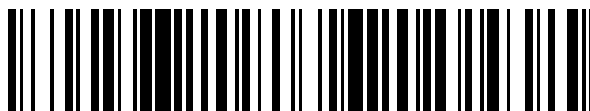


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 682**

51 Int. Cl.:

C08G 77/14 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2012** **E 12711672 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2699622**

54 Título: **Un compuesto de silicona y composiciones fotoprotectoras para el cuidado personal que lo comprenden**

30 Prioridad:

21.04.2011 IN MM12822011

05.08.2011 EP 11176657

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

23.06.2015

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

VAIDYA, ASHISH ANANT y

GHOSH, NILMONI

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 538 682 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

Un compuesto de silicona y composiciones fotoprotectoras para el cuidado personal que lo comprenden

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a compuestos de silicona y a composiciones para el cuidado personal que comprenden los mismos que tienen propiedades fotoprotectoras.

10 **Antecedentes de la invención**

La radiación solar incluye aproximadamente un 5% de radiación ultravioleta (UV), cuya longitud de onda está entre 200 y 400 nm. Se clasifica además en tres regiones: desde 320 hasta 400 nm (UV-A), de 290 a 320 nm (UV-B) y desde 200 hasta 290 nm (UV-C). La capa de ozono absorbe una gran parte de la radiación UV-C. Estudios científicos han indicado que la exposición a la radiación UV-A y UV-B durante un corto período provoca enrojecimiento de la piel e irritación localizada, mientras que la exposición continuada y prolongada puede conducir a quemaduras solares, melanoma y formación de arrugas. También se notifica que la radiación UV provoca un daño significativo al cabello. Por tanto, es deseable proteger la piel y otros sustratos queratinosos del cuerpo humano frente a los efectos perjudiciales de la radiación tanto UV-A como UV-B.

Además, existen cada vez más evidencias en los últimos tiempos de que también es esencial que se proteja el cuerpo frente a los efectos dañinos del espectro visible de la luz. La parte visible de la luz va de 400 a 800 nm. Se cree que la exposición continuada a la luz visible es responsable de efectos dañinos en la piel como eritema, pigmentación, daño térmico y producción de radicales libres (Effects of Visible Light on the Skin, Photochemistry and Photobiology, volumen 84, número 2, páginas 450-462, 2008). Así, además de la protección frente a los rayos UV, también es necesario obtener una protección de mayor espectro que incluya la luz visible. En general, se añaden filtros solares o agentes bloqueadores solares a composiciones para el cuidado personal para proteger la piel frente a los efectos perjudiciales de la radiación UV.

Los filtros solares orgánicos absorben una fracción grande de la radiación UV incidente, impidiendo de ese modo que la radiación entre en contacto con la superficie de la piel. Tienen sitios de absorción de UV, denominados cromóforos, que son responsables principalmente de su actividad. Algunos filtros solares absorben radiación UV-A mientras que algunos absorben radiación UV-B. Los presentes inventores han estado trabajando durante varios años para proporcionar métodos y compuestos mejorados para fines de protección solar. Un enfoque de este tipo se ha publicado en la solicitud de patente india 2084/MUM/2006A en la que se unen restos tanto UV-A como UV-B a una estructura principal de silicona.

No se han dado a conocer muchos compuestos y composiciones que comprenden los mismos para proporcionar protección frente a la radiación visible además de la radiación UV.

El documento US 4381260 (Union Carbide, 1983) da a conocer tintes poliméricos en los que un grupo L, un grupo divalente, conecta un resto cromofórico a un resto de polisiloxano mediante enlaces covalentes, lo que confiere color a la molécula de polímero. Los tintes poliméricos de la presente invención pueden usarse para teñir fibras naturales tales como seda, lana y algodón y para colorear plásticos o usarse como tinte alimentario así como en aplicaciones farmacéuticas y cosméticas.

Los presentes inventores han estado trabajando en el problema de proporcionar un filtro solar que proporcione protección de amplio espectro frente a radiación tanto UV como visible. Para su sorpresa, encontraron que cuando determinados restos que se producen generalmente en la naturaleza, por ejemplo hidroxiantraquinonas, cuando se unen a un polímero de silicona proporcionan no sólo la fotoprotección frente a la luz UV y visible deseada sino también una excelente capacidad de extensión sobre la piel y otros sustratos queratinosos humanos, lo que es esencial para proporcionar fotoprotección mejorada. Además, el nuevo polímero así sintetizado es altamente adecuado para la derivatización adicional con grupos hidrófilos que permiten el autoemulsionamiento del polímero en productos tópicos. Además, el compuesto de la presente invención proporciona una protección solar mejorada cuando se incorpora en composiciones de filtro solar que comprenden filtros solares de UVA y UVB convencionales.

Por tanto, uno de los objetos de la presente invención es superar o mejorar al menos una de las desventajas de la técnica anterior, o proporcionar una alternativa útil.

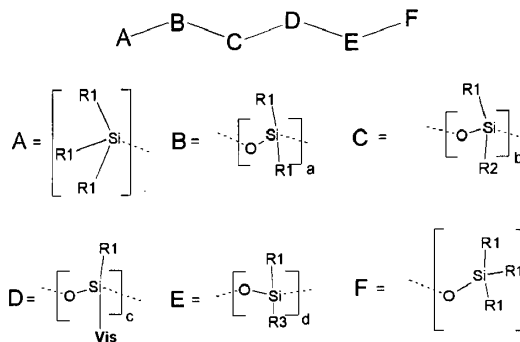
Otro objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto que produzca una protección frente a la luz UV y visible relativamente mejor y al mismo tiempo proporcione una fotoestabilidad relativamente alta.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar compuestos que produzcan fotoprotección mejorada frente a radiación tanto UV como visible a la vez que tienen una propiedad de autoemulsionamiento para permitir la incorporación en composiciones para el cuidado personal sin necesidad de emulsionantes adicionales.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de filtro solar para el cuidado personal que se extienda de forma óptima sobre el sustrato para producir la fotoprotección de amplio espectro deseada.

Sumario de la invención

Según un aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de silicona de fórmula general:

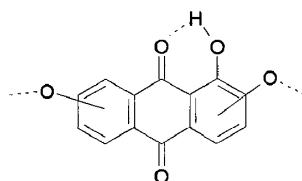


en las que:

cada R1 es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, policicloalquilo, heterocicloalquilo, alcarilo, alcoilo, arilo, aralquilo, alquenoilo, alquinoilo o fluorocarbonado lineal o ramificado que contiene 1 - 50 átomos de carbono;

R2 es R1 o -H, -OH o un resto orgánico que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio;

"Vis" es un resto de absorción de UV-visible seleccionado del grupo de hidroxiantraquinona



que puede unirse covalentemente a una cadena de polímero;

R3 es R1 u opcionalmente un resto orgánico (o espaciador) que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio que puede unirse a otro polímero;

las unidades A y F son los restos terminales;

los bloques B, C, D y E son restos no terminales situados independientemente entre A y F en cualquier orden;

a y c son cada uno, independientemente, números enteros de 1-10.000; y

b y d cada uno, independientemente, un número entero de 0-10.000.

Se prefiere particularmente que las unidades de bloque E se reticulen con otra serie de unidades de bloque E a través de R3 para formar una arquitectura de tipo red.

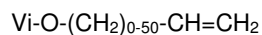
Según un aspecto preferido de la presente invención, se proporciona una composición para el cuidado personal fotoprotectora que comprende del 0,01 al 10% en peso del compuesto de silicona de la invención.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del compuesto de silicona de la invención como agente de filtro solar.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un compuesto de silicona de la invención, que comprende las etapas de hacer reaccionar:

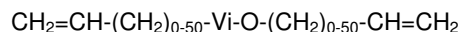
(i) un siloxano que contiene Si-H con

(ii) un compuesto de fórmula



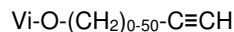
o

5



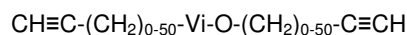
o

10



o

15



en las que Vi es un resto de absorción de UV-visible seleccionado del grupo que consiste en hidroxiantraquinona que tiene funcionalidad alquenilo o alquinilo en presencia de un catalizador y un disolvente para obtener el producto de reacción.

