1, R2, R3, R4 y R6 representa cada uno independientemente hidrógeno, hidroxilo, alilo, alquilo C1-3 o grupo alquilo hidrogenado C1-3; R5 representa arileno o alquilenos C1-3, m representa un número entero de 10-540 y n representa un número entero 1 o mayor.

Aquí, el porcentaje en peso (% en peso) se calcula de acuerdo con la ecuación $[\text{peso de polímero de silicona injertado}] / [(\text{peso de polímero de silicona injertado}) + (\text{peso de decametilciclopentasiloxano})]$. Además, el término "disuelve" significa unas condiciones en las que no se produce la precipitación del polímero o la opacidad de la disolución.

El polímero de silicona injertado de la invención típicamente tiene una estructura en la que las cadenas laterales derivadas del componente (b) están injertadas en la cadena principal del polímero de silicona (componente (a)), y muestra las características únicas de un parámetro de solubilidad, módulo de almacenamiento elástico y/o solubilidad en disolvente, indicadas antes. Por lo tanto, el polímero de silicona injertado de la invención presenta una alta solubilidad en disolventes volátiles no irritantes para la piel, y los cosméticos preparados usando el polímero de silicona injertado forman recubrimientos con una sensación pegajosa mínima sobre la piel y una resistencia al sebo suficientemente alta. Además, una película de recubrimiento de los cosméticos presenta resistencia al agua alta para bloquear el sudor de la piel o el agua del entorno.

En un polímero de silicona injertado de la invención, el componente (a) preferiblemente es un polímero de silicona modificado con mercapto representado por la siguiente fórmula (2). En la fórmula (2), m representa un número entero 10-540 y n representa un número entero 1 o mayor.



Este polímero de silicona injertado tiene una alta solubilidad en disolventes volátiles no irritantes para la piel.

Además, aumenta la libertad de formulación de los cosméticos mientras que tanto la reducción de la pegajosidad en la piel como el aumento de resistencia al agua/sebo son satisfactorios.

Esta invención también proporciona cosméticos de silicona que contienen el polímero de silicona injertado descrito antes. Dichos cosméticos que contienen el polímero de silicona injertado presentan menor sensación pegajosa en la piel y tienen un grado de resistencia al agua y el sebo satisfactorio, haciéndolos particularmente útiles como cosméticos para la aplicación externa sobre la piel.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de metilo (MA).

La figura 2 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de etilo (EA).

La figura 3 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de metilo (MA).

La figura 4 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de etilo (EA).

La figura 5 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de etilo (EMA).

La figura 6 es un diagrama de fase ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de isobutilo (IBMA) y el ácido metacrílico (MAA).

La figura 7 es una gráfica que representa el módulo de almacenamiento elástico y la propiedad de recubrimiento inicial del polímero de silicona injertado de la invención.

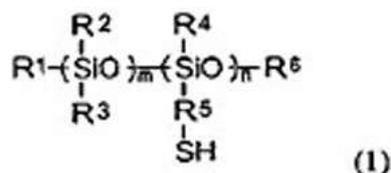
La figura 8 es una gráfica que representa el valor del PS y la resistencia al sebo del polímero de silicona injertado de la invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Las realizaciones preferidas de la invención se explicarán ahora con detalle, con referencia a los dibujos que acompañan cuando sea necesario. De acuerdo con la invención, la expresión "ácido (met)acrílico" significa ácido acrílico o el correspondiente ácido metacrílico, mientras que "éster de alquilo del ácido (met)acrílico" significa "éster de alquilo del ácido acrílico" o su correspondiente "éster metacrilato de alquilo".

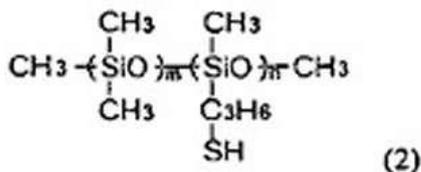
Los polímeros de silicona injertados de la invención se pueden obtener por polimerización de (a) un polímero de silicona modificada con mercapto con (b) un componente monómero polimerizable por radicales que comprende ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo del ácido (met)acrílico.

El polímero de silicona modificado con mercapto (componente (a)) usado para la invención es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1).



En esta fórmula (1), R1, R2, R3, R4 y R6 representa cada uno independientemente hidrógeno, hidroxilo, alilo, alquilo C1-3 o un grupo alquilo hidrogenado C1-3; y preferiblemente R1, R2, R3, R4 y R6 representa cada uno independientemente del hidroxilo, alilo o alquilo C1-3, más preferiblemente alquilo C1-3 y lo más preferiblemente metilo. R5 representa arileno o alquileno C1-3. R5 es preferiblemente alquileno C1-3 y más preferiblemente propileno.

El polímero de silicona modificado con mercapto representado por la fórmula general (1) es más preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2).



En las fórmulas (1) y (2), m es un número entero de 10-540 y n es un número entero 1 o mayor. Cuando m se hace más pequeño, tenderá a experimentarse una sensación pegajosa en la piel. Cuando m se hace mayor, tenderá a disminuir la solubilidad en decametilciclopentasiloxano (DMCPS o D5). Por lo tanto, m preferiblemente es un número entero en el intervalo de 50-300. Cuando n se hace menor, el número de injertos del componente (b) en el polímero de silicona modificado con mercapto se hace menor. Cuando n se hace mayor, tenderá a producirse la gelificación durante la polimerización. Por lo tanto, n es preferiblemente un número entero de 1-50, más preferiblemente un número entero de 10-30.

El polímero de silicona modificado con mercapto descrito antes se puede preparar por cualquier procedimiento deseado conocido, tal como (1) la hidrólisis conjunta de una mezcla que contiene un organoalcoxisilano con uno o más grupos hidrocarburo sustituidos con mercapto y un organoalcoxisilano sin grupos mercapto, (2) la reacción de un organoalcoxisilano que tiene uno o más grupos hidrocarburo sustituidos con mercapto con un organopolisiloxano cíclico o con un diorganopolisiloxano con silanol terminal sin grupos mercapto, (3) la reacción de equilibrio entre un organopolisiloxano cíclico o de cadena lineal con uno o más grupos hidrocarburo sustituidos con mercapto y un organopolisiloxano cíclico o de cadena lineal sin grupos mercapto, (4) la reacción entre uno o más grupos nucleófilos y un reactivo electrófilo para obtener un polímero de silicona modificado con mercapto, y (5) la reacción entre uno o más grupos electrófilos y un reactivo nucleófilo para obtener un polímero de silicona modificado con mercapto.

El polímero de silicona modificado con mercapto representado por la fórmula general (2) anterior está disponible en el comercio. Los ejemplos de dichos productos incluyen KF-2001 y KF-2004 de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., SMS-022, SMS-042 y SMS-992 de Gelest Inc. y PS848, PS849, PS849.5, PS850, PS850.5 y PS927 de United Chemical Corp. Estos productos tienen diferentes pesos moleculares medios ponderados, distribuciones de pesos moleculares y proporciones de introducción de grupos mercapto, y se pueden seleccionar para la invención de acuerdo con las preferencias.

El peso molecular medio ponderado del polímero de silicona modificado con mercapto usado como componente (a) es preferiblemente 750-40.000 y más preferiblemente 3500-25.000. Un peso molecular medio ponderado inferior a 750 tenderá a aumentar la sensación de pegajosidad en la piel, mientras que mayor de 40.000, la solubilidad en DMCPS tenderá a ser pequeña.

El componente monómero polimerizable por radicales (componente (b)) usado para la invención comprende ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo del ácido (met)acrílico. El ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo del ácido (met)acrílico usado como componente (b) puede ser, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo o (met)acrilato de bifenilo. El componente (b) puede comprender además un monómero polimerizable por radicales distinto del ácido (met)acrílico o éster de alquilo del ácido (met)acrílico, y dicho monómero incluye etileno, propileno, estireno, acetato de vinilo, éter vinílico, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, butadieno, isopreno, y sus derivados. La proporción de ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo del ácido (met)acrílico en el componente (b) es preferiblemente 50-100% en peso, más preferiblemente 80-100% en peso e incluso más preferiblemente 100% en peso.

El polímero de silicona injertado de la invención se puede obtener por polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto descrito antes con el componente monómero polimerizable por radicales descrito también antes, en presencia de un iniciador de la polimerización por radicales. No hay limitación para los iniciadores de la polimerización por radicales. Específicamente, se pueden usar compuestos azo, peróxidos, hidroperóxidos, perácidos y perésteres como iniciadores de la polimerización térmica. Los ejemplos de compuestos azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis-isobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, azobis-difenilmetano y 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanonoico). Los ejemplos de peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de cumilo, peróxido de terc-butilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido glutárico, peróxido de lauroilo, peróxido de metiletilcetona y peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de hidroperóxidos incluyen hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de cumeno. Los ejemplos de perácidos incluyen ácido peracético, ácido perbenzoico y persulfato potásico. Un ejemplo de un peréster es percarbonato de diisopropilo. Los ejemplos de iniciadores de fotopolimerización que se pueden usar incluyen éteres de benzoina, dietoxiacetofenona, oxiiminocetona, óxido de acilfosfona, diarilcetona, benzofenona, 2-isopropiltioxantona, bencilo, derivados de quinona y 3-cetocumarina. Cualquiera de estos compuestos se puede usar solo o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

El polímero de silicona injertado de la invención se produce preferiblemente por polimerización en disolución llevada a cabo en un disolvente. El disolvente usado para la polimerización en disolución debe ser uno que sea inactivo

5 con respecto a los monómeros y el producto de reacción de la polimerización por radicales, y es adecuado cualquier disolvente orgánico que no inhiba la reacción. El disolvente preferiblemente también es un líquido a temperaturas en el intervalo de -10°C a 50°C. Más específicamente, se prefiere usar un disolvente basado en éster, disolvente basado en acetato de etilo y acetato de butilo como disolventes basados en éster, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y metilpropilcetona como disolventes basados en cetona, y metanol, etanol, isopropanol y butanol como disolventes basados en alcohol.

10 El polímero de silicona injertado de la invención se puede obtener poniendo el polímero de silicona modificado con mercapto (componente (a)), el componente monómero polimerizable por radicales (componente (b)), el iniciador de polimerización por radicales y el disolvente en un recipiente de elección, disolviendo el iniciador de polimerización por radicales, y aplicando luz o calor para la polimerización por radicales. El polímero resultante se puede recuperar por evaporación del disolvente o precipitación en un disolvente adecuado tal como metanol, hexano o agua. El polímero de silicona injertado de esta invención también puede estar en forma de una mezcla de polímeros con diferentes grados de polimerización o extremos de polímero.

15 La dureza del polímero y la pegajosidad se pueden explicar, en la mayoría de los casos en términos de reología. Hablando en general, los polímeros con valores altos del módulo de almacenamiento elástico (G') son duros, mientras que aquellos con valores de G' bajos son blandos. Una referencia conocida habitualmente para describir la pegajosidad del polímero, o "estado de pegajosidad" es la referencia Dahlquist. De acuerdo con la referencia Dahlquist, la medición de G' de un adhesivo sensible a la presión dado a temperatura ambiente a una frecuencia de 1 Hz da un valor inferior a 3×10^5 Pa.

20 Un polímero con pegajosidad alta producirá una sensación pegajosa al usuario y por lo tanto no es conveniente como un polímero formador de película para la formulación de cosméticos. Sin embargo, un polímero con cierto grado de pegajosidad puede proporcionar una sensación de humedad en lugar de pegajosa. Tras examinar este fenómeno se encontró que la "sensación" se puede explicar basándose sencillamente en el valor de G' del polímero de silicona injertado, y por lo tanto éste difiere de la referencia Dahlquist para los adhesivos sensibles a la presión.

25 Específicamente, si el valor de G' de un polímero de silicona injertado es menor que 1×10^5 Pa a 37°C, 1 Hz, el usuario puede notar una sensación pegajosa cuando el polímero se incorpora en un cosmético, y por esta razón se puede suponer que dicho polímero no es adecuado como polímero formador de película para cosméticos.

