

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 293**

51 Int. Cl.:
C08G 77/16 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)
C11D 1/82 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10156700 .6**
96 Fecha de presentación: **17.03.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2243799**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Emulsionante que contiene organopolisiloxanos modificados con glicerina**

30 Prioridad:
16.04.2009 DE 102009002415

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH (100.0%)
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es:
CZECH, KARIN;
MAHRING, ULRIKE;
FERENZ, MICHAEL;
HARTUNG, CHRISTIAN;
FÖTSCH, HANNELORE;
MEYER, JÜRGEN y
HERRWERTH, SASCHA

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

ES 2 389 293 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

Emulsionante que contiene organopolisiloxanos modificados con glicerina

5 Campo de la invención

La invención se refiere a emulsionantes que contienen organopolisiloxanos modificados con glicerina de la fórmula general (I) así como a su uso para la preparación de emulsiones y dispersiones extraordinariamente estables.

10 Estado conocido de la técnica

Siloxanos organomodificados se emplean en las más diversas aplicaciones. Sus propiedades se pueden ajustar de forma precisa mediante el tipo de modificación así como mediante la densidad de modificación.

15 Así, por ejemplo, con alilpoliéteres, grupos organófilos o no iónicos hidrófilos se pueden unir a una estructura de siloxano. Compuestos de este tipo encuentran su aplicación, por ejemplo, como estabilizadores de espumas de poliuretano y como desespumantes en carburantes.

20 Por el contrario, mediante reacción con α -olefinas, el siloxano se enlaza con grupos oleófilos. Las ceras de silicona, así obtenidas, sirven, por ejemplo, como aditivos en aplicaciones cosméticas.

25 En muchos sectores de aplicación se demuestra que el efecto del siloxano depende de forma decisiva de la compatibilidad con la correspondiente formulación. Adecuados como emulsionantes son, por ejemplo, siloxanos que, junto a grupos alifáticos a base de α -olefinas, portan poliéteres tales como, por ejemplo, el producto comercial ABIL[®] EM 90 de Evonik Goldschmidt GmbH, Alemania.

30 Dado que compuestos con contenido en poliéter están siendo en los últimos tiempos, de forma creciente, objeto de crítica, existe una demanda de emulsionantes basados en siloxano que no porten grupos poliéter pero que, al mismo tiempo, dispongan de buenas propiedades de emulsión y dispersión.

35 Por ejemplo, derivados de glicerina o poliglicerina en calidad de componentes hidrófilos pueden reemplazar a grupos poliéter. Siloxanos modificados con glicerina se describen, por ejemplo, en el documento EP 1213316. En la solicitud EP 1550687 (Shin Etsu) se emplean siloxanos modificados con glicerina para su aplicación en emulsiones. También se pueden adquirir en el comercio siloxanos modificados con poliglicerina, por ejemplo de Shin-Etsu bajo los nombres KF-6100 o KSG-710. El documento EP 0 475 130 A2 describe organopolisiloxanos modificados con glicerina y radicales alquilo lineales.

40 Sin embargo, los compuestos de siloxano modificados con glicerina descritos hasta la fecha no son adecuados, por norma general, para una estabilización suficiente de emulsiones y dispersiones - tal como se requiere, por ejemplo, para formulaciones cosméticas comerciales -. Las formulaciones deben ser estables al almacenamiento con el fin de garantizar una durabilidad adecuada y una constante calidad del producto final. Para ello, las emulsiones o dispersiones deben mostrar a lo largo de un tiempo de varios meses y a diferentes temperaturas una composición estable constante y una homogeneidad sin separación de aceite o de agua o de sólidos. En especial, en el caso de
45 preparados en emulsión cosméticos para maquillajes y aplicaciones de protección solar que contienen adicionalmente pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio u óxidos de hierro, es a menudo difícil producir preparados cosméticos que se distingan por una buena estabilidad a largo plazo y por una muy buena dispersión en pigmentos. Los emulsionantes de silicona basados en glicerina descritos en el estado conocido de la técnica presentan aquí, en general, una estabilización en emulsión insuficiente. Emulsiones que son preparadas con ayuda de los emulsionantes de silicona con contenido en glicerina descritos en el estado conocido de la técnica, se
50 pueden separar durante el almacenamiento y, por consiguiente, pueden conducir a una estabilidad insuficiente y a resultados no reproducibles.

55 Por lo tanto, una misión de la presente invención consistía en desarrollar nuevos siloxanos susceptibles de ser preparados de forma reproducible, exentos de poliéteres y organomodificados que puedan ser empleados como emulsionantes y agentes de dispersión eficaces y, con ello, muestren una estabilización extraordinaria reproducible de las formulaciones.

Descripción de la invención:

60 Sorprendentemente, se encontró que organopolisiloxanos de la fórmula general (I) modificados con glicerina, especialmente seleccionados, representan emulsionantes y agentes de dispersión muy eficaces y, con ello,

representan una mejora significativa con respecto a los sistemas hasta ahora descritos. Las emulsiones preparadas con ellos y, en particular, también dispersiones con contenido en pigmentos o partículas, son muy estables de forma reproducible.