20

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un compuesto espaciador difuncional que tiene grupos alquenilo o alquinilo.

Además preferiblemente, el producto de reacción se añade a un agente de hinchamiento o se sintetiza en un agente de hinchamiento.

25

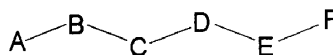
Estos y otros aspectos, características y ventajas resultarán evidentes para los expertos habituales en la técnica a partir de una lectura de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas. Para evitar cualquier duda, puede usarse cualquier característica de un aspecto de la presente invención en cualquier otro aspecto de la invención. El término “que comprende” pretende significar “que incluye” pero no necesariamente “que consiste en” o “que se compone de”. En otras palabras, no es necesario que las etapas u opciones enumeradas sean exhaustivas. Ha de observarse que los ejemplos facilitados en la descripción a continuación pretenden aclarar la invención y no pretenden limitar la invención a esos ejemplos *per se*. De manera similar, todos los porcentajes son porcentajes en peso/peso a menos que se indique de otro modo. Excepto en los ejemplos operativos y comparativos, o cuando se indique explícitamente de otro modo, todos los números en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de materiales y/o uso han de entenderse como modificados por el término “aproximadamente”. Se entiende que los intervalos numéricos expresados en el formato “desde x hasta y” incluyen x e y. Cuando para una característica específica, se describen múltiples intervalos preferidos en el formato “desde x hasta y”, se entiende que todos los intervalos que combinan los diferentes extremos también están contemplados. Ha de considerarse que la divulgación de la invención tal como se encuentra en el presente documento cubre todas las realizaciones tal como se encuentran en las reivindicaciones que dependen de forma múltiple unas de otras independientemente del hecho de que las reivindicaciones pueden encontrarse sin redundancia o dependencia múltiple.

40

Descripción detallada de la invención

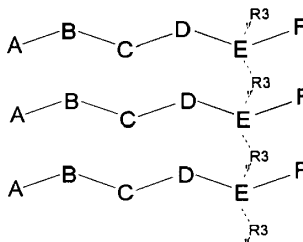
45

La presente invención prevé un compuesto de silicona novedoso de fórmula:



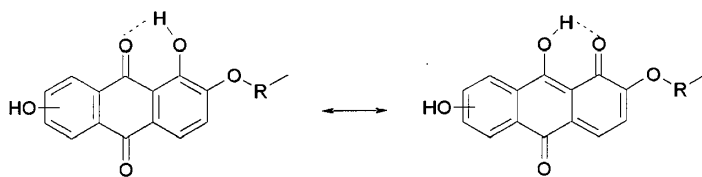
50

Las unidades de bloque E pueden reticularse con otra serie de bloque E a través de R3 para formar una arquitectura de tipo red de fórmula general:



55

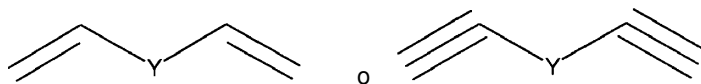
En un compuesto del grupo de hidroxiantraquinona anteriormente representado, habitualmente, sólo uno de los grupos hidroxilo reacciona con la cadena de polímero. Las diversas formas de hidroxiantraquinona son tal como se muestran a continuación:



R es un resto orgánico difuncional que conecta covalentemente el cromóforo de hidroxiantraquinona y la cadena de polímero.

El grupo espaciador difuncional (R3)

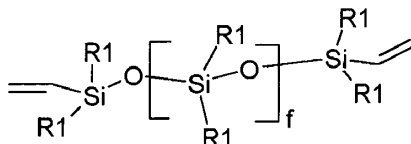
R3 es un resto orgánico (o espaciador) que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio. El grupo espaciador difuncional tiene dos grupos alquénilo o alquinilo terminales. Las cadenas de polímero de silicona de base se unen covalentemente entre sí a través de grupos espaciadores difuncionales. Estos grupos espaciadores difuncionales impiden la reticulación excesiva y tridimensional, lo que conduce a una masa gelificada. En su lugar, ayudan a formar un compuesto elastomérico reticulado que es relativamente fácil de incorporar en composiciones para el cuidado personal. El grupo espaciador difuncional es preferiblemente de fórmula:



en las que Y es un resto orgánico que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio.

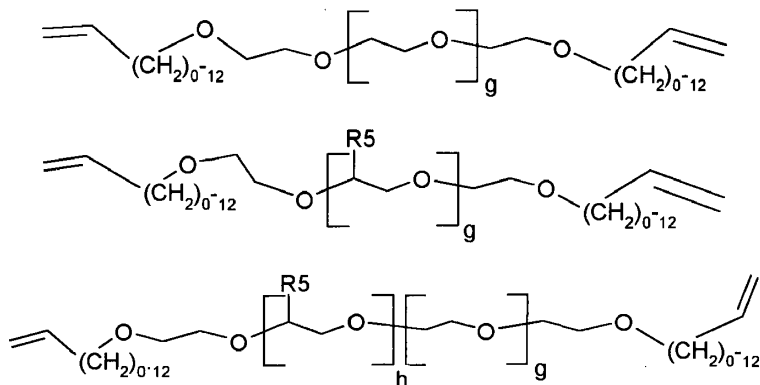
El compuesto espaciador difuncional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dialquenil poliéteres, alfa,omega-dienos, alfa,omega-diinos; alfa,omega-en-inos o polisiloxano terminado en dialquenilo y dialquinilo. Ejemplos adecuados de alfa,omega-dienos son 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno y 1,19-eicosadieno. Ejemplos adecuados de alfa,omega-diinos son 1,3-butadiino o 1,5-hexadiino, mientras que el alfa,omega-en-ino es preferiblemente hexen-5-ino. Se prefiere además que los grupos espaciadores sean a base de siloxano o poliéter.

Polisiloxanos terminados en di-alquenilo son preferiblemente de fórmula general:



en la que f es un número entero de 1-10.000. Más preferiblemente, el número de unidades de repetición está en el intervalo de 300-500 correspondiente a un peso molecular promedio en el intervalo de 22.000-40.000 Daltons. Se prefiere particularmente un polisiloxano terminado en vinilo que tiene 375 unidades de repetición y un peso molecular de 28.000 Daltons.

Los poliéteres terminados en di-alquenilo pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



R5 es R1 o -H; en las que g y h son un número entero de 1-10.000.

Las unidades A y F

Las unidades A y F son los restos terminales. En las unidades A y F, el R1 funcional es preferiblemente metilo o etilo.

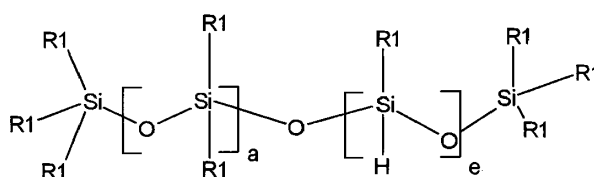
5 Los bloques B, C, D y E

Los bloques B, C, D y E son restos no terminales situados independientemente entre A y F en cualquier orden. Por tanto, el orden puede ser B-C-D-E tal como se muestra en la fórmula en el sumario de la invención, o el orden podría ser cualquier permutación y combinación que satisfaga la regla "situados independientemente entre A y F en cualquier orden", es decir, puede ser B-D-C-E, B-C-E-D, D-C-E-B, y una multitud de otras posibilidades.