30 El polímero de silicona injertado de la invención debe tener, por lo tanto, un valor de G' de 1×10^5 Pa o mayor medido a 37°C, 1 Hz. Si se cumple este estándar, debe ser posible formular el polímero de silicona injertado de la invención en cosméticos y predecir la sensación del cosmético sin ensayo humano real. Es decir, los cosméticos que contienen polímeros de silicona injertados con valores de G' menores que 1×10^5 Pa no son convenientes porque normalmente producen una sensación pegajosa. Sin embargo, siempre que el valor de G' sea 1×10^5 Pa o mayor, una comparación relativa muestra que los polímeros de silicona injertados con valores de G' menores producen sensación de humedad mientras que con valores de G' incluso mayores producen sensación suave y sedosa. En otras palabras, el polímero de silicona injertado óptimo para la sensación deseada para el cosmético se puede seleccionar sin ensayo real del cosmético. Este valor de G' se puede medir con un reómetro rotacional de tipo discos paralelos.

35 El valor de G' del polímero de silicona injertado se puede ajustar mediante el peso molecular medio ponderado del polidimetilsiloxano modificado con mercapto (componente (a)) usado, el tipo de componente monómero polimerizable por radicales (componente (b)), las proporciones de mezcla de cada uno de los materiales de partida, las condiciones para la polimerización y otros factores. Si se desea un valor de G' alto, esto se puede lograr, por ejemplo, aumentando el peso molecular medio ponderado del polidimetilsiloxano modificado con mercapto, usando un componente monómero polimerizable por radicales que de un polímero con temperatura de transición vítrea alta, aumentando la proporción en la mezcla del componente monómero polimerizable por radicales, reduciendo la concentración del iniciador de polimerización por radicales y/o disminuyendo la temperatura de polimerización. Por otra parte, si se desea un valor de G' bajo, esto se puede lograr reduciendo el peso molecular medio ponderado del polidimetilsiloxano modificado con mercapto, usando un componente monómero polimerizable por radicales que de un polímero con temperatura de transición vítrea baja, reduciendo la proporción en la mezcla del componente monómero polimerizable por radicales, aumentando la concentración del iniciador de polimerización por radicales y/o elevando la temperatura de polimerización. No hay un límite superior particular fijado para el valor de G' , pero puede ser preferible un valor no superior a 1×10^9 Pa. El intervalo preferido para el valor de G' del polímero de silicona injertado es $1,1 \times 10^5$ - $4,1 \times 10^7$ Pa con el fin de asegurar que se reduce la sensación pegajosa.

40 Sin embargo, el maquillaje sobre la piel se puede desgastar fácilmente por diferentes razones incluso cuando se usa un cosmético que contiene un polímero formador de película que no tiene sensación pegajosa. Por ejemplo, se puede volver pegajoso debido a la absorción de sudor, lágrimas o sebo, o el recubrimiento puede disolverse y producir el deterioro del maquillaje. Las propiedades de compatibilidad y solubilidad del polímero se pueden describir por los parámetros de solubilidad (PS).

45 Los polímeros formadores de película con alta compatibilidad o solubilidad en sebo tienen tendencia a la

pegajosidad y al deterioro del maquillaje, y las sustancias con valores de PS similares en general tienen tendencia a ser compatibles o mutuamente solubles. Sin embargo, no se ha visto dicha correlación entre el valor de PS, basado la relación de la composición del polímero de silicona injertado, y la resistencia al sebo con el polímero de silicona injertado de la invención. Cuando esto se examinó con mayor detalle, se encontró que la resistencia al sebo depende no sólo del valor de PS del polímero de silicona injertado, sino más bien simplemente del valor de PS de un polímero obtenido por polimerización del componente monómero polimerizable por radicales (componente (b)) solo. Este fenómeno contrasta con la teoría mantenida habitualmente de la compatibilidad o solubilidad basados en el valor de PS. Específicamente, se ha encontrado que si el valor de PS del polímero (met)acrílico (componente (b)) en el polímero de silicona injertado de la invención es al menos $18,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$, entonces no resulta pegajosidad debida al sebo.

El valor de PS se calcula con referencia a un artículo de Fedors publicado en Polymer and Engineering Science, 1974 (Fedors, RF: A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Polymer and Engineering Science, 1974 14:147-154).

El uso del valor de PS como referencia permite calcular la resistencia al sebo antes de producir el polímero de silicona injertado. Por lo tanto, se puede saber la resistencia al sebo sin la producción real de cosméticos que contienen el polímero de silicona injertado. Un valor de PS menor que $18,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ dará como resultado una menor resistencia al sebo del polímero de silicona injertado, mientras que un valor de PS mayor que $18,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ asegurará que el polímero de silicona injertado tiene una alta resistencia al sebo adecuada para la preparación de un cosmético de larga duración. No es necesario especificar un límite superior para el valor de PS, pero un intervalo preferido es no superior a $24,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Para una resistencia al sebo mejorada con más seguridad, el valor de PS preferiblemente es $18,8\text{-}24,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ y más preferiblemente $18,8\text{-}20,9 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

El valor de PS de las cadenas laterales formadas por polimerización del componente monómero polimerizable por radicales se puede ajustar mediante el tipo y las proporciones en la mezcla del monómero polimerizable por radicales usado como componente (b). Si se desea aumentar el valor de PS, por ejemplo, se puede usar un monómero con un grupo iónico tal como ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico que comprende ácido (met)acrílico y grupos alquilo cortos. Dichos monómeros tienen tendencia a dar temperaturas de transición vítrea altas cuando polimerizan, y por lo tanto los polímeros de silicona injertados que contienen proporciones altas de los monómeros tienen valores de G' altos y producen una sensación suave y sedosa. Si el objetivo es un polímero de silicona injertado que produzca una sensación de humedad mientras mantiene la resistencia al sebo, se prefiere incorporar un éster de alquilo del ácido (met)acrílico que comprenda ácido (met)acrílico y grupos alquilo largos, con el fin de alcanzar un valor de PS de $18,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ o mayor. Dichos monómeros tienden a dar temperaturas de transición vítrea bajas cuando polimerizan, y por lo tanto los polímeros de silicona injertados que contienen proporciones altas de estos monómeros tienen valores de G' bajos y producen más sensación de humedad.

El polímero de silicona injertado de la invención se puede combinar con cualesquiera materiales deseados usados habitualmente en cosméticos para formular un producto cosmético satisfactorio. Los materiales usados en cosméticos incluyen hidrocarburos, grasas y aceites que son líquidos a temperatura ambiente, grasas y aceites que son sólidos a temperatura ambiente, ceras, alcoholes inferiores, alcoholes superiores, alcoholes polihídricos, ésteres, aceites de silicona, disolventes basados en flúor y similares. Específicamente, se pueden mencionar los siguientes compuestos. Como ejemplos de hidrocarburos se pueden mencionar parafina líquida, isoparafina, isoparafina líquida pesada, parafina, ozoquerita, escualeno, escualeno vegetal, pristano, ceresina, escualeno, vaselina, cera microcristalina, cera de parafina, cera montana, oligómero olefínico, poliisobutileno, polibuteno y poliisobuteno hidrogenado. Los ejemplos de grasas y aceites que son líquidos a temperatura ambiente incluyen aceite de aguacate, aceite de camelia, aceite de tortuga, aceite de nuez de macadamia, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de visón, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de yema de huevo, aceite de sésamo, aceite pérsico, aceite de germen de trigo, aceite de camelia sasanqua, aceite de ricino, aceite de semilla de lino, aceite de cártamo, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de algodón, aceite de perilla, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de semilla de té, aceite de kaya, aceite de salvado de arroz, aceite de madera de tung, aceite de tung, aceite de jojoba, aceite de germen y aceite de onagra. Los ejemplos de grasas y aceites que son sólidos a temperatura ambiente incluyen manteca de cacao, aceite de coco, sebo vacuno, sebo de oveja, grasa de caballo, aceite de pepita de palma, manteca de cerdo, grasa de hueso vacuno, aceite de cera de Japón, aceite de pie de buey, cera de Japón, aceite de coco hidrogenado, aceite de palma hidrogenado, sebo vacuno hidrogenado, aceite hidrogenado y aceite de ricino hidrogenado. Los ejemplos de ceras incluyen cera de abeja, cera de candelilla, cera de algodón, cera de carnauba, cera de myrica cerifera, cera china, cera de ballena, cera montana, cera de salvado de arroz, cera de kapok, cera de caña de azúcar, lanolina, acetato de lanolina, lanolina líquida, lanolato de isopropilo, lanolina reducida, lanolina dura, laurato de hexilo, cera de jojoba, cera de goma de laca, éter de alcohol de lanolina POE, acetato de alcohol de lanolina POE, éter de colesterol POE, lanolato de polietilenglicol y éter de alcohol de lanolina hidrogenado POE. Como ejemplos de alcoholes inferiores se pueden mencionar etanol e isopropanol. Los ejemplos de alcoholes superiores incluyen alcoholes de cadena lineal tales como alcohol laurílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, alcohol miristílico, alcohol oleílico y alcohol cetosteárilico, y alcoholes ramificados tales como éter de monoestearilglicerina (alcohol batílico), 2-deciltetradecinol, alcohol de lanolina, colesterol, fitosterol, hexildodecanol, alcohol isoestearílico y octildodecanol. Los ejemplos de alcoholes polihídricos incluyen propilenglicol, etilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol, 1,3-butilenglicol, glicerina y similares. Los ejemplos de ésteres incluyen miristato de isopropilo, isoctanoato de cetilo, miristato de

5 octildodecilo, palmitato de isopropilo, palmitato de isoocilo, estearato de butilo, laurato de hexilo, miristato de miristilo, oleato de decilo, dimetiloctanoato de hexildecilo, lactato de cetilo, lactato de miristilo, lactato de octildecilo, acetato de lanolina, estearato de isocetilo, isoestearato de isocetilo, 1,2-hidroxiestearato de colesterilo, 1,2-hidroxiestearato de fitosterilo, oleato de fistosterilo, di-2-etilhexanoato de etilenglicol, dicaproato de propilenglicol, ésteres de ácido graso y
 10 dipentaeritritol, monoisoestearato de N-alquilglicol, dicaprato de neopentilglicol, malato de diisoestearilo, di-2-heptilundecanoato de glicerina, tri-2-etilhexanoato de trimetilolpropano, triisoestearato de trimetilolpropano, tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, tri-2-etilhexanoato de glicerilo, tri(caprilato/caprato) de glicerilo, glicérido tri(caprílico/cáprico/mirístico/esteárico), triisoestearato de trimetilolpropano, 2-etilhexanoato de cetilo, palmitato de 2-etilhexilo, trimiristato de glicerina, glicérido de tri-2-heptilundecanoico, diisoestearato de poliglicerilo, triisoestearato de poliglicerilo, tetraisoestearato de poliglicerilo, triisoestearato de diglicerilo, tetraisoestearato de diglicerilo, tri-2-etilhexanoato de eritritilo, tri-2-etilhexanoato ditrimetilolpropano, oligoésteres de ditrimetilolpropano y
 15 (isoestearico/sebárico), ésteres de metilo y ácido graso de aceite de ricino, oleato de oleilo, acetoglicérido, palmitato de 2-heptilundecilo, adipato de diisobutilo, oligoésteres de glicerina y (adípico/2-etilhexanoico/esteárico), oligoésteres de diglicerilo y (2-hexildecanoico/sebárico), éster de 2-octildodecilo y N-lauroil-L-glutámico, adipato de di-2-heptilundecilo, laurato de etilo, sebazato de di-2-etilhexilo, miristato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-hexildecilo, adipato de 2-hexildecilo, sebazato de diisopropilo, succinato de 2-etilhexilo, acetato de etilo, acetato de butilo y citrato de trietilo. Los ejemplos de aceites de silicona incluyen aceites de silicona de cadena lineal tales como polidimetilsiloxano, polimetilfenilsiloxano y polimetilhidrogenosiloxano, aceites de silicona modificados tales como polioxietilenpolialquilsiloxano y aceites de silicona cíclicos tales como octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano (DMCPS), dodecametilciclohexasiloxano y tetrahidrotetrametilciclotetrasiloxano. Los ejemplos de disolventes basados en flúor incluyen éter de metilperfluorobutilo, éter de metilperfluoroisobutilo, éter de etilperfluorobutilo y éter de etilperfluoroisobutilo.