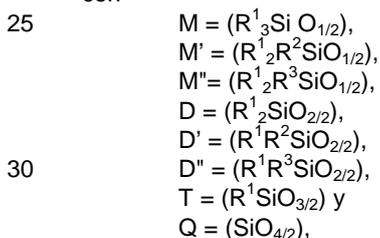
5 Los emulsionantes de acuerdo con la invención se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstos no sólo deben comprender los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente invención se describen compuestos tales como, p. ej., polisiloxanos organomodificados, que pueden presentar varias veces diferentes unidades, entonces éstos pueden presentarse de forma estadísticamente distribuida (oligómero estadístico) u ordenada (oligómero de bloques) en estos compuestos. Los datos referentes al número de unidades en compuestos de este tipo se han de entender como valor medio, tomada la media de todos los compuestos correspondientes.

15 Por emulsionante se ha de entender en el marco de esta invención un emulsionante que se componga al menos de una sustancia de la fórmula general (I) y, eventualmente, al menos un co-emulsionante, siendo preferida la presencia de un co-emulsionante.

20 Objeto de la invención es un emulsionante que contiene al menos un siloxano modificado con glicerina de la fórmula general (I)



con



en donde

35 R^1 = independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, lineales o ramificados, eventualmente aromáticos con 1 a 16 átomos de carbono, que eventualmente portan funciones OH o éster, preferiblemente metilo o fenilo, en particular metilo,

R^2 = independientemente uno de otro, radicales alquilo iguales o diferentes, lineales o ramificados, con 8 a 28 átomos de carbono, en particular n-dodecilo o n-hexadecilo y

$R^3 = -CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$,

40 con

a = 0 a 2, en particular 0 a 1,

b = 0 a 2, en particular 0 a 1,

c = 20 a 300, preferiblemente 30 a 220, en particular 40 a 150,

d = 4 a 130, preferiblemente 5 a 80, en particular 8 a 40,

45 e = 3 a 75, preferiblemente 3,5 a 45, en particular 4 a 25,

f = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, en particular 0 y

g = 0 a 5, preferiblemente 0 a 2, en particular 0,

con la condición de que

N = 2 + c + d + e + 2f + 3g = 51 a 350, preferiblemente 60 a 250, en particular 65 a 180,

50 y = (a + d) / (b + e) = 1 a 6,5, preferiblemente 1,3 a 6, en particular 1,5 a 5,5 y

z = a + b + d + e = mayor que 10, preferiblemente mayor que 12, en particular mayor que 14.

Crítico para un buen comportamiento en las formulaciones es, en especial

55 a) una larga cadena principal de silicona N,

b) con una densidad de modificación z suficientemente elevada y

c) una relación seleccionada y de grupos alquilo hidrófobos a grupos glicerina hidrófilos.

Este concierto necesario para una muy buena estabilización de las emulsiones descritas más abajo no se reconoció hasta ahora en el estado conocido de la técnica.

Emulsionantes de acuerdo con la invención preferidos se distinguen porque los siloxanos contenidos, modificados con glicerina, cumplen la condición $2 \geq a + b > 0$.

5 Para emulsionantes de acuerdo con la invención puede ser ventajoso que los siloxanos contenidos, modificados con glicerina, presenten otras ramificaciones con el fin de acceder, eventualmente, a pesos moleculares más elevados y a una distribución de los pesos moleculares más amplia, Esto puede conducir a ventajas en el efecto estabilizante de la emulsión.

10 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un emulsionante que contiene siloxanos de la fórmula (I), modificados con glicerina, con los parámetros arriba descritos que contienen adicionalmente unidades de siloxano de la fórmula general (II).



15 con



en donde

R¹ está definido como en la fórmula (I),



20 R⁵ = un radical alquileo lineal o ramificado que posee eventualmente grupos éter, alcohol, éster, amina o siloxano, o un radical de la fórmula general $-(Si(CH_3)_2O)_h-Si(CH_3)_2-$ (con $h = 1-400$), p. ej. $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_8-$, $-CH_2OCH_2-$, $-CH_2OCH_2C(CH_2CH_3)(CH_2OH)CH_2OCH_2-$, $-Si(CH_3)_2O-Si(CH_3)_2-$.

25 Es evidente que en el emulsionante de acuerdo con la invención pueden estar contenidas mezclas de los siloxanos modificados con glicerina. A este respecto, se prefiere que el emulsionante de acuerdo con la invención contenga mezclas de los siloxanos modificados con glicerina con diferentes longitudes de cadena de Si, definidos en la fórmula (I) como N.

30 La preparación de los siloxanos organomodificados puede tener lugar mediante hidrosililación. Los siloxanos SiH-funcionales empleados para la hidrosililación se pueden obtener mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia del equilibrado tal como se describen, por ejemplo, en el documento US 7196153 B2. Glicerolmonoaliléter puede adquirirse, por ejemplo, de Raschig. α -olefinas tales como 1-dodeceno o 1-hexadeceno se pueden adquirir, por ejemplo, de Shell o Chevron Chemical.