Proceso

La invención también prevé un proceso conveniente para preparar el compuesto de silicona de la invención.

En el proceso de la invención, el siloxano que contiene Si-H es de fórmula general:

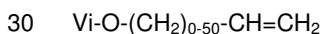


en la que e es un número entero de 1-10.000.

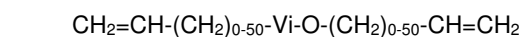
El siloxano que contiene Si-H está presente preferiblemente en del 0,001 al 95% en peso de la mezcla de reacción.

El resto de absorción de UV-visible (Vi) se selecciona de un compuesto de hidroxiantraquinona. El término "resto de absorción de UV-visible" tal como se usa en el presente documento significa un resto que tiene un coeficiente de extinción molar de al menos 50 unidades.

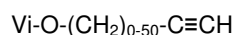
El compuesto de fórmula:



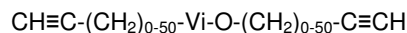
o



o



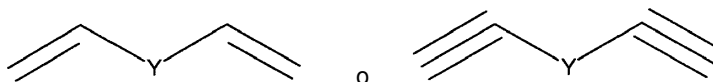
40 o



está presente preferiblemente en del 0,001 al 95% en peso de la mezcla de reacción.

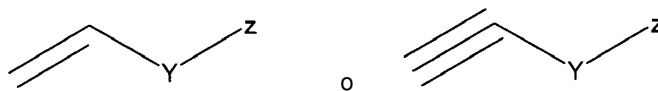
45

El compuesto espaciador difuncional usado en el proceso de la invención tiene preferiblemente la fórmula



50 en las que Y es un resto orgánico que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio. Y es preferiblemente un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en hidrocarburos, polisiloxanos, poliéteres, ácidos policarboxílicos o polisacáridos. El compuesto espaciador difuncional está presente preferiblemente en del 0,001 al 95% en peso de la mezcla de reacción.

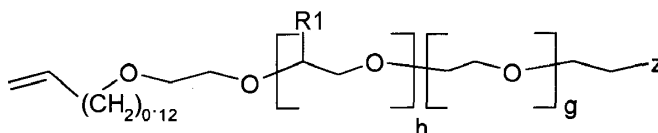
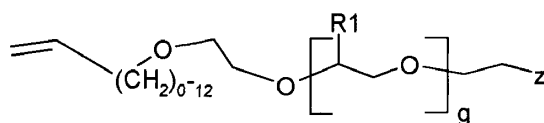
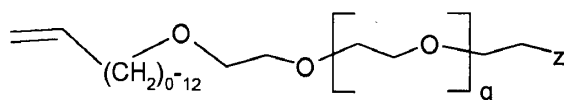
55 El proceso se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un resto orgánico monofuncional de fórmula general



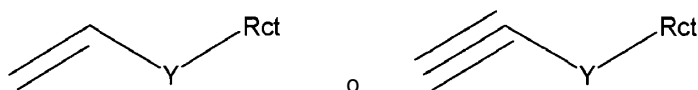
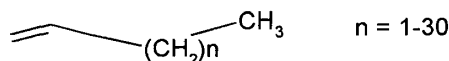
en las que z es -R1 u -OH o -H. El resto orgánico monofuncional está presente preferiblemente en del 0,001 al 95% en peso de los medios de reacción.

Los compuestos más preferidos para proporcionar la funcionalidad de bloque C son monoalil éteres de polietilenglicol (Clariant) y alquenos de cadena larga tales como octadeceno (Sigma Aldrich) que tiene la estructura general indicada a continuación:

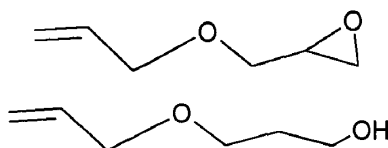
Monoalil éteres de polietilenglicol



Alquenos de cadena larga



en las que Rct es un grupo reactivo que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio. Alternativamente, el resto orgánico monofuncional es preferiblemente de fórmula general:



Se ha encontrado que es útil que el bloque C se incluya en el compuesto de la invención puesto que puede seleccionarse para proporcionar propiedades útiles como emulsiónamiento y actuar como solubilizante para otros materiales oleófilos como filtros solares. Además, cuando se usa en productos para el cuidado capilar, se ha encontrado que es eficaz en la deposición de agentes activos en el cabello a través de sistemas de lavado o aclarado de base acuosa.

Catalizador

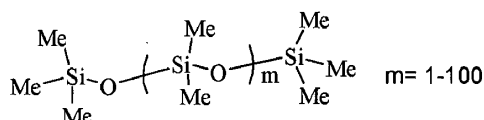
La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador se selecciona preferiblemente de complejos metálicos o sus compuestos o metales en forma libre o inmovilizada. Se prefieren particularmente metales de transición tales como platino, paladio y rodio. Los catalizadores preferidos incluyen ácido cloroplatínico, complejos de platino con compuestos insaturados, por ejemplo, complejo de platino (0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano; complejo de platino (0)-2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano; Pt0(1,5-ciclooctadino), es decir, Pt(COD)]; complejos de platino-fosfina; platino sobre carbono; platino sobre soportes inorgánicos tales como sílice y negro de platino. También pueden usarse complejos de otros metales tales como paladio, rodio para la reacción, por ejemplo, el catalizador de Wilkinson RhCl[(C6H5)P]3. El catalizador puede estar

en fase heterogénea, por ejemplo, sobre carbón vegetal o, preferiblemente, en fase homogénea (catalizador de Karstedt). El complejo de platino (0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano es el catalizador más preferido. El catalizador se usa preferiblemente en una cantidad del 0,0001 al 20% en peso de la mezcla de reacción.

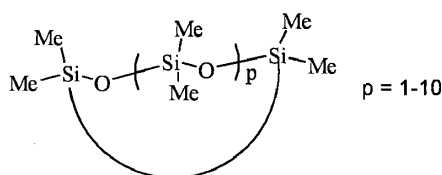
5 Medios de reacción

La reacción se lleva a cabo en presencia de medios de reacción que son un disolvente que es agua, un fluido de silicona, compuesto orgánico polar, un compuesto orgánico apolar o mezclas de los mismos. Normalmente, el disolvente está presente en una cantidad del 0,1 al 99,89% en peso basado en el peso de todos los componentes en la mezcla de reacción. Preferiblemente, el disolvente está presente en una cantidad de desde el 1 hasta el 80% en peso y más preferiblemente desde el 1 hasta el 50% en peso. Cuando el disolvente es un compuesto orgánico polar o apolar, se prefiere que la cantidad que va a usarse sea la que crearía un producto que contiene <40% en peso de sólidos. Cuando se usa, el disolvente se convierte en una parte integral de la composición de elastómero resultante y afecta a las propiedades estructurales y físicas del elastómero de silicona. Preferiblemente, el disolvente no se elimina de la composición de elastómero de silicona. El fluido de silicona útil como disolventes incluye alquil y/o aril-siloxanos. Se prefieren metilsiloxanos volátiles (VMS).

Los VMS lineales tienen la fórmula



Los VMS cíclicos tienen la fórmula



Preferiblemente, los metilsiloxanos volátiles tienen un punto de ebullición normal de menos de aproximadamente 250°C. Los metilsiloxanos volátiles lineales representativos incluyen, pero no se limitan a, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, dexametiltrasiloxano, dodecametilpentasiloxano, tetradecametilhexasiloxano y hexadecametilheptasiloxano. Metilsiloxanos volátiles cíclicos representativos son hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, dexametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano. Metilsiloxanos volátiles ramificados representativos son heptametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano, hexametil-3,3-bis[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano y pentametil-3-[(trimetilsilil)oxi]ciclotrisiloxano.