25 La sustancia usada para la disolución debe ser un disolvente volátil si el polímero de silicona injertado de la invención se va a formular en un cosmético y forma un recubrimiento con excelente resistencia al agua y al sebo sobre la piel. Sin embargo, la disolución en un hidrocarburo volátil tal como poliisobuteno hidrogenado puede dejar el olor indeseable del hidrocarburo en el cosmético. Además, la disolución en alcoholes volátiles tales como etanol o isopropanol o ésteres volátiles tales como acetato de etilo pueden irritar la piel y dejar olores característicos en los cosméticos.

30 Por otra parte, los aceites de silicona volátiles se usan ampliamente en cosméticos puesto que son inodoros y relativamente no irritantes para la piel. El aceite de silicona volátil DMCPS es especialmente adecuado como disolvente volátil para cosméticos, porque no sólo es inodoro y relativamente no irritantes para la piel, sino que tiene una velocidad de evaporación moderada que permite que se evapore y seque rápidamente después de extender el cosmético. Por lo tanto, el polímero de silicona injertado de la invención también se usa preferiblemente después de disolución en DMCPS.

35 Cuando el polímero de silicona injertado de la invención es poco soluble en DMCPS, la viscosidad aumenta durante el uso y puede afectar de forma adversa a la sensación cuando se usa el cosmético, o se puede producir la precipitación con el tiempo y/o con los cambios de temperatura. Después de experimentos sobre la sensación durante el uso y la estabilidad de los cosméticos, así como la libertad de su formulación, se encontró que presentan propiedades excelentes cuando la solubilidad del polímero de silicona injertado de la invención en DMCPS a 40 23°C es al menos 1% en peso (preferiblemente al menos 1,5% en peso y más preferiblemente al menos 2% en peso). La "solubilidad" a la que se refiere referencia aquí es un estado en el que no hay precipitación de polímero ni opacidad de la disolución. A la solubilidad del polímero de silicona injertado de la invención en DMCPS le afecta principalmente la relación de mezcla del polímero de silicona modificado con mercapto y el componente monómero polimerizable por radicales, y el tipo de iniciador de polimerización por radicales usado. La solubilidad en DMCPS se puede mejorar aumentando la cantidad polímero de silicona modificado con mercapto añadido, reduciendo la cantidad de monómeros con grupos iónicos tales como ácido (met)acrílico, y usando un éster de ácido (met)acrílico con grupos alquilo largos.

45 Específicamente, si el parámetro de solubilidad de un polímero obtenido a partir de sólo el componente (b) es 18,7 (MPa)^{1/2} o mayor y el polímero de silicona injertado presenta un módulo de almacenamiento elástico de 1 x 10⁵ Pa o mayor a 37°C, 1 Hz, y se disuelve en DMCPS en una cantidad de 1% o mayor a 23°C, será posible disminuir la pegajosidad de la piel, reducir de forma satisfactoria la irritación de la piel y formar un recubrimiento con una excelente resistencia al sebo cuando se use el polímero de silicona injertado en un producto cosmético. La solubilidad en DMCPS permitirá una mayor libertad de formulación del cosmético y una mayor aplicabilidad.

55 Sin estar limitados por ninguna teoría particular, simplemente se supone que la resistencia al sebo se mejora restringiendo el parámetro de solubilidad al valor anterior, y que en la pegajosidad se previene restringiendo el módulo de almacenamiento elástico al valor anterior. Las composiciones preferidas del polímero de silicona injertado de la invención se listan a continuación.

60 La figura 1 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMS) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de metilo (MA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 1, el polímero de silicona injertado preferiblemente

tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 46,2/26,9/26,9$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 46,2/7,6/46,2$$

$$5 \quad (MMSP)/(MMA)/(MA) = 63,7/7,6/28,7$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 63,7/25,9/10,4$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 71,2/29,8/0,0$$

10 La figura 2 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de etilo (EA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 2, el polímero de silicona injertado preferiblemente tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 46,2/36,3/17,5$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 46,2/21,8/32,0$$

$$15 \quad (MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/21,8/14,5$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/25,9/10,4$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 71,2/29,8/0,0$$

20 La figura 3 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de metilo (MA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 3, el polímero de silicona injertado preferiblemente tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/53,8/0,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 35,0/53,8/11,2$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 30,0/35,0/35,0$$

$$25 \quad (MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/18,8/35,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/38,4/15,4$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 56,3/43,7/0,0$$

30 La figura 4 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de etilo (EA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 4, el polímero de silicona injertado preferiblemente tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 46,2/53,8/0,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 35,0/53,8/11,2$$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 35,0/41,5/23,5$$

$$35 \quad (MMSP)/(EMA)/(EA) = 40,0/36,5/23,5$$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 56,3/43,7/0,0$$

40 La figura 5 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de etilo (EMA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 5, el polímero de silicona injertado preferiblemente tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 46,2/0,0/53,8$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 56,3/0,0/43,7$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 71,3/28,7/0,0$$

5 La figura 6 es un diagrama de fases ternario para la polimerización del polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de isobutilo (IBMA) y ácido metacrílico (MAA). De acuerdo con el diagrama de fases ternario mostrado en la figura 6, el polímero de silicona injertado preferiblemente tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 70,0/22,5/7,5$$

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 42,5/52,9/4,6$$

$$10 (MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 42,5/55,7/1,8$$

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 70,0/29,0/1,0$$

Cuando se usa en un producto cosmético, un polímero de silicona injertado de la invención que tiene una composición dentro de estos intervalos produce un nivel bajo de pegajosidad en la piel y puede formar un recubrimiento con excelente resistencia al agua y al sebo.

15 Los cosméticos que contienen el polímero de silicona injertado se pueden preparar en cualquiera de las formas tales como lociones, cremas o sólidos, que son habituales para los productos cosméticos. Cuando un polímero de silicona injertado de la invención se disuelve en DMCPDS, se puede usar en combinación con una base de DMCPDS, o como una emulsión de agua en aceite o (agua/aceite) o emulsión de aceite en agua (aceite/agua).

20 Dichos cosméticos tienen una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, para cosméticos para la piel se pueden usar como cremas de manos, cremas solares, bases de maquillaje, lotes y similares. Para cosméticos para maquillaje, se pueden usar como bases de maquillaje en polvo, bases de maquillaje líquidas, barras de labios, brillos de labios, lápices de ojos, máscaras, sombras de ojos, polvos para cejas, esmaltes de uñas y similares. Estos tipos de cosméticos forman recubrimientos flexibles y suaves sobre la piel, pelo o uñas y presentan una excelente resistencia al agua, resistencia al sebo, adherencia y función sostenida.

25 La invención se ha explicado con detalle mediante las realizaciones preferidas, entendiéndose que no está limitada a las mismas de ninguna forma. La invención también se puede aplicar en una variedad de modos diferentes siempre que se mantenga la esencia de la misma.

Ejemplos

30 La invención ahora se explicará con mayor detalle en mediante los siguientes ejemplos, entendiéndose que no está limitada a los mismos de ninguna forma.

Síntesis de polímeros de silicona injertados

Ejemplo 1

35 Después de cargar 67,5 partes en peso de polidimetilsiloxano modificado con mercapto ("KF-2001" de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., unidades de mercaptopropilmetilsiloxano: 4% en moles, peso molecular medio ponderado: 20.000), 32,5 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de metiletilcetona (MEK) en una botella de vidrio de 225 ml hasta un total de 162,4 g, la mezcla se burbujeó durante 10 minutos con nitrógeno gaseoso. Después el recipiente se cerró herméticamente y la polimerización se llevó a cabo mientras se agitaba en un baño termostático a 65°C. Después de 24 h, el recipiente se sacó del baño termostático y se enfrió a temperatura ambiente. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y se recuperó el precipitado. El precipitado se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 2

45 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 28,56 partes en peso de metacrilato de metilo, 11,44 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 3

5 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 15 partes en peso de metacrilato de metilo, 25 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 4

10 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 28,56 partes en peso de metacrilato de metilo, 11,44 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 5

15 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 47,5 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 6

20 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 42,8 partes en peso de metacrilato de etilo, 17,2 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 7

30 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 42,8 partes en peso de metacrilato de etilo, 17,2 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 8

35 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 20 partes en peso de metacrilato de metilo, 20 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 9

40 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 35 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 5 partes en peso de ácido metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 10

50 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 45 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 51,6 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 3,4 partes en peso de ácido

metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

5 **Ejemplo 11**

10 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 17,8 partes en peso de metacrilato de metilo, 29,7 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 12

15 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 33,92 partes en peso de metacrilato de metilo, 13,58 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo 13

20 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 30 partes en peso de metacrilato de etilo, 30 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 1

30 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 2

35 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 33,92 partes en peso de metacrilato de metilo, 13,58 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

40 **Ejemplo comparativo 3**

45 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 20 partes en peso de metacrilato de metilo, 40 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 4

50 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de metacrilato de metilo, 20 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 5

5 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 60 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 6

10 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 30 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 50 partes en peso de metacrilato de etilo, 20 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 7

15 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 30 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 50 partes en peso de metacrilato de etilo, 20 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 8

20 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 23,75 partes en peso de metacrilato de metilo, 23,75 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 9

30 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 32,5 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 7,5 partes en peso de ácido metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 10

35 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 45 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 50 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 5 partes en peso de ácido metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 11

40 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 57,5 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 2,5 partes en peso de ácido metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 12

50 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 20 partes en peso de metacrilato de etilo, 40 partes en peso de acrilato de

metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

5 **Ejemplo comparativo 13**

10 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 20 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de metacrilato de etilo, 40 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 14

15 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 60 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 15

20 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 30 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 70 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 16

30 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 15 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 85 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 17

35 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 45 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 45 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 10 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

40 **Ejemplo comparativo 18**

45 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 30 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 65 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 5 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 19

50 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 75 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 25 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 20

5 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 67,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 23,2 partes en peso de metacrilato de metilo, 9,3 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 21

10 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 67,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 12,19 partes en peso de metacrilato de metilo, 20,31 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 22

15 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 23

20 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 47,5 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 24

30 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 67,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 23,2 partes en peso de metacrilato de metilo, 9,3 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 25

35 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 15 partes en peso de metacrilato de metilo, 25 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 26

40 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 20 partes en peso de metacrilato de metilo, 40 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 162,4 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 27

50 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-

metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

5 **Ejemplo comparativo 28**

10 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 33,75 partes en peso de metacrilato de etilo, 13,75 partes en peso de acrilato de metilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 29

15 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 52,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 33,75 partes en peso de metacrilato de etilo, 13,75 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 101,5 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 30

20 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 40 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 30 partes en peso de metacrilato de etilo, 30 partes en peso de acrilato de etilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 31

30 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 67,5 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 16,25 partes en peso de metacrilato de metilo, 16,25 partes en peso de metacrilato de etilo, 0,6 partes en peso de dimetil 2'-azobis(2-metilpropionato) y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 32

35 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 80 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 10 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 10 partes en peso de ácido metacrílico, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

40 **Ejemplo comparativo 33**

45 En una botella de vidrio de 225 ml se cargaron 60 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 40 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 100 partes en peso de MEK hasta un total de 160,48 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota a un disolvente mezcla de metanol:agua 2:1 mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Ejemplo comparativo 34

50 En una botella de vidrio de 140 ml se cargaron 45 partes en peso del polidimetilsiloxano modificado con mercapto mencionado antes "KF-2001", 55 partes en peso de metacrilato de isobutilo, 0,6 partes en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 102,4 partes en peso de MEK hasta un total de 81,2 g, y el procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. La disolución de polimerización se añadió gota a gota en agua mientras se agitaba, y el precipitado se recuperó y se secó a temperatura ambiente para obtener un polímero de silicona injertado.

Propiedades de la película de polímero de silicona injertado: evaluación de la película de recubrimiento inicial

5 Los polímeros de silicona injertados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se disolvieron en DMCPs hasta un contenido de sólidos de 10% en peso. En los casos en los que el polímero de silicona injertado no se disolvía en DMCPs, se disolvió en MEK hasta un contenido de sólidos de 20% en peso. La disolución de polímero se aplicó como recubrimiento sobre una placa de vidrio usando una varilla de alambre para preparar una muestra de película de polímero en recubrimiento. Después la muestra de la película se secó a temperatura ambiente durante al menos 12 horas, y el estado de la película seca se confirmó tocándola con la mano.