35 La hidrosililación puede llevarse a cabo según métodos establecidos, en presencia de un catalizador. En tal caso, pueden emplearse, por ejemplo, catalizadores tales como complejos de platino, rodio, osmio, rutenio, paladio, indio o compuestos similares o bien los correspondientes elementos puros o sus derivados inmovilizados sobre sílice, óxido de aluminio o carbón activo, o materiales de soporte similares. La hidrosililación puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores de Pt tales como cis-platino o catalizador de Karstedt [tris(divinitetrametildisiloxan)bis-platino]. La cantidad empleada de catalizador puede ascender a 10^{-7} hasta 10^{-1} mol por cada mol de olefina, preferiblemente de 1 a 20 ppm. La hidrosililación puede llevarse a cabo a temperaturas entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 50 y 140°C. La reacción puede llevarse a cabo en disolventes adecuados tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, oligosiloxanos cíclicos, alcoholes, carbonatos o ésteres. Mediante el empleo de un disolvente se puede evitar que se manifiesten incompatibilidades entre los materiales de partida y, con ello, eventualmente también en el producto final y que el inicio de la reacción comience de forma retardada. También se puede renunciar al empleo de un disolvente. Procedimientos adecuados para la hidrosililación se describen, por ejemplo, en el libro "Chemie und Technologie der Silicone", editorial Chemie, 1960, página 43, así como en los documentos US 3775452 y EP 1520870, a los que se remite de forma expresa.

50 Emulsionantes de acuerdo con la invención pueden combinarse para el ajuste de determinadas propiedades de la formulación, eventualmente con co-emulsionantes. En calidad de co-emulsionantes son en principio adecuados todos los emulsionantes que son conocidos por el experto en la materia.

55 Particularmente preferida es la combinación con co-emulsionantes tales como ésteres de poliglicerina del ácido isoesteárico, oleico y/o polihidroxiesteárico o bien polirricinoleico tales como, p. ej., isoestearatos de poligliceril-4 (p. ej. ISOLAN[®] GI 34 (Evonik Goldschmit GmbH), diisoestearatos de poligliceril-4/polihidroxiestearatos/sebacatos (ISOLAN[®] GPS (Evonik Goldschmidt GmbH), dipolihidroxiestearatos de poligliceril-2 o polirricinoleatos de poligliceril-3 o con ésteres de ácidos grasos etoxilados del ácido polihidroxiesteárico tales como dipolihidroxiestearatos de PEG-30.

Además, co-emulsionantes preferidos son copolímeros de polisiloxano-poliéter (dimeticona copolioles) tales como p. ej. dimeticona PEG/PPG-20/6, dimeticona PEG/PPG-20/20, dimeticona bis-PEG/PPG-20/20, dimeticona PEG-12 o PEG-14, dimeticona PEG/PPG-14/4 ó 4/12 ó 20/20 ó 18/18 ó 17/18 ó 15/15, o copolímeros de polisiloxan-alil-poliéter o bien correspondientes derivados tales como copolioles de lauril- o cetil-dimeticona, en particular cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona (ABIL[®] EM 90 (Evonik Goldschmidt GmbH)).

Otro objeto de la invención es el uso de los emulsionantes de acuerdo con la invención para la preparación de emulsiones de aceite en agua o de agua en silicona que pueden contener preferiblemente también pigmentos inorgánicos y/o partículas cosméticas.

En particular, el emulsionante de acuerdo con la invención se utiliza para la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas, así como para la preparación de productos de conservación y de limpieza con contenido en sólidos eventualmente dispersados para el hogar o la industria, en particular para superficies duras, cuero o materiales textiles.

A este respecto, también se han de entender como formulaciones simples emulsiones de aceite en agua o de agua en silicona.

En tal caso, se prefiere el uso de los emulsionantes de acuerdo con la invención para la preparación de emulsiones cosméticas que contienen pigmentos inorgánicos (tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxido de zinc) y/o partículas cosméticas.

Partículas típicas empleadas en cosmética tienen un tamaño de partículas de 5-50 µm y se emplean para conseguir una sensación en la piel mejorada, un mateado o para la reducción óptica de arrugas ("soft focus effect"). Materiales en partículas típicos son PMMA, PS, PE, PP, nilón, en particular nilón-12 y nilón-6, partículas de silicona o bien elastómeros de silicona, almidón, talco, mica y nitruro de boro. En tal caso, las partículas empleadas pueden tener, en función del perfil de propiedades, tanto una estructura compacta como también porosa.

Particularmente ventajoso para una sensación en la piel empolvada mejorada, en formulaciones cosméticas se ha manifestado una combinación de los emulsionantes de acuerdo con la invención con geles de elastómeros de silicona. En el caso de los geles de elastómeros de silicona se trata de elastómeros de silicona que se prepararon directamente en un aceite de soporte. En el caso de los aceites de soporte se trata de aceites cosméticos típicos tales como, por ejemplo, aceites de silicona, cíclicos o lineales, aceites minerales, aceites de ésteres, aceites de éteres o triglicéridos.