Son ilustrativos de tales fluidos de silicona el polidimetilsiloxano, polidietilsiloxano, polimetiletilsiloxano, polimetilfenilsiloxano y polidifenilsiloxano. También pueden emplearse fluidos de silicona organofuncionales como disolvente. Ejemplos de fluidos de silicona funcionales incluyen, pero no se limitan a, fluidos de silicona acrilamida-funcionales, fluidos de silicona acrilato-funcionales, fluidos de silicona carbinol-funcionales, fluidos de silicona carboxi-funcionales, fluidos de silicona cloroalquil-funcionales, fluidos de silicona glicol-funcionales, fluidos de silicona cetil-funcionales, fluidos de silicona mercapto-funcionales, fluidos de silicona éster metílico-funcionales, fluidos de silicona perfluoro-funcionales, fluidos de silicona poliisobutileno (PIB)-funcionales, fluido de silicona silanol-funcional y fluidos de silicona vinilo-funcionales. Cuando se usan fluidos de silicona, el compuesto de silicona de absorción de radiación ultravioleta resultante está en forma de geles de silicona.

También pueden usarse compuestos orgánicos apolares como disolventes. Los disolventes orgánicos usados comúnmente incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, alcoholes de alto peso molecular, aldehídos, cetonas, aminas, ésteres, éteres, glicoles, éteres de glicol, haluros de alquilo o haluros aromáticos. Cuando se usa un disolvente orgánico polar o apolar, el compuesto de silicona resultante está en forma de un gel de silicona. Disolventes orgánicos adecuados son los que no experimentan una reacción química con cualquiera de los componentes de la fase de silicona, en las condiciones de procesamiento y uso anticipadas, y que son adecuados para su uso en la aplicación de uso final pretendida.

La temperatura de reacción, dependiendo de los reactantes, está en el intervalo de 0-250°C y preferiblemente de aproximadamente 80 - 120°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 110°C. El tiempo de reacción puede variar entre 1 minuto y aproximadamente 48 horas, más preferiblemente entre 1 y 12 horas.

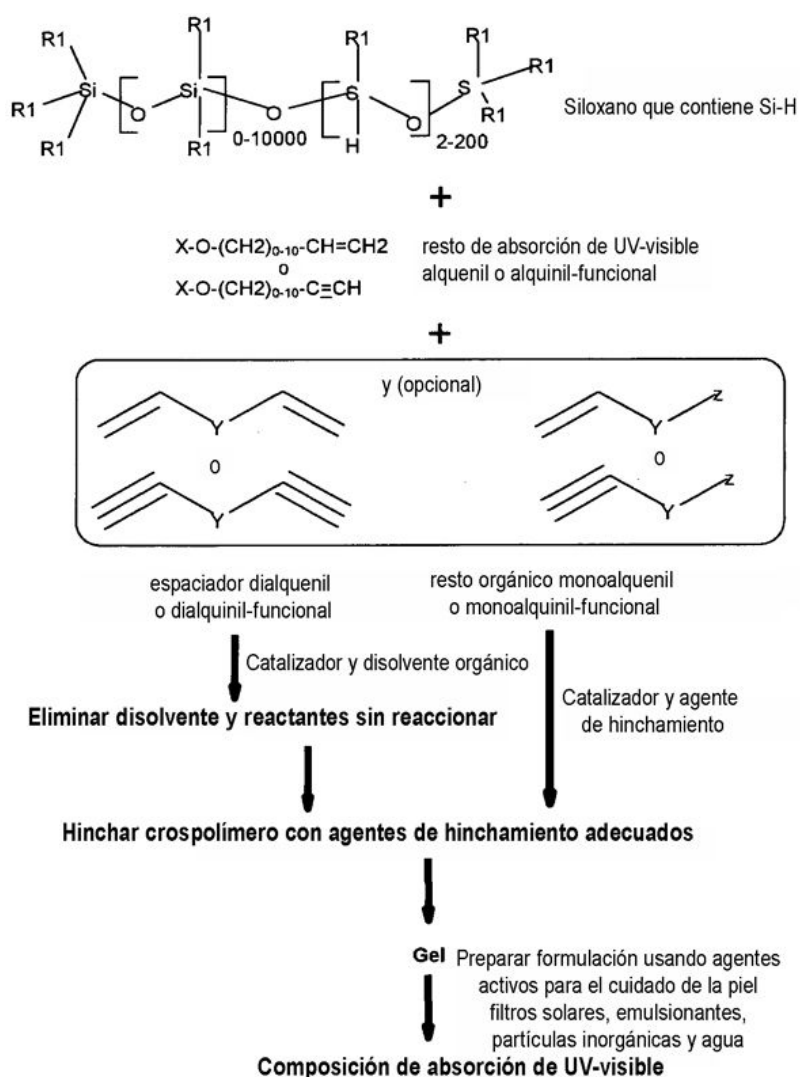
Agente de hinchamiento

Tras llevar la reacción a completarse de manera deseada, el contenido se añade entonces preferiblemente a un agente de hinchamiento. El agente de hinchamiento es preferiblemente un disolvente descrito anteriormente en el presente documento con la excepción de agua o alcoholes de bajo peso molecular. Por tanto, el agente de hinchamiento puede ser un fluido de silicona, un compuesto orgánico polar o un compuesto orgánico apolar con las excepciones anteriores. El agente de hinchamiento es lo más preferiblemente un fluido de silicona o un fluido de silicona funcional. El agente de hinchamiento se usa preferiblemente en una cantidad que está en una razón en peso de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1 con respecto a la mezcla de reacción.

Una ventaja adicional de la presente invención es que el compuesto de silicona de la invención puede usarse como vehículo de suministro para componentes activos tales como vitaminas liposolubles, fragancias y filtros solares. Los aceites con fragancia que son compatibles con elastómeros de silicona pueden absorberse en el compuesto de silicona de la invención y se reducirá su volatilidad, y mejorará de ese modo el impacto sensorial deseado.

Una ventaja de la presente invención es que el compuesto de silicona de la invención, cuando se incorpora en composiciones de filtro solar que comprenden filtros solares orgánicos de UV-A y filtros solares de UV-B solubles en aceite bien conocidos, refuerza de manera sinérgica el factor de protección solar (FPS). Un filtro solar de UV-A preferido para obtener este beneficio es Parsol 1789. Un filtro solar de UV-B soluble en aceite preferido para obtener este beneficio se selecciona de la clase del ácido cinámico, ácido salicílico, ácido difenilacrílico o derivados de los mismos. Ejemplos de tales filtros solares orgánicos solubles en aceite son OctisalateTM, HomosalateTM, NeoHelipanTM, OctocryleneTM o Parsol MCXTM. El filtro solar orgánico de UV-B soluble en aceite más adecuado es Parsol MCX.

Esquema de reacción preferido



Composición para el cuidado personal

“Composición para el cuidado personal”, tal como se usa en el presente documento, pretende incluir una composición para la aplicación tópica a la piel y/o el cabello de mamíferos, especialmente seres humanos. Una composición de este tipo puede clasificarse generalmente como sin aclarado o con aclarado, e incluye cualquier producto aplicado a un cuerpo humano para la mejora del aspecto, la limpieza, el control de olores o la estética general. La composición de la presente invención puede estar en forma de un líquido, loción, crema, espuma, exfoliante, gel, pastilla de jabón o tónico, o aplicarse con un accesorio o a través de una mascarilla facial, almohadilla o parche. Los ejemplos no limitativos de composiciones para el cuidado personal incluyen lociones y cremas para la piel sin aclarado, champús, acondicionadores, geles de ducha, pastillas de jabón de tocador, antitranspirantes, desodorantes, productos dentales, cremas de afeitar, depilatorios, barras de labios, bases de maquillaje, rímel, autobronceadores y lociones con filtro solar. “Piel” tal como se usa en el presente documento pretende incluir la piel en la cara y el cuerpo (por ejemplo, cuello, tórax, espalda, brazos, axilas, manos, piernas, nalgas y cuero cabelludo).