10 Las propiedades de la película de recubrimiento inicial se evaluaron mediante un panel de 5 usuarios que asignaron puntos de acuerdo con la tabla 1. Una muestra de película se consideró aceptable si la media de las 5 evaluaciones basadas en la tabla 1 era 1,0 o menor. Los resultados se muestran en la tabla 2 y la figura 7.

Propiedades de la película de polímero de silicona injertado: evaluación de la resistencia al sebo

15 Los polímeros de silicona injertados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se usaron para preparar las muestras de película de polímero de recubrimiento de la misma forma hecha para la evaluación de las propiedades de la película de recubrimiento inicial. Cada muestra de película preparada se secó a temperatura ambiente durante al menos 12 horas, y después se recubrió con una cantidad adecuada de aceite de nuez de macadamia y se dejó reposar durante 30 minutos. El aceite de nuez de macadamia se usó como un sustituto del sebo. Después de reposar durante 30 minutos, el estado de la película se confirmó tocándola con la mano.

20 La resistencia al sebo se evaluó mediante un panel de 5 usuarios que asignaron puntos de acuerdo con la tabla 1. Una muestra de película se consideró aceptable si la media de las 5 evaluaciones basadas en la tabla 1 era 1,0 o menor. Los resultados se muestran en la tabla 2 y figura 8. (Las muestras de película que tenían medias mayores que 1,0 en la evaluación de la película de recubrimiento inicial no se evaluaron en la resistencia al sebo).

Tabla 1

Puntos	Propiedades del recubrimiento inicial	Resistencia al sebo
0	No es pegajoso	No es pegajoso
1	Algo pegajoso pero no incómodo	Algo pegajoso pero no incómodo
2	Pegajoso e incómodo	Pegajoso e incómodo

25 **Medición de la viscoelasticidad del polímero de silicona injertado**

Las viscoelasticidades de los polímeros de silicona injertados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se midieron usando un reómetro rotacional de tipo discos paralelos de 7,9 mm ("ARES" de Rheometric Scientific). Los resultados de las mediciones del módulo de almacenamiento elástico G' a 37° C, 1 Hz, se muestran en la tabla 2 y figura 7.

30 **Cálculo del valor del PS del polímero de silicona injertado**

Los valores de los PS para las cadenas laterales formadas por la polimerización de los monómeros polimerizables por radicales en los ejemplos y ejemplos comparativos se calcularon basándose en el método de Fedors descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 2 y figura 8.

Solubilidad del polímero de silicona injertado en DMCPs

35 Cada uno de los polímeros de silicona injertados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se combinó con DMCPs hasta un contenido de sólidos de 10% en peso para preparar una disolución de polímero. Después de calentar durante 2 días a 60°C con agitación adecuada, la mezcla se enfrió a 23°C y se examinó visualmente la extensión de la precipitación del polímero o la opacidad de la disolución. Las mezclas con precipitación o con opacidad se diluyeron hasta 1% de concentración de sólidos con DMCPs y se volvieron a examinar. Las disoluciones de polímeros que presentaban precipitación de polímero u opacidad de la disolución con una concentración de sólidos de 1% se consideraron inaceptables. Es decir, las disoluciones de polímeros consideradas inaceptables significaba que los polímeros de silicona injertados combinados con DMCPs no se disolvían en DMCPs al 1% en peso o más, a 23°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Propiedad del recubrimiento inicial		G' (Pa)	Resistencia al sebo		Valor de PS (MPa) ^{1/2}	Solubilidad en DMCPs	
	Puntuación	Evaluación		Puntuación	Evaluación		Solubilidad	Evaluación
Ejemplo 1	0,0	aceptable	2,5x10 ⁵	0,2	aceptable	19,40	soluble	aceptable
Ejemplo 2	0,0	aceptable	3,4x10 ⁵	0	aceptable	20,09	soluble	aceptable
Ejemplo 3	0,8	aceptable	1,1x10 ⁵	0,8	aceptable	20,85	soluble	aceptable
Ejemplo 4	0,4	aceptable	1,8x10 ⁵	0,2	aceptable	19,83	soluble	aceptable
Ejemplo 5	0,6	aceptable	1,3x10 ⁵	0,6	aceptable	19,13	soluble	aceptable
Ejemplo 6	0,0	aceptable	7,0x10 ⁵	0,2	aceptable	19,99	soluble	aceptable
Ejemplo 7	1,0	aceptable	3,0x10 ⁵	0,4	aceptable	19,66	soluble	aceptable
Ejemplo 8	0,2	aceptable	3,6x10 ⁵	0,8	aceptable	19,27	soluble	aceptable
Ejemplo 9	0,6	aceptable	5,1x10 ⁵	0,6	aceptable	19,48	soluble	aceptable
Ejemplo 10	0,2	aceptable	4,6x10 ⁶	0,8	aceptable	18,97	soluble	aceptable
Ejemplo 11	0,2	aceptable	1,1x10 ⁵	0,6	aceptable	20,85	soluble	aceptable
Ejemplo 12	0,0	aceptable	5,9x10 ⁵	0,6	aceptable	19,83	soluble	aceptable
Ejemplo 13	1,0	aceptable	2,2x10 ⁵	1	aceptable	20,54	soluble	aceptable
Ej. comp. 1	0,0	aceptable	1,0x10 ⁵	0	aceptable	19,40	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 2	0,0	aceptable	1,1x10 ⁵	0	aceptable	20,09	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 3	0,0	aceptable	3,0x10 ⁵	0	aceptable	20,93	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 4	0,2	aceptable	2,1x10 ⁵	0,2	aceptable	19,89	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 5	0,0	aceptable	4,1x10 ⁷	0	aceptable	19,13	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 6	0,0	aceptable	4,2x10 ⁵	0,2	aceptable	19,99	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 7	0,0	aceptable	6,8x10 ⁵	0	aceptable	19,66	opaco	inaceptable
Ej. comp. 8	0,0	aceptable	7,5x10 ⁵	0,2	aceptable	19,27	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 9	0,0	aceptable	2,0x10 ⁵	0,2	aceptable	19,97	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 10	0,2	aceptable	1,2x10 ⁷	0,2	aceptable	19,21	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 11	0,0	aceptable	2,5x10 ⁵	0,4	aceptable	18,78	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 12	0,4	aceptable	1,7x10 ⁵	0,6	aceptable	20,54	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 13	0,0	aceptable	2,0x10 ⁵	0	aceptable	20,54	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 14	0,4	aceptable	1,0x10 ⁵	2	inaceptable	18,39	soluble	aceptable
Ej. comp. 15	0,2	aceptable	9,1x10 ⁵	2	inaceptable	18,39	opaco	inaceptable
Ej. comp. 16	0,0	aceptable	9,5x10 ⁷	1,4	inaceptable	18,39	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 17	0,4	aceptable	3,1x10 ⁵	1,2	inaceptable	18,64	soluble	aceptable

Ej. comp. 18	0,0	aceptable	$1,6 \times 10^7$	1,2	inaceptable	18,50	opaco	inaceptable
Ej. comp. 19	1,4	inaceptable	$1,2 \times 10^4$	—	—	19,40	soluble	aceptable
Ej. comp. 20	1,2	inaceptable	$6,3 \times 10^4$	—	—	20,09	soluble	aceptable
Ej. comp. 21	2,0	inaceptable	$2,8 \times 10^3$	—	—	20,85	soluble	aceptable
Ej. comp. 22	2,0	inaceptable	$3,9 \times 10^4$	—	—	21,61	soluble	aceptable
Ej. comp. 23	2,0	inaceptable	$5,2 \times 10^4$	—	—	21,61	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 24	1,8	inaceptable	$8,6 \times 10^3$	—	—	19,83	soluble	aceptable
Ej. comp. 25	2,0	inaceptable	$\leq 1,0 \times 10^5$	—	—	20,32	soluble	aceptable
Ej. comp. 26	1,4	inaceptable	$7,4 \times 10^4$	—	—	20,38	soluble	aceptable
Ej. comp. 27	1,4	inaceptable	$6,4 \times 10^4$	—	—	19,13	soluble	aceptable
Ej. comp. 28	2,0	inaceptable	$7,7 \times 10^4$	—	—	19,99	soluble	aceptable
Ej. comp. 29	2,0	inaceptable	$2,4 \times 10^4$	—	—	19,66	soluble	aceptable
Ej. comp. 30	2,0	inaceptable	$1,9 \times 10^4$	—	—	20,05	soluble	aceptable
Ej. comp. 31	1,8	inaceptable	$2,5 \times 10^4$	—	—	19,27	soluble	aceptable
Ej. comp. 32	1,2	inaceptable	$4,3 \times 10^4$	—	—	21,93	insoluble	inaceptable
Ej. comp. 33	2,0	inaceptable	$\leq 1,0 \times 10^5$	—	—	18,39	soluble	aceptable
Ej. comp. 34	1,8	inaceptable	$8,3 \times 10^4$	—	—	18,39	soluble	aceptable

Preparación y evaluación de cosméticos que contienen polímeros de silicona injertados

Cada uno de los polímeros de silicona injertados obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se usó para preparar un cosmético en las condiciones descritas antes, y se evaluó el cosmético.

5

Ejemplo 14

Se preparó una crema de manos de tipo agua/aceite usando el polímero de silicona injertado del ejemplo 2, como se muestra en la tabla 3.

10

Método de preparación: se combinaron los componentes (3) y (4), se disolvieron a 60°C y se enfriaron a temperatura ambiente, y después se añadieron gota a gota los componentes (1) y (2) para preparar un componente en fase de aceite. Por separado, se mezclaron los componentes (9) y (10) mientras se agitaba a 60°C, y tras disolución la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron gota a gota los componentes (5) - (8) para preparar un componente en fase acuosa. El componente en fase acuosa después se añadió gota a gota y se mezcló con el componente en fase de aceite a temperatura ambiente para obtener una emulsión. La emulsión se cargó en un envase de plástico de uso general para usar como una crema de manos de tipo agua/aceite.

Tabla 3

	Componente	Partes en peso
(1)	Hectorita de dimetildiestearilamonio	0,3
(2)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	1
(3)	DMCPS	30
(4)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 2	5
(5)	Agua purificada	59,45
(6)	Cloruro sódico	0,8
(7)	Hidroxietanodisulfonato de tetrasodio	0,05
(8)	Fenoxietanol	0,2
(9)	1,3-Butilenglicol	3
(10)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,2

22 usuarios evaluaron la crema de manos de tipo agua/aceite en términos de la extensibilidad de la crema usando ambas manos, sensación de la crema y cualquier sensación indeseable después del recubrimiento, basado en la escala mostrada en la tabla 4. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 4

Puntos	Extensibilidad de la crema	Sensación de la crema	Sensación no deseada después del recubrimiento
5	Muy buena	Húmeda	Ninguna en absoluto
4	Buena	Algo húmeda	Ninguna
3	Media	Ninguna	Muy poca
2	Menos que la media	Algo ligera	Algo
1	Poca	Ligera	Significativa

Tabla 5

Usuario	Sexo	Edad	Extensibilidad de la crema	Sensación de la crema	Sensación no deseada después del recubrimiento
1	mujer	en los 40	5	3	5
2	mujer	en los 30	5	3	5
3	mujer	en los 30	5	5	2
4	mujer	en los 40	5	4	5
5	mujer	en los 30	5	1	5
6	mujer	en los 30	5	5	3
7	hombre	en los 20	5	3	5
8	mujer	en los 40	4	4	4
9	mujer	en los 50	5	4	4
10	mujer	en los 30	5	4	3
11	mujer	en los 40	5	1	5
12	mujer	en los 50	4	2	4
13	mujer	en los 20	5	4	5
14	mujer	en los 10	5	4	5
15	mujer	en los 20	4	5	5
16	mujer	en los 20	5	4	4
17	mujer	en los 20	5	5	4
18	mujer	en los 20	4	5	5
19	mujer	en los 20	5	5	5
20	mujer	en los 20	3	4	3
21	mujer	en los 20	4	4	5
22	mujer	en los 20	5	4	4
Media			4,7	3,8	4,3

5 Puesto que la media para la extensibilidad de la crema era 4,7, las cremas de manos de tipo agua/aceite presentaban propiedades de extensión muy satisfactorias y se podían aplicar como recubrimiento de forma uniforme. Además, puesto que la media de la calidad de la crema era 3,8, las cremas de manos de tipo agua/aceite daban una ligera sensación de humedad. Por lo tanto, cuando se aplicaron, las cremas formaron recubrimientos con sensación de humedad pero no sensación pegajosa y por lo tanto podían mantener la sensación de suavidad. Además, puesto que la media de las sensaciones indeseables después de aplicar el recubrimiento era 4,3, las cremas de manos de tipo agua/aceite formaban recubrimientos flexibles sin sensación indeseable.