Geles de elastómeros de silicona típicos son, por ejemplo, la mezcla de elastómeros de silicona Dow Corning 9040 y la mezcla de elastómeros de silicona Dow Corning 9041 (Dow Corning) o los productos KSG-15 o KSG-18 (Shin Etsu).

La combinación de una muy buena sensación en la piel empolvada con una actividad emulgente incluso aún mejorada puede alcanzarse combinando emulsionantes de acuerdo con la invención con geles de elastómeros de silicona con contenido en alquil- y/o poliéter- o bien poliglicerina. Geles de elastómeros de silicona típicos con propiedades con actividad emulgente son, por ejemplo, KSG-310 (crosopolímero de PEG-15/lauril dimeticona; aceite mineral) o KSG-830 (crosopolímero de lauril dimeticona/poligliceril-3; trietilhexanoína) (Shin Etsu).

Las emulsiones de agua en aceite y de agua en silicona preparadas con ayuda de los emulsionantes de acuerdo con la invención, en particular las formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas, así como los agentes de conservación y de limpieza con contenido en sólidos eventualmente dispersados para el hogar o la industria y los agentes de conservación y de limpieza para superficies duras, cuero o materiales textiles, contienen al menos uno de los emulsionantes de acuerdo con la invención y son asimismo objeto de la invención.

Formulaciones cosméticas preferidas son, a este respecto, preparados con contenido en pigmentos, en particular pigmentos inorgánicos, preparados cosméticos tales como, por ejemplo, aquellos que contienen pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio o partículas de óxido de zinc, y formulaciones que contienen partículas cosméticas.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener, p. ej., al menos un componente adicional, seleccionado del grupo de los

emolientes,
co-emulsionantes y tensioactivos,
espesantes/reguladores de la viscosidad/estabilizadores,

- 5 filtros protectores de luz UV,
antioxidantes,
Hhdrotropos (o polioles),
sólidos y materiales de carga,
formadores de película,
aditivos de brillo perlado,
principios activos desodorantes y antitranspirantes,
repelentes de insectos,
autobronceadores,
- 10 sustancias conservantes,
agentes de acondicionamiento,
perfumes,
colorantes,
principios activos cosméticos,
- 15 aditivos cosméticos,
agentes anti-exceso de grasa,
disolventes.

20 Sustancias que pueden ser empleadas como representantes a modo de ejemplo de los distintos grupos son conocidas por el experto en la materia y pueden deducirse, por ejemplo, de la solicitud alemana DE 102008001788.4.

25 Dado que el emulsionante de acuerdo con la invención alcanza un alto rendimiento sin tener que recurrir a estructuras de poliéter, formulaciones de acuerdo con la invención preferidas **se caracterizan porque** la formulación está esencialmente exenta de poliéteres y compuestos con contenido en poliéter. La expresión "esencialmente exenta de poliéteres y compuestos con contenido en poliéter" describe en relación con la presente invención que los compuestos empleados contienen sólo en cantidades traza, preferiblemente no contienen grupos alcoxi, grupos oligoalcoxi o grupos polialcoxi tales como, p. ej., óxido de etileno u óxido de propileno. La concentración en compuestos con contenido en poliéter debería ser menor que 0,1% en peso, de manera particularmente preferida menor que 0,01% en peso, referido a la formulación total, preferiblemente por debajo del límite de detección de procedimientos de análisis habituales tales como, por ejemplo, espectroscopía de RMN, GPC o MALDI.

35 Se prefiere el uso de emulsionantes de acuerdo con la invención para la preparación de formulaciones cosméticas o farmacéuticas. Formulaciones de este tipo pueden ser, por ejemplo, cremas, lociones o sprays tales como, por ejemplo, cremas cosméticas, cremas para bebés o lociones de protección solar, pomadas, antitranspirantes, desodorantes o pinturas. En particular, en el caso de las formulaciones cosméticas puede tratarse también de formulaciones tales como maquillajes o productos de protección solar que contienen sólidos dispersados tales como, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio o partículas de óxido de zinc.

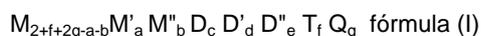
40 Formulaciones de acuerdo con la invención pueden encontrar, por lo tanto, uso como producto para el cuidado de la piel, para el cuidado de la cara, para el cuidado de la cabeza, para el cuidado del cuerpo, para el cuidado de las zonas íntimas, para el cuidado de los pies, para el cuidado del cabello, para el cuidado de las uñas, para el cuidado de los dientes o para el cuidado de la boca.

45 Formulaciones de acuerdo con la invención pueden encontrar uso en forma de una emulsión, una suspensión, una disolución, una crema, una pomada, una pasta, un gel, un aceite, un polvo, un aerosol, un lápiz, un spray, un producto de limpieza, un preparado para pintarse o un preparado de protección solar o un agua facial.