Según aún otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición para el cuidado personal que comprende el compuesto de silicona según la invención, en un vehículo cosméticamente aceptable. Se prefiere que el compuesto esté presente desde el 1 hasta el 30% en peso de la composición, más preferiblemente desde el 2 hasta el 15%, y lo más preferiblemente desde el 3 hasta el 10% en peso de la composición. Éstos son adecuados para la protección de la piel y/o el cabello humanos frente a los efectos dañinos de la radiación UV.

Las composiciones para el cuidado personal de la invención son útiles como composiciones para la fotoprotección de la epidermis o el cabello humanos frente al efecto dañino de la irradiación con UV, como composición contra el sol/de filtro solar o como producto de maquillaje. Tales composiciones pueden proporcionarse, en particular, en forma de una loción, una loción espesada, un gel, una crema, leche limpiadora, una pomada, un polvo o una barra tubular sólida y puede envasarse opcionalmente como aerosol y puede proporcionarse en forma de una *mousse*, espuma o una pulverización.

Las composiciones para el cuidado personal de la invención también pueden contener adyuvantes cosméticos habituales y aditivos para el cuidado de la piel empleados comúnmente en productos para el cuidado de la piel tales como emolientes líquidos o sólidos, aceites de silicona, emulsionantes, disolventes, humectantes, espesantes poliméricos o inorgánicos, polvos, pigmentos (por ejemplo, mineral de arcilla, sulfato de bario o pigmentos perlados, por ejemplo plata u oro, o cualquier pigmento perlado de lámina irisada, que tiene un color de interferencia de rojo, naranja, verde, azul o púrpura (incluyendo cualquier pigmento perlado de lámina irisada cubierto con pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos, pigmentos lacados, etc.), oxiclورو de bismuto, mica recubierta con oxiclورو de bismuto), filtros solares orgánicos o inorgánicos con y sin fotoestabilizador, agentes de aclaramiento de la piel, acondicionadores de la piel, blanqueadores ópticos, propelentes, agentes cicatrizantes (por ejemplo, alantoína), agentes refrescantes (por ejemplo, urea, mentol, lactato de mentilo, frescolato), agentes antisépticos y otros agentes activos beneficiosos para la piel específicos, agentes activos para el cuidado de la piel tales como agentes activos para el aclaramiento de la piel, agentes antienvjecimiento, antiacné, antibacterianos, antitranspirantes, etc. El vehículo también puede incluir además agentes auxiliares tales como antioxidantes, perfumes, opacificantes, conservantes, colorantes y tampones. El experto puede elegir las cantidades necesarias de los adyuvantes y aditivos cosméticos y dermatológicos, basadas en el producto deseado.

La composición puede comprender adicionalmente desde el 0,1 hasta el 20%, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 5% de un agente de filtro solar inorgánico. Los filtros solares inorgánicos, que pueden emplearse, son por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc o sílice tal como sílice pirogénica y mezclas de los mismos. Éstos están preferiblemente en forma micronizada. El dióxido de titanio ultrafino en cualquiera de sus dos formas, concretamente dióxido de titanio dispersable en agua y dióxido de titanio dispersable en aceite, puede ser adecuado para la invención. El dióxido de titanio dispersable en agua es dióxido de titanio ultrafino, cuyas partículas no están recubiertas o están recubiertas con un material para conferir una propiedad de superficie hidrófila a las partículas. Los ejemplos de tales materiales incluyen óxido de aluminio y silicato de aluminio. El dióxido de titanio dispersable en aceite es dióxido de titanio ultrafino, cuyas partículas presentan una propiedad de superficie hidrófoba, y que, con este fin, pueden recubrirse con jabones metálicos tales como estearato de aluminio, laurato de aluminio o estearato de zinc, o con compuestos de organosilicona. Por “forma ultrafina o micronizada” quiere decirse partículas de los filtros solares inorgánicos que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 100 μm , preferiblemente 70 μm o menos, más preferiblemente menos de 40 μm y lo más preferiblemente de desde 15 hasta 25 μm .

Pueden incluirse ventajosamente vitaminas, que actúan como componentes de aclaramiento de la piel, en la composición para proporcionar efectos de aclaramiento de la piel adicionales. Éstas incluyen vitamina B3, vitamina B6, vitamina C, vitamina A o sus precursores y derivados cosméticamente aceptables. También pueden emplearse mezclas de las vitaminas en la composición de la invención. Cuando están presentes, se usan estas vitaminas en el intervalo del 0,01 al 10,0% en peso de dicha composición.

También pueden incluirse en la composición emolientes, tales como alcohol estearílico, monorricinoleato de glicerilo, aceite de visón, alcohol cetílico, isoestearato de isopropilo, ácido esteárico, palmitato de isobutilo, estearato de isocetilo, alcohol oleílico, laurato de isopropilo, laurato de hexilo, oleato de decilo, octadecan-2-ol, alcohol isocetílico, alcohol eicosanílico, alcohol behenílico, palmitato de cetilo, aceites de silicona tales como dimetilpolisiloxano,