10 Con el fin de determinar la sensación de las cremas después de lavar la vajilla, se aplicaron muestras en ambas manos de los usuarios a los que después se les pidió que lavaran la vajilla y se les preguntó sus impresiones. Se mencionó como una ventaja la falta de pegajosidad del recubrimiento aplicado, lo cual prevenía la adherencia de las manos a la vajilla y eliminaba la necesidad de evitar que se adhiriera a la ropa, etc. Además, también se observó un efecto contra la piel áspera debido a la formación del recubrimiento repelente al agua.

Ejemplo 15

Se preparó una crema de manos de tipo agua/aceite de la misma forma que en el ejemplo 14, excepto que se usó el polímero de silicona injertado del ejemplo 1 en lugar del polímero de silicona injertado del ejemplo 2, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6

	Componente	Partes en peso
(1)	Hectorita de dimetildiestearilamonio	0,3
(2)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	1
(3)	DMCPS	30
(4)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 1	5
(5)	Agua purificada	59,45
(6)	Cloruro sódico	0,8
(7)	Hidroxietanodisulfonato de tetrasodio	0,05
(8)	Fenoxietanol	0,2
(9)	1,3-Butilenglicol	3
(10)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,2

5

Cinco usuarios evaluaron la crema de manos de tipo agua/aceite en términos de la extensibilidad de la crema usando ambas manos, calidad de la crema y sensación indeseable después del recubrimiento, basándose en la escala mostrada en la tabla 4. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

Usuario	Sexo	Edad	Extensibilidad de la crema	Sensación de la crema	Sensación no deseada después del recubrimiento
1	mujer	en los 40	5	5	5
2	mujer	en los 30	4	3	5
3	mujer	en los 40	4	4	4
4	mujer	en los 30	3	3	4
5	mujer	en los 30	4	3	4
Media			4	3,6	4,4

10

Puesto que la media de la extensibilidad de la crema era 4,0, las cremas de manos de tipo agua/aceite presentaban propiedades de extensión satisfactorias y se podían aplicar como recubrimiento de forma uniforme. Además, puesto que la media de la calidad de la crema era 3,6, las muestras daban algo de sensación ligera. Además, puesto que la media de las sensaciones indeseables después de aplicar el recubrimiento era 4,4, las cremas de manos de tipo agua/aceite formaban recubrimientos flexibles sin sensación indeseable.

15

Ejemplo 16

Se preparó una crema de manos de tipo agua/aceite de la misma forma que en el ejemplo 14, excepto que se usó el polímero de silicona injertado del ejemplo 5 en lugar del polímero de silicona injertado del ejemplo 2, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8

	Componente	Partes en peso
(1)	Hectorita de dimetildiestearilamonio	0,3
(2)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	1
(3)	DMCPS	30
(4)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 5	5
(5)	Agua purificada	59,45
(6)	Cloruro sódico	0,8
(7)	Hidroxietanodisulfonato de tetrasodio	0,05
(8)	Fenoxietanol	0,2
(9)	1,3-Butilenglicol	3
(10)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,2

La crema tenía una extensibilidad satisfactoria cuando se aplicaba en ambas manos y podía formar un recubrimiento uniforme. La crema también formaba un recubrimiento flexible sin sensación indeseable.

5 Ejemplo comparativo 35

Se preparó una crema de manos de tipo agua/aceite usando el polímero de silicona injertado del ejemplo comparativo 15, como se muestra en la tabla 9.

10 Método de preparación: se combinaron los componentes (4) y (5) a 60°C y se disolvieron, y después la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Los componentes (1)-(3) se añadieron gota a gota a la misma y se mezclaron con esta para preparar un componente en fase de aceite. Por separado, se mezclaron los componentes (11) y (12) mientras se agitaba a 60°C, y tras disolución la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron gota a gota los componentes (6) - (10) para preparar un componente en fase acuosa. El componente en fase acuosa después se añadió gota a gota y se mezcló con el componente en fase de aceite a temperatura ambiente para obtener una emulsión. La emulsión se cargó en un envase de plástico de uso general para usar como una crema de manos de tipo

15 agua/aceite.

Tabla 9

	Componente	Partes en peso
(1)	Hectorita de dimetildiestearilamonio	0,3
(2)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	1
(3)	Polimetilfenilsiloxano	0,75
(4)	DMCPS	15
(5)	Polímero de silicona injertado del ej. comp. 15	2,7
(6)	Agua purificada	69,9
(7)	Cloruro sódico	0,8
(8)	Hidroxietanodisulfonato de tetrasodio	0,05
(9)	Glicerina	6,1
(10)	Fenoxietanol	0,2
(11)	1,3-Butilenglicol	3
(12)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,2

La crema de manos de tipo agua/aceite obtenida presentaba una extensibilidad satisfactoria y se podía aplicar de manera uniforme, pero una notable sensación de pegajosidad después de la aplicación la hacía inadecuada para usar como una crema de manos.

Ejemplo 17

5 Se preparó una crema de manos de tipo aceite/agua usando el polímero de silicona injertado del 1, como se muestra en la tabla 10.

10 Método de preparación: se combinaron los componentes (1) - (11) a 75°C y se disolvieron. Se combinaron los componentes (12) y (13) a 60°C y se disolvieron, y esta disolución de polímero se enfrió a temperatura ambiente y después se añadió gota a gota y se mezcló con la primera mezcla para preparar un componente en fase de aceite. Por separado, se combinaron los componentes (14) - (20) y se disolvieron a 75°C, y después se añadió gota a gota el componente (21) y se mezcló con estos para preparar un componente en fase acuosa. El componente en fase de aceite y el componente en fase acuosa se mezclaron mientras se agitaba a 75°C y después se enfriaron a temperatura ambiente para obtener una emulsión. La emulsión se cargó en un envase de plástico de uso general para usar como una crema de manos de tipo aceite/agua.

15

Tabla 10

	Componente	Partes en peso
(1)	Monoestearato de glicerilo autoemulsionable	3
(2)	Tristearato de sorbitán	0,8
(3)	Monoestearato de polietilenglicol	0,75
(4)	Alcohol batílico	0,5
(5)	Fosfolípido de soja	0,05
(6)	Tri(caprilato/caprato) de glicerina	6
(7)	Escualeno vegetal	5
(8)	Vitamina E natural	0,05
(9)	Ácido esteárico	1
(10)	para-Hidroxibenzoato de propilo	0,1
(11)	Copolímero de polioxietileno/polimetilsiloxano	1,5
(12)	DMCPS	8
(13)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 1	2
(14)	Dipropilenglicol	5
(15)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,2
(16)	Agua purificada	59,14
(17)	Hidroxietanodisulfonato de tetrasodio	0,08
(18)	Glicerina concentrada	1
(19)	Hidróxido potásico	0,03
(20)	Éster de ácido graso de sacarosa	0,8
(21)	Disolución acuosa de polímero de carboxivinilo al 2%	5

La crema de manos de tipo aceite/agua tenía una extensibilidad satisfactoria cuando se aplicó a ambas manos, y una sensación ligera. La crema de manos de tipo aceite/agua también formó un recubrimiento flexible sin

sensación indeseable.

Ejemplo 18

Se preparó una loción solar de tipo agua/aceite usando el polímero de silicona injertado del ejemplo 2, como se muestra en la tabla 11.

5 Método de preparación: se combinaron los componentes (10) y (11) a 60°C y se disolvieron, y después la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Los componentes (1) - (9) se añadieron gota a gota a la misma y se mezclaron con esta para preparar un componente en fase de aceite. Por separado, se mezclaron los componentes (16) y (17) hasta disolución mientras se agitaba a 60°C, y después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió gota a gota el componente (15) y se mezcló con estos para preparar un componente en fase acuosa. El componente en fase acuosa se añadió gota a gota y se mezcló con el componente en fase de aceite para obtener una emulsión. La emulsión se cargó en un envase de plástico de uso general para usar como una loción solar de tipo agua/aceite.

Tabla 11

	Componente	Partes en peso
(1)	Óxido de cinc	13,5
(2)	Partículas finas de dióxido de titanio tratado con ácido esteárico	8,5
(3)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,1
(4)	Diisosteato de poliglicerilo	1,3
(5)	Acetato de dl- α -tocoferol	0,05
(6)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	7,3
(7)	Monoisosteato de poliglicerilo	0,2
(8)	Diisosteato de poliglicerilo	1,5
(9)	Dicaprato de neopentilglicol	5
(10)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 2	5,85
(11)	DMCPS	28,05
(12)	Polimetilsiloxano	0,75
(13)	Fenoxietanol	0,5
(14)	Polvo de nailon	4
(15)	Agua purificada	19,3
(16)	para-Hidroxibenzoato de metilo	0,1
(17)	1,3-Butilenglicol	4

15 La loción solar de tipo agua/aceite tenía una extensibilidad satisfactoria cuando se aplicaba a ambas manos y una sensación ligera. La loción solar de tipo agua/aceite también se podía aplicar de forma uniforme e igual, y formaba un recubrimiento flexible sin sensación indeseable.

Ejemplo 19

12. Se preparó una máscara usando el polímero de silicona injertado del ejemplo 1, como se muestra en la tabla

20 Método de preparación: se combinaron los componentes (12) y (13) y se disolvieron a 60°C, y después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron gota a gota los componentes (14) y (15) para preparar una disolución de polímero. Por separado, se combinaron los componentes (1) - (11) a 90°C y se disolvieron para preparar una disolución. La disolución de polímero se añadió gota a gota a esta disolución a 90°C, y después de mezclar las

disoluciones la mezcla resultante se agitó bien mientras se enfriaba a temperatura ambiente para obtener una pasta aceitosa. La pasta aceitosa se cargó en un envase de máscara para usar como máscara.

Tabla 12

	Componente	Partes en peso
(1)	para-Hidroxibenzoato de propilo	0,2
(2)	Resina de candelilla	1,8
(3)	Parafina	17,25
(4)	Cera microcristalina	10,7
(5)	Cera de abeja blanca	1
(6)	Cera de polietileno	3,1
(7)	Vitamina E natural	0,1
(8)	Palmitato de dextrina	1
(9)	Isoparafina líquida ligera	29,2
(10)	Hectorito de dimetildiestearilamonio	2
(11)	Etanol	1
(12)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 1	5
(13)	DMCPS	20
(14)	Parafina líquida ligera	2,65
(15)	Óxido de hierro negro	5

5

Un panel de 5 usuarios evaluó la máscara en términos de sensación de volumen cuando se aplicó sobre las pestañas, la función duradera de la máscara y la retención del rizado, basándose en la escala mostrada en la tabla 13. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 13

Puntos	Sensación de volumen	Función duradera	Retención del rizado
5	Muy buena	Muy buena. Resistente al manchado	Muy buena
4	Buena	Buena	Excelente
3	Media	Media	Media
2	Poca	Poca	Poca
1	Muy poca	Muy poca. Tendencia a manchar	Muy poca

10

Tabla 14

Usuario	Sexo	Edad	Sensación de volumen	Función duradera	Retención del rizado
1	mujer	en los 40	5	5	5
2	mujer	en los 30	3	4	4
3	mujer	en los 40	3	4	4
4	mujer	en los 30	4	4	3
5	mujer	en los 30	3	3	3
Media			3,6	4	3,8

5 Puesto que la media de la sensación de volumen de la máscara era 3,6, se consideró que la máscara produce una sensación de volumen en las pestañas. Además, puesto que la media de la función duradera de la máscara era 4,0, se mostró que la máscara era capaz de prevenir el deterioro del maquillaje debido al sudor, lágrimas y sebo. La media de la retención del rizado de la máscara era 3,8, lo que sugería una excelente capacidad de mantener el rizado de las pestañas.