50 En los Ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención y su alcance de aplicación deban limitarse a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

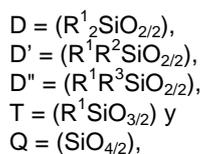
Ejemplos:

55 Prescripción de trabajo general para la preparación de siloxanos modificados con alquilo/glicerina según la fórmula (I):



con

- 60 $M = (R^1_3SiO_{1/2}),$
- $M' = (R^1_2R^2SiO_{1/2}),$
- $M'' = (R^1_2R^3SiO_{1/2}),$



5 en donde para los presentes Ejemplos se cumple que:

R^1 = metilo,
 R^2 = alquilo,
 10 R^3 = $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$, y
 $f = g = 0$.

15 En un matraz de cuatro bocas, provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y refrigerante de reflujo se dispusieron 1,3- (a+d) moles de α -olefina, 1,3- (b+e) moles de glicerolmonoaliléter y 10 ppm de catalizador de Karstedt (referido a las materias primas sin disolvente) en aprox. 30% de tolueno (referido a la cantidad pesada total) y se calentaron hasta 95°C. Se añadió gota a gota 1 mol del SiH-siloxano de la fórmula general (III)



20 y la tanda se agitó durante 2 h a 95°C. De acuerdo con la determinación del valor de SiH, se obtuvo una conversión completa del SiH-siloxano. Porciones volátiles se separaron a continuación por destilación en vacío a aprox. 1 mbar y 110°C. En cada caso se obtuvo un producto viscoso, ligeramente turbio casi incoloro.

25 En la Tabla 1 se recogen los siloxanos preparados según esta prescripción general.

Tabla 1: Productos de silicona modificados con alquilo/glicerina según la fórmula I (R^1 = metilo, $f = g = 0$) preparados

Siloxano N°	R ²	a+b	N	a+d	b+e	z	y	Ensayo de emulsión (Comentario)*
Parte A								
1	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	22,5	2,5	25	9,0	---
2	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	21,8	3,2	25	6,8	--
3	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	21	4	25	5,3	++
4	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	18	7	25	2,6	+++
5	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	15	10	25	1,5	++
6	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	13	12	25	1,1	o
7	n-C ₁₂ H ₂₅	0	100	≤12	≥13	25	≤0,9	(los siloxanos gelifican durante la preparación)
8	n-C ₁₆ H ₃₃	0	100	18	7	25	2,6	+
10	n-C ₁₂ H ₂₅	0,7	150	18	9	27	2,0	++
Parte B								
11	n-C ₁₂ H ₂₅	1	80	12	8	20	1,5	+
12	n-C ₁₂ H ₂₅	0	67	13	7	20	1,9	++
13	n-C ₁₂ H ₂₅	0	62	9,8	5,2	15	1,9	++
14	n-C ₁₂ H ₂₅	0	60	7	3	10	2,3	o
15	n-C ₁₂ H ₂₅	0	60	5,5	4,5	10	1,1	o
16	n-C ₁₂ H ₂₅	0	60	3,6	1,9	5,5	1,9	--
Parte C								
11	n-C ₁₂ H ₂₅	1	80	12	8	20	1,5	+
12	n-C ₁₂ H ₂₅	0	67	13	7	20	1,9	++
17	n-C ₁₂ H ₂₅	0	50	13	7	20	1,9	---
18	n-C ₁₂ H ₂₅	0	40	13,1	6,9	20	1,9	---
19	n-C ₁₀ H ₂₁	0	19	8	4	12	2	---

* N = 2+c+d+e; z = (a+d) + (b+e); y = (a+d) / (b+e);
 + = buen poder emulsionante, - = mal poder emulsionante.

- 5 Además, en la última columna de la Tabla 1, está recogido el poder emulsionante de los productos en una formulación cosmética muy crítica que hace posible una rápida diferenciación de la estabilización de la emulsión ya al cabo de 20 horas. Este ensayo de emulsión crítico se fundamenta en la siguiente formulación:

A	Sistemas emulsionantes de silicona modificados con alquil/glicerina (de la Tab. 1)	1,2%
	Palmitato de etilhexilo	11,9%
	Triglicéridos caprílico/cáprico	11,9%
B	Cloruro de sodio	0,8%
	Glicerina	3,0%
	Agua (desmineralizada)	65,2%
C	Phenonip®XB (Clariant)(fenoxietanol; metilparabeno; propilparabeno; etilparabeno)	5,0%

Preparación: adición lenta de la fase B a A con agitación a la temperatura ambiente; homogeneizar brevemente; Adición de las fases C y D; homogeneizar