- siliconas organomodificadas tales como cetil-dimeticona, estearil-dimeticonas; resinas/elastómeros de silicona reticulados; resinas/elastómeros de silicona reticulados organomodificados, sebacato de di-n-butilo, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, estearato de butilo, polietilenglicol, trietilenglicol, lanolina, manteca de cacao, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palmiste, aceite de colza,
- 5 aceite de semilla de cártamo, aceite de onagra, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de aguacate, aceite de semillas de sésamo, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de ricino, alcoholes de lanolina acetilados, vaselina, aceite mineral, miristato de butilo, ácido isoesteárico, ácido palmítico, linoleato de isopropilo, lactato de laurilo, lactato de miristilo, oleato de decilo, miristato de miristilo; propelentes, tales como propano, butano, isobutano, dimetil éter, dióxido de carbono, óxido nitroso; disolventes, tales como alcohol etílico, isopropanol, acetona/monoetil
- 10 éter de etilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol; polvos, tales como creta, talco, arcilla esméctica, caolín, almidón, gomas, sílice coloidal, poliácido de sodio, esmectitas de tetra-alkil y/o trialkil-aryl-amonio, silicato de aluminio y magnesio modificado químicamente, arcilla montmorillonita modificada orgánicamente, silicato de aluminio hidratado, sílice pirogénica, polímero de carboxivinilo, carboximetilcelulosa sódica, monoestearato de etilenglicol; extractos vegetales tales como los del género *Rubia*, *Symplocos*, *Curcuma* y
- 15 diversos componentes de perfume/fragancia, en intervalos de desde el 0,001 hasta el 40,0% en peso de la composición. El emoliente está presente preferiblemente en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 20%, preferiblemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15%, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 10% en peso del peso total de la composición.
- 20 Los conservantes y antioxidantes están presentes preferiblemente en una cantidad que oscila entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 10% del peso total de la composición. Preferiblemente, los conservantes y/o antioxidantes están presentes en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1% en peso.
- 25 Los emulsionantes preferidos que pueden usarse para formar formulaciones O/W, W/O y/o O/W/O, incluyen oleato de sorbitano, sesquioleato de sorbitano, isoestearato de sorbitano, trioleato de sorbitano, diisoestearato de poliglicerilo-3, ésteres de poliglicerol de ácido oleico/isoesteárico, hexarricinolato de poliglicerilo-6, oleato de poliglicerilo-4, oleato de poliglicerilo-4/cocoato de propilenglicol-PEG-8, oleamida DEA, miristato TEA, estearato TEA, estearato de magnesio, estearato de sodio, laurato de potasio, ricinoleato de potasio, cocoato de sodio, sebato de sodio, castorato de potasio, oleato de sodio, emulsionantes basados en silicona y mezclas de los mismos.
- 30
- La fase oleosa de las composiciones según la presente invención también puede contener ceras naturales vegetales o animales tales como cera de abejas, cera de China, cera de abejorro y otras ceras de insectos así como manteca de karité.
- 35
- La fase acuosa de las formulaciones de la presente invención puede contener los aditivos cosméticos habituales tales como alcoholes, especialmente alcoholes inferiores, preferiblemente etanol y similares o isopropanol, alquildioles inferiores o polioles y sus éteres, preferiblemente propilenglicol, glicerina, etilenglicol, monoetil o monobutil éter de etilenglicol, electrolitos y especialmente, uno o más espesantes. Los espesantes que pueden
- 40 usarse en formulaciones de la presente invención incluyen la familia del dióxido de silicio, silicatos de magnesio y/o aluminio, polisacáridos y sus derivados tales como ácido hialurónico, goma xantana, hidroxipropilcelulosa, copolímeros de acrilato, preferiblemente un poliácido de la familia de los carbopoles, tales como carbopoles de tipo 980, 981, 1382, 2984, 59S4.
- 45 Pueden incorporarse agentes hidratantes, tales como humectantes, en las composiciones según la presente invención para reducir la pérdida de agua transepidérmica (TEWL) de la capa córnea de la piel. Los humectantes adecuados incluyen glicerina, ácido láctico, pirrolidona, ácido carbónico, urea, polietilenglicol, polipropilenglicol, sorbitol, PEG-400, y mezclas de los mismos. Agentes hidratantes adecuados adicionales son agentes hidratantes poliméricos de la familia de los polisacáridos solubles en agua y/o con gelificación en agua tales como ácido
- 50 hialurónico, quitosano y/o polisacáridos ricos en fucosa disponibles, por ejemplo como Fucogel1000 (el n.º CAS es 178463-23-5) de SOLABIA S. El agente hidratante está presente opcionalmente en una cantidad de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 8%, preferiblemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5% en peso del peso total de la composición.
- 55 Los agentes de neutralización adecuados que pueden incluirse en la composición de la presente invención para neutralizar componentes tales como, por ejemplo, un emulsionante o un estabilizador/adyuvante de detergencia de espuma incluyen, pero no se limitan a, hidróxidos alcalinos tales como un hidróxido de sodio y potasio; bases orgánicas tales como dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), aminometilpropanol, ácido etilendiaminotetraacético de trisodio y mezclas de los mismos; aminoácidos básicos tales como arginina y lisina y
- 60 cualquier combinación de cualquiera de los anteriores. El agente de neutralización puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 8% en peso en las composiciones de la presente invención, preferiblemente del 1 a aproximadamente el 5% en peso. La adición de electrolitos a la composición de la presente invención puede ser necesaria para cambiar el comportamiento de un emulsionante hidrófobo. Por tanto, las emulsiones pueden contener preferiblemente electrolitos de una o varias sales que incluyen aniones tales como un cloruro, un sulfato, un carbonato, un borato o un aluminato, sin limitarse a los mismos. Otros electrolitos adecuados pueden ser con las bases de aniones orgánicos tales como, pero sin limitarse a, lactato, acetato,
- 65

benzoato, propionato, tartrato y citrato. Como cationes preferidos están amonio, alquilamonio, metales alcalinos o alcalinotérreos tales como sodio o magnesio. Sales especialmente preferidas son cloruro de potasio y sodio, sulfato de magnesio, sulfato de zinc y mezclas de los mismos. Los electrolitos están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,5% en peso en las composiciones de la presente invención.

La invención se explicará a continuación en detalle con la ayuda de los siguientes ejemplos no limitativos, que forman realizaciones preferidas de los diversos aspectos de la invención.

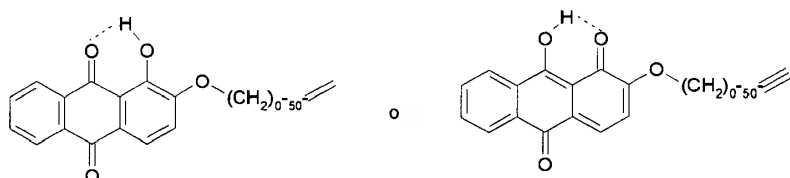
Ejemplos

EJEMPLO 1

Síntesis de compuesto de polímero de silicona lineal de absorción de luz ultravioleta-visible que tiene un resto de alizarina.

Se sintetizó este compuesto de silicona en tres etapas.

Etapas 1: Síntesis de derivado de alizarina aliloxi-funcional (un compuesto de fórmula $\text{Vi-O}-(\text{CH}_2)_{0-50}-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{Vi-O}-(\text{CH}_2)_{0-50}-\text{C}\equiv\text{CH}$, es decir, el componente (ii) del proceso de la invención.)



Etapas 2: Síntesis de copolímero de metilhidrogenopolisiloxano (MHPS) (siloxano que contiene Si-H o componente (i) del proceso de la invención).

Etapas 3: Hidrosililación.

Etapas 1: Síntesis de derivado de alizarina aliloxi-funcional

Se equipó un matraz de 3 bocas, de 2 litros con condensador y un embudo adicional. Se cargó el matraz con 5 g (0,014 mol) de alizarina y 17,7 ml de etanol. Se añadieron rápidamente 2,268 g (0,042 mol) de etóxido de sodio como una disolución al 21% en etanol. Se calentó la mezcla hasta 50-60°C durante 2 horas. Se añadió bromuro de alilo (3,7 g; 0,042 mol) y se calentó la mezcla a reflujo (70 - 74°C) durante 20 horas. Se permitió que la mezcla volviese a la temperatura ambiente y se añadieron 50 ml de agua, seguido por 17 ml de tolueno y aproximadamente 1 ml de ácido clorhídrico acuoso al 38%. Se separó la fase orgánica y se lavó con 50 ml de agua. Se retiraron los componentes volátiles de la fase orgánica mediante evaporación rotatoria a 80°C y a 2 mm Hg para dar 5 g de producto intermedio de alil éter.

Se obtuvo un sólido pegajoso de color amarillo pardo oscuro que tenía picos de ^1H -RMN (CDCl_3) (debidos a los grupos alilo y metoxilo presentes en la molécula de alizarina) a 6,05 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5,32 y 5,43 (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,6 (2H, $\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3,9 (3H, $\text{CH}_3\text{O}-$).

Etapas 2: Síntesis de copolímero de metilhidrogeno-polisiloxano (MHPS)

Se mezclaron 50 g de octametildiclotetrasiloxano (D_4) con 15 g de metilhidrogenopolisiloxano (Aldrich, MHPS) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. A la mezcla, se le añadió 1 g de catalizador Tulsion (Thermax, T63MP). Se agitó la mezcla de reacción a 120°C durante 4 horas. Se enfrió el copolímero de MHPS viscoso obtenido hasta temperatura ambiente. Se retiró por filtración el catalizador. Se eliminó por destilación a vacío a 125°C el D_4 sin reaccionar. El producto obtenido era una sustancia oleosa viscosa e incolora.

Se caracterizó la sustancia oleosa viscosa e incolora con un pico de FT-IR debido a Si-H a 2115 cm^{-1} , Si- CH_3 a 1260 cm^{-1} , -Si-O-Si- a 1186 cm^{-1} ; picos de ^1H -RMN (CDCl_3) a δ 0,09 (s, Si CH_3), 0,17 (s, Si(CH_3)H) y 4,68 (s, Si-H).