Ejemplo 20

10 Se preparó una base de maquillaje líquida de tipo agua/aceite usando el polímero de silicona injertado del ejemplo 1, como se muestra en la tabla 15.

15 Método de preparación: Se combinaron los componentes (13) y (14) y se disolvieron a 60°C y se enfriaron a temperatura ambiente, y después se añadieron gota a gota los componentes (1) - (12) y (15) - (17) y se mezclaron con estos para preparar un componente en fase de aceite. Por separado, se mezclaron los componentes (18) y (20) - (23) mientras se agitaba hasta disolución a temperatura ambiente, y después se añadió gota a gota el componente (19) y se mezcló con la misma para preparar un componente en fase acuosa. Después el componente en fase acuosa se añadió gota a gota y se mezcló con el componente en fase de aceite a temperatura ambiente para obtener una emulsión. La emulsión se cargó en un envase de botella para usar como una base de maquillaje líquida de tipo agua/aceite.

Tabla 15

	Componente	Partes en peso
(1)	Vitamina E natural	0,5
(2)	Tri-2-etilhexanoato de glicerilo	8,8
(3)	Polimetilsiloxano	1,5
(4)	Dióxido de titanio tratado con ácido mirístico	6
(5)	Óxido de hierro rojo tratado con ácido mirístico	0,6
(6)	Óxido de hierro amarillo tratado con ácido mirístico	2,12
(7)	Óxido de hierro negro tratado con ácido mirístico	0,28
(8)	Fenoxietanol	0,5
(9)	Sesquioestearato de sorbitán	1,5
(10)	Sesquioleato de sorbitán	0,5
(11)	Poli(acrilato de alquilo)	3
(12)	DMCPS	8
(13)	Polímero de silicona injertado del ejemplo 1	2,5

(14)	Óxido de cinc	7
(15)	Partículas finas de dióxido de titanio tratado con ácido mirístico	4,7
(16)	Copolímero de polioxietileno-polimetilsiloxano	8,5
(17)	Agua purificada	37
(18)	Silicato de aluminio y magnesio	0,5
(19)	Cloruro sódico	1
(20)	Citrato de sodio	0,5
(21)	1,2-Pentanodiol	3
(22)	1,3-Butilenglicol	2

Un panel de 5 usuarios evaluó la base de maquillaje líquida de tipo agua/aceite en términos de extensibilidad de la base de maquillaje y función duradera de la base de maquillaje líquida, basándose en la escala mostrada en la tabla 16. Los resultados se muestran en la tabla 17.

5

Tabla 16

Puntos	Extensibilidad de la base de maquillaje	Función duradera de la base de maquillaje
5	Muy buena	Muy buena.
4	Buena	Buena
3	Media	Media
2	Poca	Poca
1	Muy poca	Muy poca

Tabla 17

Usuario	Sexo	Edad	Extensibilidad de la base de maquillaje	Función duradera de la base de maquillaje
1	Mujer	en los 40	4	5
2	Mujer	en los 30	3	3
3	Mujer	en los 40	4	4
4	Mujer	en los 30	4	4
5	Mujer	en los 30	3	3
Media			3,6	3,8

10

Puesto que la media de la extensibilidad de la base de maquillaje líquida de tipo agua/aceite era 3,6, presentaba extensibilidad satisfactoria y se podía aplicar de manera uniforme. Además, puesto que la media de la función duradera de la base de maquillaje era 3,8, se mostró que era capaz de prevenir el deterioro del maquillaje debido al sudor, lágrimas y sebo.

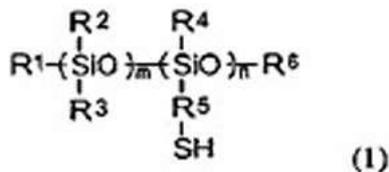
15

Esta invención proporciona un polímero de silicona injertado que tiene solubilidad suficientemente alta en disolventes volátiles no irritantes para la piel para así asegurar suficiente libertad de formulación, y que cuando se usa como un componente cosmético es capaz de formar recubrimientos con una sensación pegajosa mínima sobre la piel y resistencia satisfactoria al agua y al sebo, y cosméticos que contienen el polímero de silicona injertado.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de silicona injertado que comprende un producto de polimerización de

(a) un polímero de silicona modificado con mercapto representado por la fórmula general (1), y



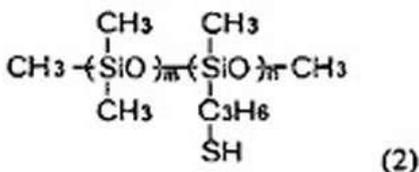
5 en la que R1, R2, R3, R4 y R6 representa cada uno independientemente hidrógeno, hidroxilo, alilo, alquilo C1-3 o grupo alquilo hidrogenado C1-3; R5 representa arileno o alquilenos C1-3, m representa un número entero de 10-540 y n representa un número entero 1 o mayor; y

10 (b) un componente monómero polimerizable por radicales que comprende ácido (met)acrílico y/o un éster de alquilo de ácido (met)acrílico, seleccionado de modo que el parámetro de solubilidad de un polímero obtenido sólo a partir del componente monómero polimerizable por radicales sea al menos 18,7 (MPa)^{1/2}, medido de acuerdo con el método citado en *Polymer and Engineering Science*, 1974, 14, 147-154, en el que

el polímero de silicona injertado tiene un módulo de almacenamiento elástico de 1 x 10⁵ Pa o mayor a 37°C, 1 Hz y se disuelve en decametilciclopentasiloxano (DMCPS) en una cantidad de 1 por ciento en peso o mayor a 23°C.

15 2. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente monómero polimerizable por radicales (b) comprende además un monómero polimerizable por radicales distinto de ácido (met)acrílico o éster de alquilo del ácido (met)acrílico.

3. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (a) es un polímero de silicona modificado con mercapto representado por la fórmula general (2)



20 en la que m representa un número entero 10-540 y n representa un número entero 1 o mayor.

4. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que m representa un número entero de 50-300 y n es un número entero de 1-50.

25 5. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que m representa un número entero de 10-540 y n es un número entero de 1-50, el peso molecular medio ponderado del componente (a) es 750-40.000, el módulo de almacenamiento elástico es de 1,1 x 10⁵ Pa a 4,1 x 10⁷ Pa y el parámetro de solubilidad es de 18,8 a 24,6 (MPa)^{1/2}.

30 6. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que m representa un número entero de 50-300 y n es un número entero de 1-30, el peso molecular medio ponderado del componente (a) es 3.000-25.000, el módulo de almacenamiento elástico es de 1,1 x 10⁵ Pa a 4,1 x 10⁷ Pa, el parámetro de solubilidad es de 18,8 a 20,9 (MPa)^{1/2}, y el polímero se disuelve en DMCPS en al menos 2% en peso.

35 7. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de metilo (MA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(\text{MMSP})/(\text{MMA})/(\text{MA}) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(\text{MMSP})/(\text{MMA})/(\text{MA}) = 46,2/26,9/26,9$$

$$(\text{MMSP})/(\text{MMA})/(\text{MA}) = 46,2/7,6/46,2$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 63,7/7,6/28,7$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 63,7/25,9/10,4$$

$$(MMSP)/(MMA)/(MA) = 71,2/29,8/0,0$$

- 5 8. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de etilo (EA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 46,2/36,3/17,5$$

10 $(MMSP)/(MMA)/(EA) = 46,2/21,8/32,0$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/21,8/14,5$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 63,7/25,9/10,4$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EA) = 71,2/29,8/0,0$$

- 15 9. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de metilo (MA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/53,8/0,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 35,0/53,8/11,2$$

20 $(MMSP)/(EMA)/(MA) = 30,0/35,0/35,0$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/18,8/35,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 46,2/38,4/15,4$$

$$(MMSP)/(EMA)/(MA) = 56,3/43,7/0,0$$

- 25 10. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de etilo (EMA) y acrilato de etilo (EA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 46,2/53,8/0,0$$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 35,0/53,8/11,2$$

30 $(MMSP)/(EMA)/(EA) = 35,0/41,5/23,5$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 40,0/36,5/23,5$$

$$(MMSP)/(EMA)/(EA) = 56,3/43,7/0,0$$

- 35 11. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de etilo (EMA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 63,7/36,3/0,0$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 46,2/0,0/53,8$$

$$(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 56,3/0,0/43,7$$

40 $(MMSP)/(MMA)/(EMA) = 71,3/28,7/0,0$

12. Un polímero de silicona injertado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de silicona

injertado se obtiene por polimerización de un polímero de silicona modificado con mercapto (MMSP) representado por la fórmula general (2), metacrilato de isobutilo (IBMA) y ácido metacrílico (MAA) y tiene una composición, en partes en peso, en el intervalo definido por:

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 70,0/22,5/7,5$$

5

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 42,5/52,9/4,6$$

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 42,5/55,7/1,8$$

$$(MMSP)/(IBMA)/(MAA) = 70,0/29,0/1,0$$

13. Un cosmético que contiene un polímero de silicona injertado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

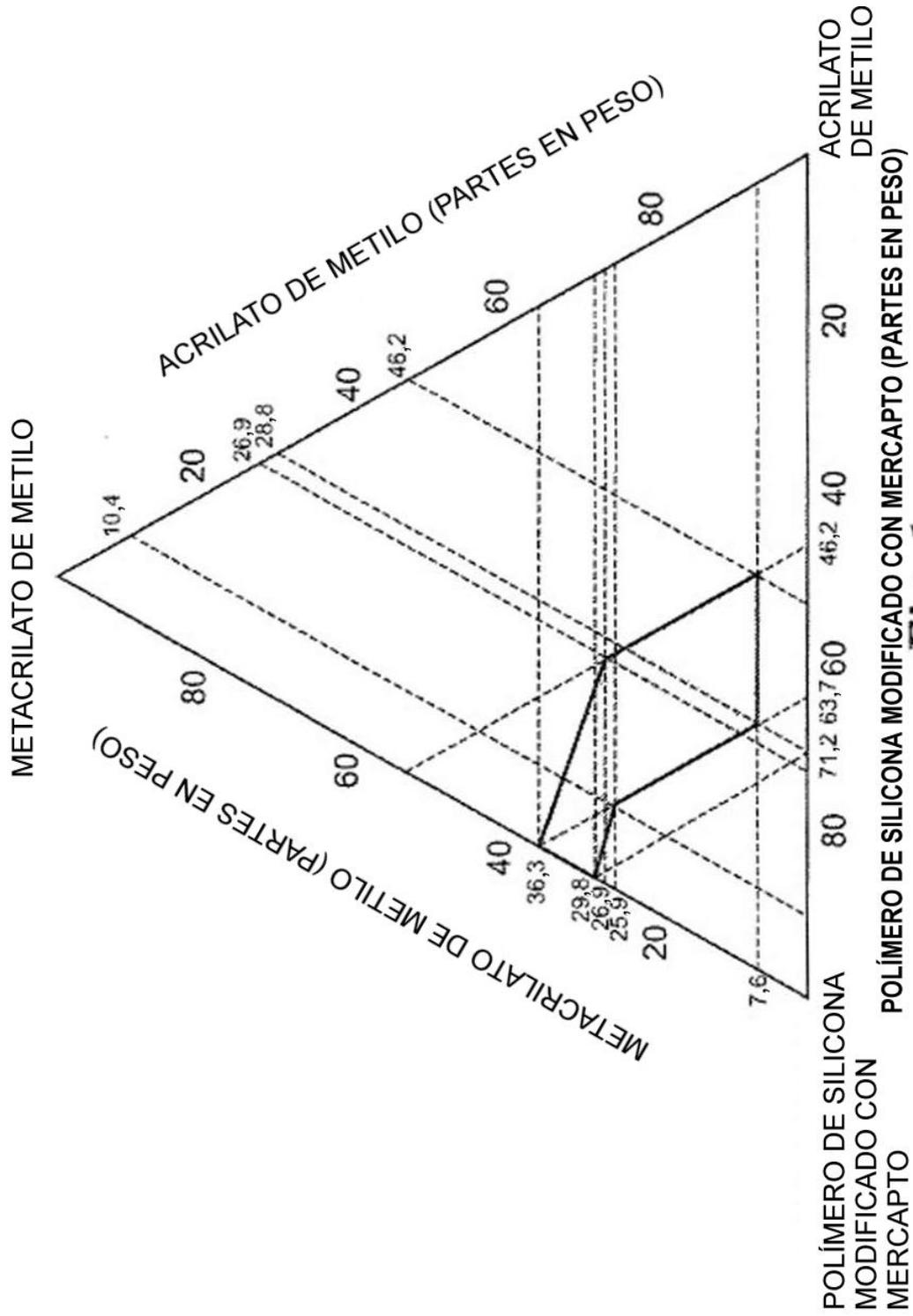


Fig. 1

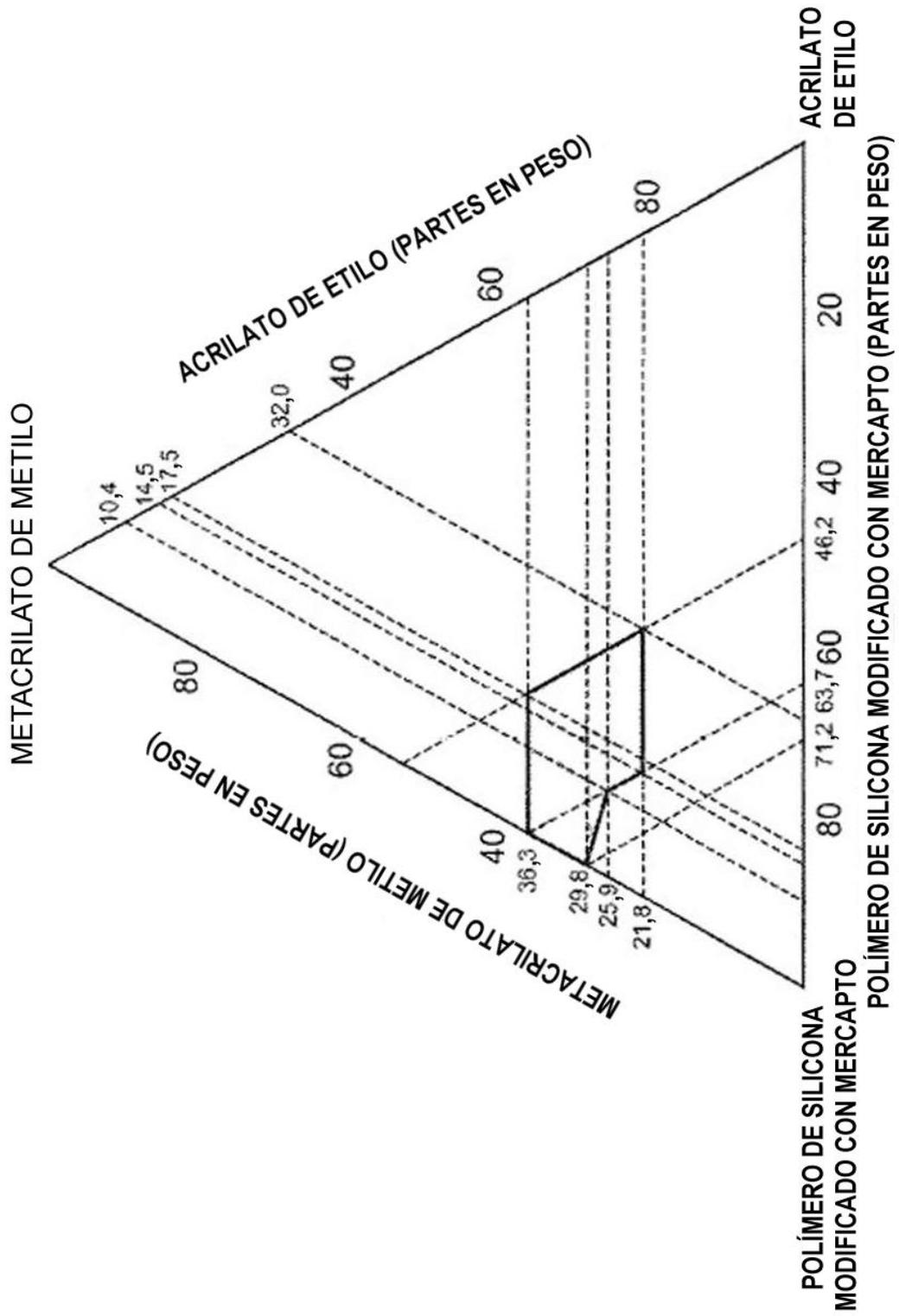


Fig. 2

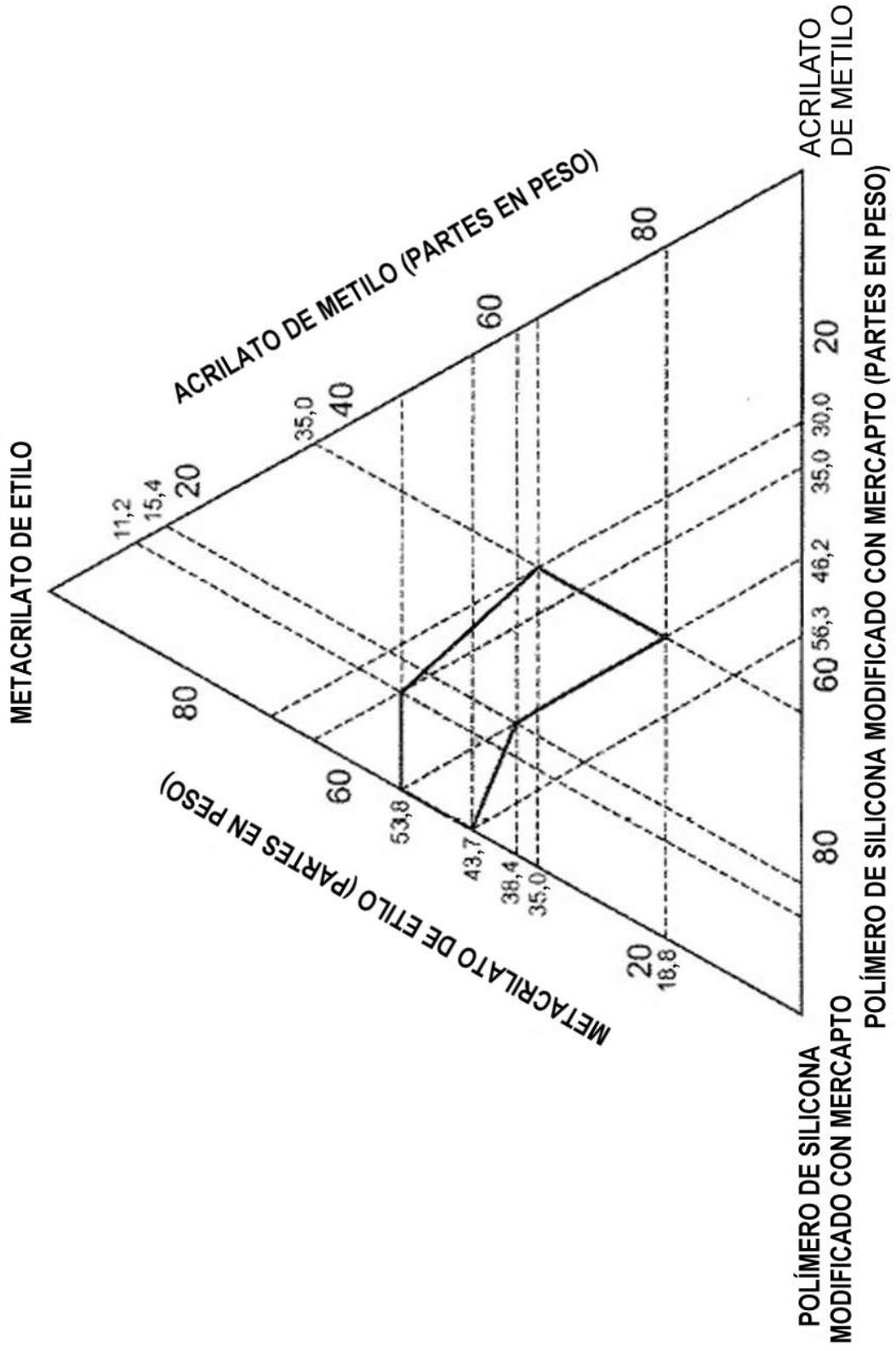


Fig. 3

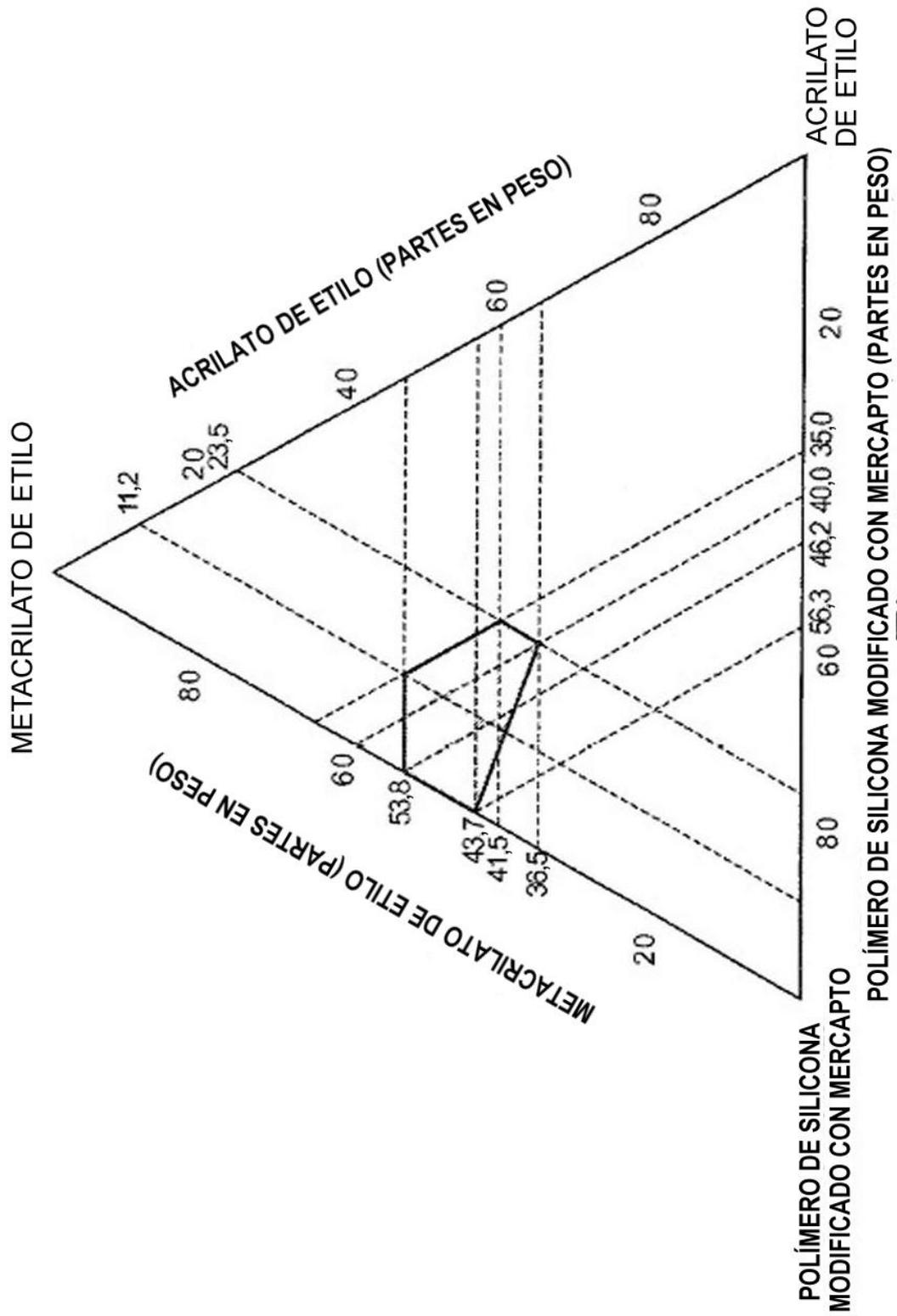


Fig. 4

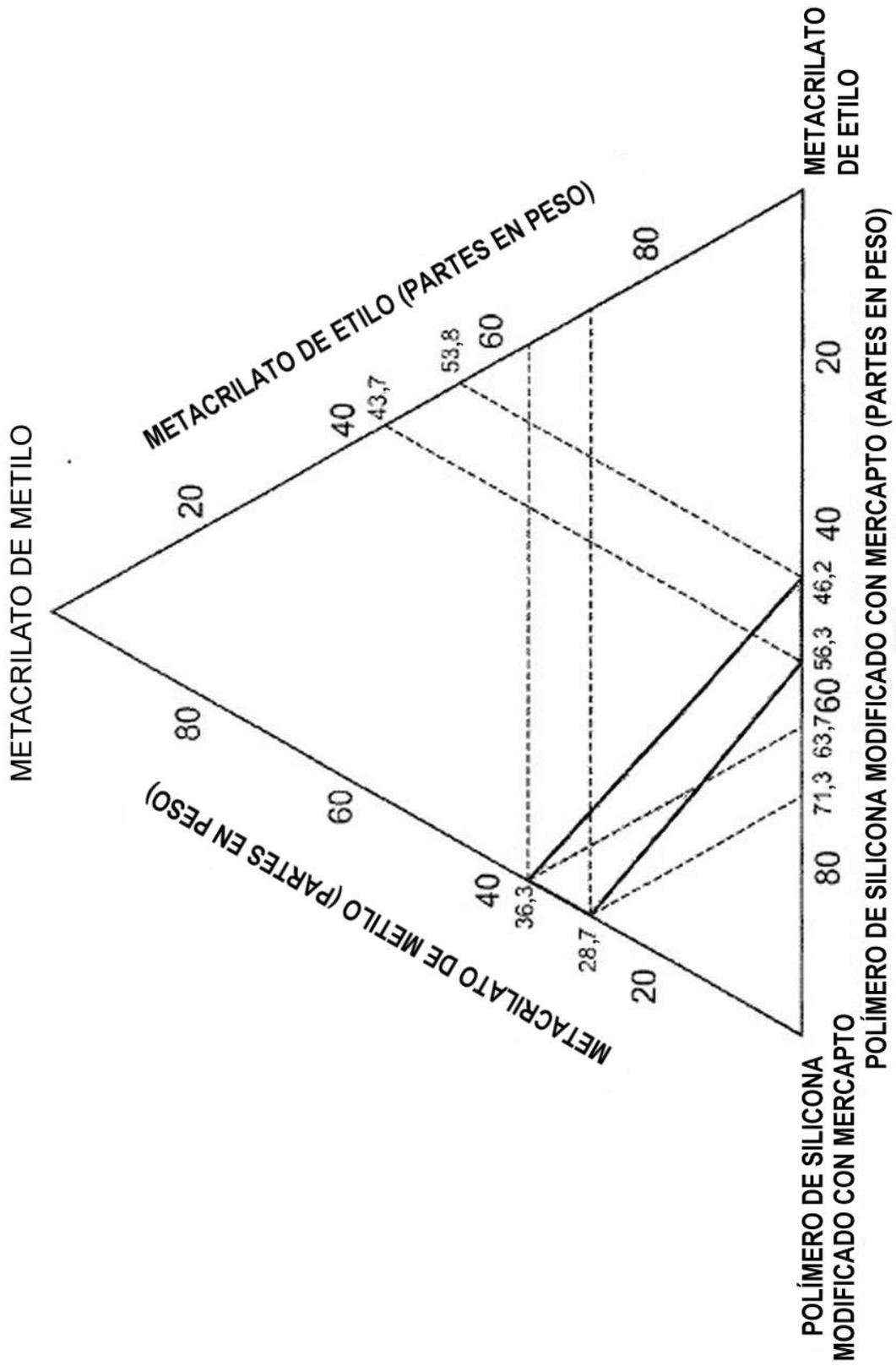


Fig. 5

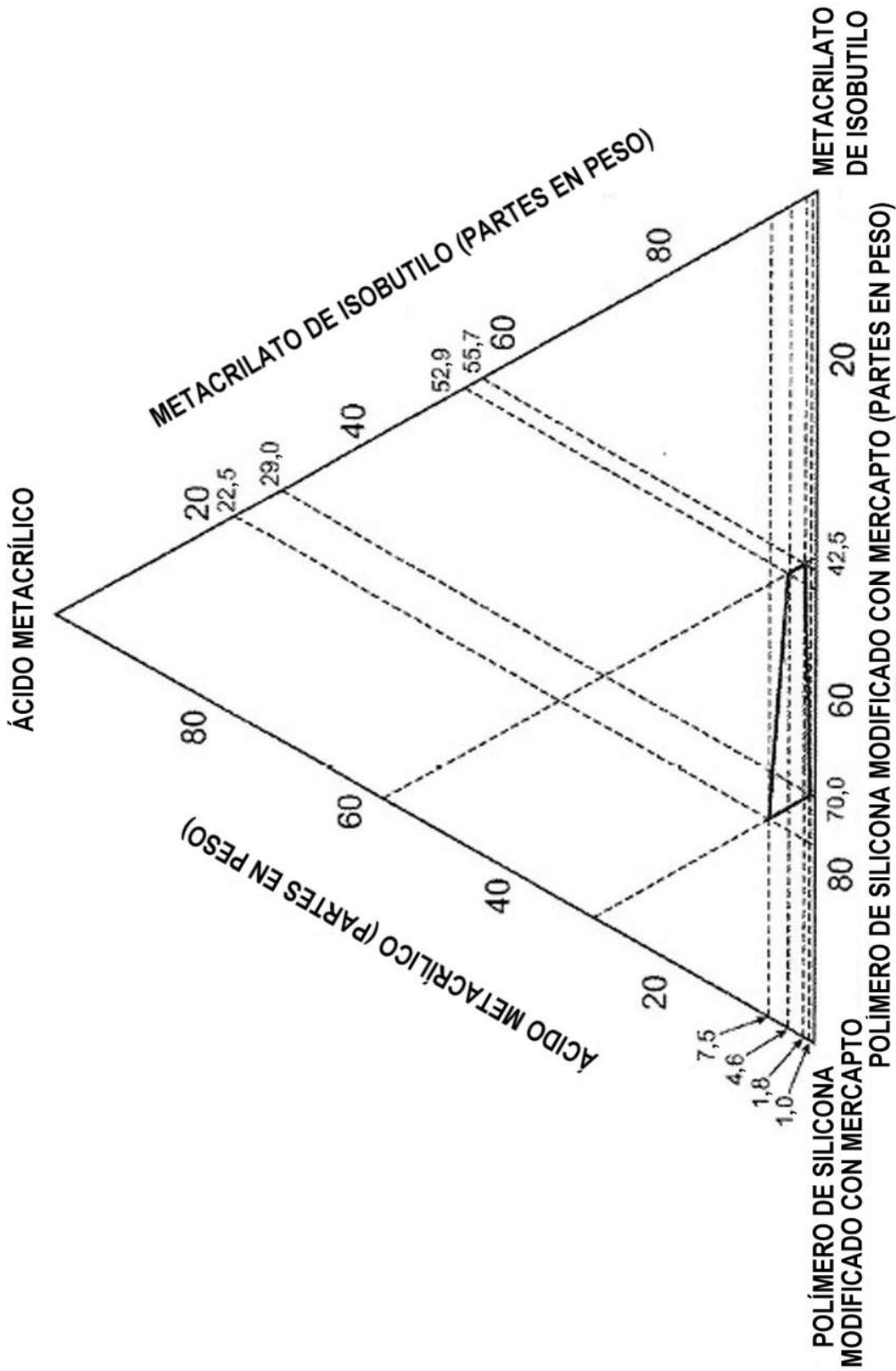


Fig. 6

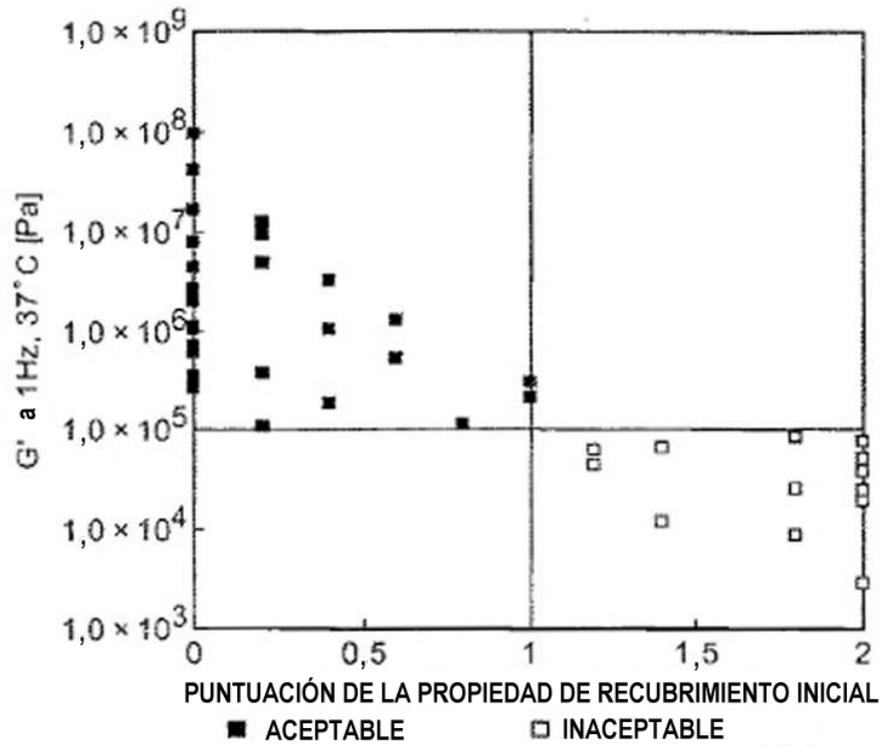


Fig. 7

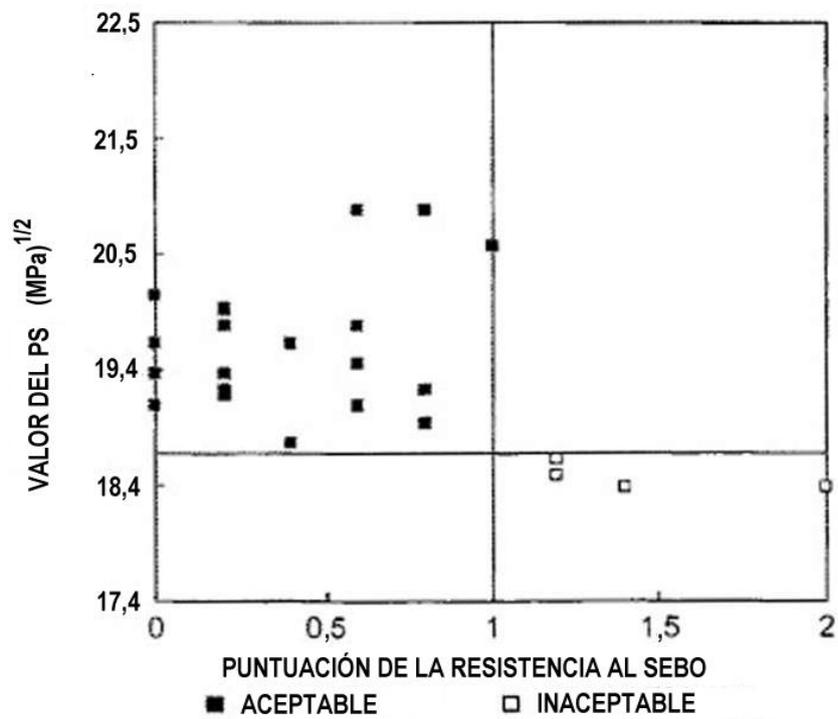


Fig. 8