- 10 Las emulsiones de ensayo críticas se almacenaron durante 20 h a 60°C, 50°C, así como a la temperatura ambiente. Las viscosidades de las emulsiones se midieron después de la preparación y tras almacenamiento durante 20 h a 50°C. Además, las emulsiones se congelaron una vez a lo largo de una noche a -15°C y, a continuación, se descongelaron de nuevo y se evaluaron. Una estabilidad de la emulsión extraordinaria (+++) designa una emulsión que en este ensayo no mostraba síntoma alguno de separación de agua o aceite a todas las temperaturas de

almacenamiento y que, además, no presentaba caída de la viscosidad alguna. Una estabilidad de la emulsión muy buena (++) muestra como máximo una traza de separación de agua en el caso de almacenamiento a 60°C. Una estabilidad de la emulsión buena (+) puede presentar, además de ello, también debilidades en la estabilidad de congelación. Una estabilidad de emulsión regular (O) puede mostrar una separación del agua más clara a 60°C, así como trazas de separación del agua a 50°C y debilidades en la estabilidad de congelación. Una estabilidad de la emulsión débil (-) presenta claros síntomas de separación del agua a todas las temperaturas de almacenamiento. Una estabilidad de la emulsión muy débil (--) describe separaciones del agua mayores en el caso de todas las temperaturas de almacenamiento o un claro hundimiento de la viscosidad de la emulsión de ensayo, al mismo tiempo con una separación del agua significativa a la temperatura ambiente. Una estabilidad de la emulsión catastrófica (---) significa que no se forma ninguna emulsión de agua en aceite (W/O) o que ésta se separa directamente después de la preparación.

Por consiguiente, para los polisiloxanos modificados con alquilo/glicerina de la Tabla 1 se obtuvieron los siguientes resultados: los Ejemplos 1-7 demuestran que en el caso de una longitud de la cadena de silicona constante y en este caso elegida grande (N = 100) así como un grado de modificación constante y asimismo elegido grande (z = 25), la relación y de grupos alquilo hidrófobos a grupos glicerina hidrófilos tiene una influencia decisiva sobre la estabilidad de la emulsión. En el caso de porciones de glicerina altas (Ejemplo 7), la síntesis conduce a productos inutilizables, dado que, en virtud del elevado número de grupos hidroxilo, los productos pueden reticularse a través de la formación de SiOC y, con ello, gelificar la mayoría de las veces. Una buena estabilidad de la emulsión se observa en el caso de y = aprox. 1,5 a 5,5 (Ejemplos 3-5). Por debajo (Ejemplo 6) o por encima (Ejemplos 1-2) de estos valores, la relación hidrófilo a hidrófobo se vuelve desfavorable para una estabilización suficiente. Deben estar presentes tanto suficientes grupos glicerina hidrófilos como también suficientes muchos grupos alquilo hidrófobos para una buena estabilización de la emulsión. El Ejemplo 8 (grupos hexadecilo) así como el Ejemplo 10 (modificación α,ω adicional) presentan parámetros similares a los Ejemplos 3-5 y muestran de manera correspondiente asimismo una buena estabilidad de la emulsión.

En el caso de los Ejemplos 11-16, la longitud de la cadena de silicona es ahora casi constante y se elige grande (N = 67-90), así como la relación de grupos alquilo hidrófobos a grupos glicerina hidrófilos se ha ajustado de forma casi constante a un buen valor determinado de los primeros Ejemplos (y = 1,5-2,3). El parámetro que aquí ha variado, grado de modificación z, debe ser > 10, con el fin de que se obtengan buenos resultados en la estabilización de la emulsión.

Finalmente, en la parte C de la Tabla 1, la relación de grupos alquilo hidrófobos a grupos glicerina hidrófilos (y = 1,5-1,9) y el grado de modificación (z = 20) se mantuvo casi constante en valores buenos y se varió la longitud de la cadena de silicona. Se reconoce claramente que es necesaria una longitud de la cadena de silicona de N > 50 para una buena estabilización de la emulsión.

Resumiendo, se comprobó que para un buen comportamiento de emulsión en las formulaciones se requiere un emulsionante de siloxano modificado con alquilo/glicerina con

- a) una cadena principal larga de silicona (N > 50)
- b) una densidad de modificación suficientemente elevada (z > 10) y
- c) una relación seleccionada de grupos alquilo hidrófobos a grupos glicerina hidrófilos (al menos y = 1-6,5).

Ejemplos de aplicación:

Las emulsiones cosméticas descritas han de servir para ilustrar a modo de ejemplo la aptitud de uso de los organopolisiloxanos modificados con alquilo/glicerina como emulsionantes para emulsiones cosméticas.

La preparación tuvo lugar en cada caso mediante la incorporación de la fase acuosa en la fase oleosa y subsiguiente homogeneización según métodos habituales.