Etapa 3: Hidrosililación

- Se cargaron 100 ml de tolueno en un matraz de 3 bocas equipado con un montaje de Dean-Stark bajo atmósfera de nitrógeno. Se eliminaron las trazas de agua presentes en tolueno mediante destilación azeotrópica. Se cargaron 1,5 g de la clase de alizarina aliloxi-funcional (tal como se preparó en la etapa 1 anteriormente) en un matraz de 3 bocas sin humedad, equipado con un conjunto de reflujo, que se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron posteriormente 50 ml de tolueno seco para disolver todos los reactivos. Se añadió una gota de catalizador de platino (1,3-divinitetrametildisiloxano, Sigma-Aldrich) a la mezcla de reacción y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante aproximadamente 0,5 horas. Se añadieron 2 g de copolímero de metilhidropolisiloxano (MHPS) (tal como se preparó en la etapa 2 anteriormente) y se agitó la reacción a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 2-3 horas. Se monitorizó el avance de la reacción mediante CCF y FT-IR. Se obtuvo el producto en forma polimérica. Se lavó además el polímero con metanol para retirar la materia orgánica sin reaccionar y el catalizador de platino. Se eliminaron las trazas restantes de tolueno y metanol a vacío por debajo de 60°C.
- La absorbancia *in vitro* de una disolución de 500 ppm del compuesto obtenido en el ejemplo 1 mostró dos máximos de absorción de UV, uno a 310 nm con un valor de absorbancia de 0,65 unidades y el otro a 355 nm con un valor de absorbancia correspondiente de 0,80 y a 440 nm con un valor de absorbancia correspondiente de 0,26 unidades, confirmando de ese modo la presencia de restos de absorción tanto de UV como de luz visible.
- Por tanto, puede observarse rápidamente que el compuesto de la presente invención proporciona protección frente a radiación tanto UV como visible tal como se indica por la absorbancia en longitudes de onda de radiación UVA, UVB y visible, y el compuesto presenta una alta fotoestabilidad.

Cuantificación de la fotoestabilidad a través del estudio de transmitancia

- Se aplicó la composición del ejemplo 1 sobre una cinta Transpore (3M) que se fijó a la placa de cuarzo. Se realizó la aplicación usando cinta Transpore como el sustrato fijado sobre placa de cuarzo. La cantidad de crema aplicada fue de 3 mg/cm². La intensidad de la lámpara solar, lámpara Atlas solar simulada, fue de 5,5 mW/cm². Se secó la placa de cuarzo y se mantuvo en el simulador solar. Se midió la energía transmitida a través de la película presente sobre la cinta Transpore/cuarzo, usando un radiómetro. Se registraron los % de transmisión (% T) a 350, 400, 450 nm a tiempo cero de exposición a luz del sol simulada solar. A continuación, se expuso esta película de polímero a luz del sol simulada solar durante 30, 60 y 120 minutos respectivamente. Se registraron los % T a 350, 400, 450 nm tras 30, 60 y 120 minutos de exposición a luz del sol simulada solar. La energía transmitida obtenida a partir de la cinta Transpore/cuarzo se usó como control.

Tabla 1

Compuesto preparado en el ejemplo 1	% de transmitancia		
	350 nm	400 nm	450 nm
Antes de la exposición a UV	10	10	10
Antes de 30 minutos de la exposición a UV	5	5	5
Antes de 60 minutos de la exposición a UV	5	5	5
Antes de 120 minutos de la exposición a UV	5	5	5

Los datos en la tabla 1 indican que el compuesto de la invención es fotoestable a lo largo del tiempo con exposición a luz UV-Vis.

EJEMPLO 1A: Mezcla de MHPS (polímero lineal) y alizarina

- Se mezcló alizarina (al 10% en peso de la composición) con copolímero de metilhidropolisiloxano (MHPS) (tal como se preparó en la etapa 2 anteriormente) para obtener una composición del ejemplo comparativo 1A. El aspecto de la composición de polímero (ejemplo 1A) obtenida mediante la adición física de alizarina al polímero era opaco y no homogéneo en el que podía verse que estaban dispersadas físicamente partículas de alizarina en la matriz de gel cuando se observó al microscopio. Por otra parte, el aspecto del polímero del ejemplo 1 en el que se une covalentemente alizarina a la estructura principal de silicona era transparente y homogéneo y no podían verse partículas cuando se observó al microscopio. Por tanto, la composición del ejemplo 1A no prevé una distribución uniforme de alizarina en el polímero, proporcionando de ese modo escasa protección frente a UV-visible.

Estudio de transmitancia

- Se aplicaron las composiciones del ejemplo 1 y el ejemplo 1A sobre una cinta Transpore (3M) que se fijó a la placa de cuarzo. Se realizó la aplicación usando cinta Transpore como el sustrato fijado sobre placa de cuarzo. La cantidad de crema aplicada fue de 3 mg/cm². La intensidad de la lámpara solar, lámpara Atlas solar simulada, fue de

5,5 mW/cm². Se secó la placa de cuarzo y se mantuvo en el simulador solar. Se midió la energía transmitida a través de la película presente sobre la cinta Transpore/cuarzo, usando un radiómetro. La energía transmitida obtenida a partir de la cinta Transpore/cuarzo se usó como control.

5

Tabla 2

Ejemplos	% de transmitancia		
	350 nm	400 nm	450 nm
Ejemplo 1	10	10	12
Ejemplo 1A	20	22	22

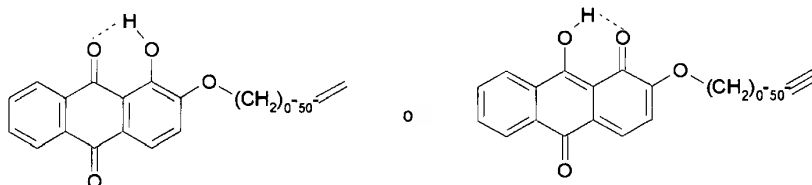
Los datos en la tabla 2 indican que la composición según la invención (ejemplo 1) prevé una excelente protección frente a UV-Vis tal como se evidencia mediante los bajos valores de transmisión.

10 EJEMPLO 2

Síntesis de compuesto de silicona de absorción de luz ultravioleta-visible (gel de elastómero de silicona) que tiene un resto de alizarina.

15 Se sintetizó este compuesto de silicona en cuatro etapas.

Etapas 1: Síntesis de derivado de alizarina aliloxi-funcional (un compuesto de fórmula Vi-O-(CH₂)₀₋₅₀-CH=CH₂ o Vi-O-(CH₂)₀₋₅₀-C≡CH, es decir, el componente (ii) del proceso de la invención.)



20

Etapas 2: Síntesis de copolímero de metilhidrogenopolisiloxano (MHPS) (siloxano que contiene Si-H o, es decir, componente (i) del proceso de la invención).

25 Etapas 3: Síntesis de espaciador de copolímero de polisiloxano terminado en divinilo (VTP) (un compuesto espaciador difuncional que tiene un grupo alquenilo o alquinilo para permitir la formación de gel reticulado).

Etapas 4: Hidrosililación e hinchamiento

30 Etapas 1: Síntesis de derivado de alizarina aliloxi-funcional

Se preparó el compuesto como en el ejemplo 1.

Etapas 2: Síntesis de copolímero de metilhidrogeno-polisiloxano (MHPS)

35

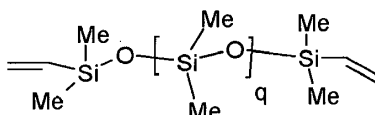
Se sintetizó el compuesto como en el ejemplo 1.