Nomenclatura conforme a INCI:

Crema de W/O:

	1	2	3
Polisiloxano Ej. 4	2,0%		
Polisiloxano Ej. 10		2,0%	
Polisiloxano Ej. 12			2,0%
Aceite de ricino hidrogenado	0,1%	0,1%	0,1%

ES 2 389 293 T3

Cera microcristalina	0,1%	0,1%	0,1%
Palmitato de isopropilo	8,2%	8,2%	8,2%
Palmitato de etilhexilo	9,6%	9,6%	9,6%
Cloruro de sodio	0,8%	0,8%	0,8%
Glicerina	3,0%	3,0%	3,0%
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
2-bromo-2-nitro-propan-1,3-diol	0,05%	0,05%	0,05%

Loción de W/Si:

	4	5	6
Polisiloxano Ej. 4	2,0%		
Polisiloxano Ej. 10		2,0%	
Polisiloxano Ej. 12			2,0%
Ciclopentasiloxanos	20,8%	20,8%	20,8%
Cloruro de sodio	0,5%	0,5%	0,5%
Glicerina	3,0%	3,0%	3,0%
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
2-bromo-2-nitro-propan-1,3-diol	0,05%	0,05%	0,05%

5 Loción corporal de W/O:

	7	8	9
Polisiloxano Ej. 4	3,0%		
Polisiloxano Ej. 10		3,0%	1,0%
Polisiloxano Ej. 12			2,0%
Aceite de ricino hidrogenado	0,25%	0,25%	0,25%
Cera microcristalina	0,25%	0,25%	0,25%
Palmitato de etilhexilo	8,5%	8,5%	8,5%
Triglicérido caprílico/cáprico	8,0%	8,0%	8,0%
Palmitato de isopropilo	8,0%	8,0%	8,0%
Cloruro de sodio	0,8%	0,8%	0,8%
Glicerina	3,0%	3,0%	3,0%
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
Phenonip® XB (Clariant) (fenoxietanol; metilparabeno; propilparabeno; etilparabeno)	0,05%	0,05%	0,05%

Fondo de W/O (maquillaje):

	10	11	12	13	14
Polisiloxano Ej. 4	3,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
4-diiso-estearato de poliglicerilo/polihidroxi-estearato/sebacato ¹⁾		1,0%			
Dipoli-hidroxiestearato de PEG-30 ²⁾			1,0%		
Cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona ³⁾				1,0%	
Bis-PEG/PPG-14/14 dimeticona; ciclopentasiloxano ⁴⁾					1,0%
Cabonato de dietilhexilo	9,8%	9,8%	9,8%	9,8%	9,8%
Isohexadecano	6,7%	6,7%	6,7%	6,7%	6,7%
Dimeticona	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Dióxido de titanio, alúmina, trietoxi-caprilsilanos ⁵⁾	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%	8,0%
Óxido de hierro ⁶⁾	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%
Hectorita diestearidmonium	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Octenil-succinato de almidón y aluminio	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Nilón-12	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Glicerina	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
Cloruro de sodio	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
Agua	hasta 100%				
Phenonip®XB (Clariant) (fenoxietanol; metilparabeno; propilparabeno; etilparabeno)	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
¹⁾ ISOLAN® GPS (Evonik Goldschmidt GmbH) ²⁾ ARLACEL® P-135 (Croda) ³⁾ ABIL® EM 90 (Evonik Goldschmidt GmbH) ⁴⁾ ABIL® EM 97 (Evonik Goldschmidt GmbH) ⁵⁾ AC 360 (Kemira) ⁶⁾ SICOVIT® Brown 70E172 (BASF)					

5 En cuanto al empleo de polisiloxanos de alquil-glicerilo de acuerdo con la invención análogamente a la formulación del Ejemplo 10, se ha de decir que estos conducen, la mayoría de las veces, a mejores estabilidades e intensidades de color más intensas que los emulsionantes habituales del estado conocido de la técnica (p. ej. ISOLAN® GPS, ARLACEL® P-135, ABIL® EM 90, ABIL® EM 97).

10 No obstante, en un caso particular, por ejemplo por motivos de la regulación de la viscosidad o para el ajuste de una sensación en la piel específica, puede ser ventajosa una combinación con emulsionantes del estado conocido de la técnica. Esto es, por norma general, fácilmente posible (formulaciones de Ejemplo 11-14). También el uso de una combinación de dos emulsionantes de acuerdo con la invención con diferentes longitudes de cadena de silicona puede ser particularmente ventajoso para la estabilización de la emulsión (formulación de Ejemplo 9).

15 Junto al empleo de dióxidos de titanio revestidos (p. ej. AC 360), los emulsionantes de polisiloxano de acuerdo con la invención están también en condiciones de estabilizar pigmentos no revestidos. También en este caso, se obtienen, por norma general, una mayor estabilidad e intensidades de color más intensas que en el caso de los emulsionantes del estado conocido de la técnica.

ES 2 389 293 T3

W/O – Antitranspirante Roll-on:

	15	16	17
Polisiloxano Ej. 4	3,0%		2,0%
Polisiloxano Ej. 8		3,0%	
Bis-PEG/PPG-14/14 dimeticona; ciclopentasiloxanos ⁴⁾			1,0%
Ciclopentasiloxanos	20,0%	20,0%	20,0%
Benzoatos de alquilo C12-15	4,0%	4,0%	4,0%
Sililatos de sílice ⁷⁾	0,2%	0,2%	0,2%
Hidrocloruro de aluminio	20,0%	20,0%	20,0%
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
Conservante, perfume	c.s.	c.s.	c.s.

⁴⁾ ABIL® EM 97 (Evonik Goldschmidt GmbH)
⁷⁾ AEROSIL® R 812 (Evonik Degussa)

W/O – Formulación de protección solar

	18
Polisiloxano Ej. 4	3,0%
Cetil dimeticona	0,5%
Carbonato de dietilhexilo	11,5%
Benzoatos de alquilo C12-15	6,0%
Metoxicinamato de etilhexilo	7,5%
p-metoxicinamato de isoamilo	7,5%
Etilhexil-triazona	1,0%
Bis-etilhexiloxifenol-metoxifenil-triazina	2,5%
Dióxido de titanio; trimetoxi-caprilsilanos ⁸⁾	4,0%
Ciclopentasiloxanos; crosopolímero de dimeticona ⁹⁾	3,0%
Aceite de ricino hidrogenado	0,5%
Cera microcristalina	0,5%
Glicerina	3,0%
Cloruro de sodio	0,8%
Creatina	0,2%
Agua	hasta 100%
Conservante, perfume	c.s.

⁸⁾ TEGO® Sun T 805 (Evonik Goldschmidt GmbH)
⁹⁾ Mezcla de elastómeros de silicona Dow Corning 9040 (Dow Corning)

W/O – Maquillaje

	19
Polisiloxano Ej. 8	4,5%
Cetil dimeticona	1,0%
Carbonato de dietilhexilo	4,5%
Palmitato de etilhexilo	1,5%
Dimeticona	5,0%
Ciclopentasiloxanos	9,0%
Fenil trimeticona	1,0%
Crosopolímero de lauril dimeticona/poligliceril-3; trietilhexanoína ¹⁰⁾	2,0%
Nilón-12	1,0%
Óxidos de hierro	2,0%
Óxido de titanio	6,0%
Óxido de zinc	0,5%
Glicerina	3,0%
Cloruro de sodio	0,8%
Creatina	0,2%
Agua	hasta 100%
Conservante, perfume	c.s.

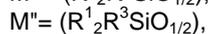
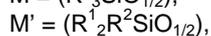
¹⁰⁾ KSG-830 (Shin Etsu)

REIVINDICACIONES

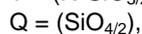
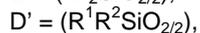
1.- Emulsionante que contiene al menos un siloxano modificado con glicerina de la fórmula general (I)

5 $M_{2+f+2g-a-b} M'_a M''_b D_c D'_d D''_e T_f Q_g$ fórmula (I)

con



10 $D = (R^1_2 SiO_{2/2}),$



15 en donde

R^1 = independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, lineales o ramificados, eventualmente aromáticos con 1 a 16 átomos de carbono, que eventualmente portan funciones OH o éster,

R^2 = independientemente uno de otro, radicales alquilo iguales o diferentes, lineales o ramificados, con 8 a 28 átomos de carbono y

20 $R^3 = -CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH,$

con

$a = 0$ a $2,$

$b = 0$ a $2,$

$c = 20$ a $300,$

25 $d = 4$ a $130,$

$e = 3$ a $75,$

$f = 0$ a 10 y

$g = 0$ a $5,$

con la condición de que

30 $N = 2 + c + d + e + 2f + 3g = 51$ a $350,$

$y = (a + d) / (b + e) = 1$ a $6,5$ y

$z = a + b + d + e =$ mayor que $10.$

2.- Emulsionante según la reivindicación 1, caracterizado porque $2 \geq a+b > 0.$

3.- Emulsionante según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los siloxanos modificados con glicerina contienen adicionalmente unidades de siloxano de la fórmula general (II).



40

con



en donde



45 $R^5 =$ un radical alquilo lineal o ramificado que posee eventualmente grupos éter, alcohol, éster, amina o siloxano, o un radical de la fórmula general $-(Si(CH_3)_2O)_h-Si(CH_3)_2-$, con $h = 1-400.$

4.- Emulsionante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque están contenidas mezclas de los siloxanos modificados con glicerina con diferentes longitudes de cadena de Si.

50

5.- Uso de al menos un emulsionante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, para la preparación de emulsiones de aceite en agua o de agua en silicona, así como la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas.

6.- Uso según la reivindicación 5, para la preparación de emulsiones cosméticas que contienen pigmentos inorgánicos o partículas cosméticas.

55

7.- Uso según la reivindicación 5, para la preparación de agentes de conservación y de limpieza con contenido en sólidos eventualmente dispersados para el hogar o la industria, en particular para superficies duras, cuero o materiales textiles.

- 8.- Emulsiones y dispersiones de agua en aceite, agua en silicona que contienen al menos un emulsionante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 5 9.- Formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas que contienen al menos un emulsionante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10.- Formulación según la reivindicación 9, caracterizada porque la formulación presenta una concentración de compuestos con contenido en poliéter menor que 0,1% en peso, referido a la formulación total.
- 10 11.- Formulaciones cosméticas según la reivindicación 9 ó 10, que contienen pigmentos.
- 12.- Agentes de conservación y de limpieza que contienen sólidos eventualmente dispersados para el hogar o la industria y agentes de conservación y de limpieza para superficies duras, cuero o materiales textiles que contienen al menos un emulsionante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.