Etapas 3: Síntesis de copolímero de polisiloxano terminado en divinilo (VTP)

40 Se mezclaron 20 g de octametiltetrasiloxano (D₄) con 4 g de diviniltetrametil-disiloxano (Aldrich) en un matraz de 2 bocas, de 50 ml. A la mezcla, se le añadieron 0,3 g de catalizador Tulsion (Thermax, T63MP). Se agitó la mezcla de reacción a 120°C durante 4 horas. Se enfrió el copolímero obtenido, copolímero de polisiloxano terminado en divinilo (VTP), hasta temperatura ambiente. Se retiró por filtración el catalizador. Se eliminó por destilación a vacío a 125°C el D₄ sin reaccionar. El producto obtenido era un aceite viscoso incoloro. Se usó éste como compuesto

45

Se caracterizó el líquido viscoso, incoloro con picos de ¹H-RMN (CDCl₃) a δ 0,09 (s, SiCH₃), 0,17 (s, Si(CH₃)H), 0,8 (m, Si-CH=CH₂), 5,6 - 6,2 (s, Si-CH=CH₂).



50

Copolímero de polisiloxano terminado en divinilo (VTP)

Etapas 4: Hidrosililación e hinchamiento

- 5 Se cargaron 100 ml de tolueno en un matraz de 3 bocas equipado con un montaje de Dean-Stark bajo atmósfera de nitrógeno. Se eliminaron las trazas de agua presentes en tolueno mediante destilación azeotrópica. Se cargaron 1,5 g de alizarina aliloxi-funcional (tal como se preparó en la etapa 1 anteriormente) y 0,21 g de polisiloxano terminado en divinilo (VTP) (tal como se preparó en la etapa 3 anteriormente) en un matraz de 3 bocas sin humedad, equipado con un conjunto de reflujo, que se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron posteriormente
- 10 50 ml de tolueno seco para disolver todos los reactivos. Se añadió una gota de catalizador de platino (1,3-divinitetrametildisiloxano, Sigma-Aldrich) a la mezcla de reacción y se agitó la mezcla a aproximadamente 25°C durante aproximadamente 0,5 horas. Se añadieron 2 g de copolímero de metilhidropolisiloxano (MHPS) (tal como se preparó en la etapa 2 anteriormente) y se agitó la reacción a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 2-3 horas. Se monitorizó el avance de la reacción mediante CCF y FT-IR. Se obtuvo el producto en forma de gel. Se lavó además el gel con metanol para retirar la materia orgánica sin reaccionar y el catalizador de platino. Se hinchó además en 30 g de (decametildiclopentasiloxano) D₅ y se eliminaron las trazas restantes de tolueno y metanol a vacío por debajo de 60°C.

- 20 La absorbancia *in vitro* de una disolución de 500 ppm del compuesto obtenido en el ejemplo 2 mostró dos máximos de absorción de UV, uno a 310 nm con un valor de absorbancia de 0,65 unidades y el otro a 355 nm con un valor de absorbancia correspondiente de 0,80 y a 440 nm con un valor de absorbancia correspondiente de 0,26 unidades, confirmando de ese modo la presencia de restos de absorción tanto de UV como de luz visible.

- 25 Por tanto, puede observarse rápidamente que el compuesto preferido (gel de elastómero reticulado) de la presente invención proporciona protección frente a radiación tanto UV como visible tal como se indica por la absorbancia en longitudes de onda de radiación UVA, UVB y visible.

EJEMPLO 2A: Mezcla de gel comercial y alizarina

- 30 Se mezcló alizarina (al 10% en peso de la composición) con gel de silicona 9040 (Dow Corning®) para obtener una composición del ejemplo comparativo 2A. El aspecto de la composición de gel (ejemplo 2A) obtenida mediante la adición física de alizarina al gel era opaco y no homogéneo en el que podía verse que estaban dispersadas físicamente partículas de alizarina en la matriz de gel cuando se observó al microscopio. Por otra parte, el aspecto del gel del ejemplo 2 en el que se une covalentemente alizarina a la estructura principal de silicona era transparente y homogéneo, y no podían verse partículas cuando se observó al microscopio. Por tanto, la composición del ejemplo
- 35 2A no prevé una distribución uniforme de alizarina en el polímero, proporcionando de ese modo escasa protección frente a UV-visible.

Estudio de transmitancia

- 40 Se aplicaron las composiciones del ejemplo 2 y el ejemplo 2A sobre una cinta Transpore (3M) que se fijó a la placa de cuarzo. Se realizó la aplicación usando cinta Transpore como el sustrato fijado sobre placa de cuarzo. La cantidad de crema aplicada fue de 3 mg/cm². La intensidad de la lámpara solar, lámpara Atlas solar simulada, fue de 5,5 mW/cm². Se secó la placa de cuarzo y se mantuvo en el simulador solar. Se midió la energía transmitida a través de la película presente sobre la cinta Transpore/cuarzo, usando un radiómetro. La energía transmitida obtenida a partir de la cinta Transpore/cuarzo se usó como control. En la tabla 3 a continuación, se resumen los datos.

Tabla 3

Ejemplos	% de transmitancia		
	350 nm	400 nm	450 nm
Ejemplo 2	40	30	40
Ejemplo 2A	70	70	70

- 50 EJEMPLO 3: Composición para el cuidado personal que comprende el compuesto de silicona de gel de elastómero reticulado de la invención

- Se preparó una composición para el cuidado personal usando el compuesto de silicona de la invención. En primer lugar, se prepararon los componentes en dos fases diferentes, es decir, (i) una fase de aceite y (ii) una fase de agua (acuosa). En la tabla 4 a continuación, se tabulan los componentes en las respectivas fases.

Tabla 4

Componentes	% en peso en la composición
-------------	-----------------------------

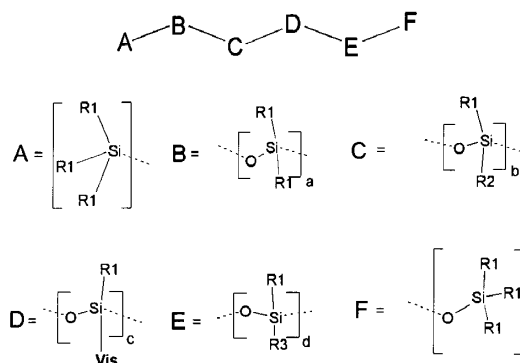
Compuesto preparado en el ejemplo 2	50
Emulsionante 5225C	20
Dióxido de titanio	0,9
Agua	Hasta 100

Se mezcló el compuesto preparado en el ejemplo 1 con el emulsionante 5225C y se homogeneizó durante 10 minutos. Se añadió TiO_2 y se homogeneizó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió agua lentamente hasta que, con homogeneización, se obtuvo una crema suave con características de extensión aceptables.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de silicona de fórmula general:

5



10

en las que:

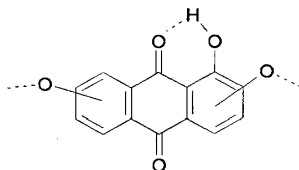
cada R1 es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, policicloalquilo, heterocicloalquilo, alcarilo, alcoilo, arilo, aralquilo, alquenilo, alquinilo o fluorocarbonado lineal o ramificado que contiene 1 - 50 átomos de carbono;

15

R2 es R1 o -H, -OH o un resto orgánico que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio;

"Vis" es un resto de absorción de UV-visible seleccionado del grupo de hidroxiantraquinona

20



que puede unirse covalentemente a una cadena de polímero;

25 R3 es R1 u opcionalmente un resto orgánico (o espaciador) que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio que puede unirse a otro polímero;

las unidades A y F son los restos terminales;

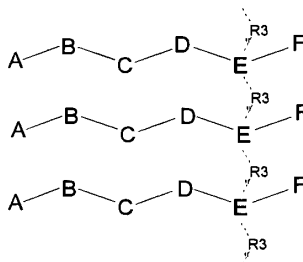
30 los bloques B, C, D y E son restos no terminales situados independientemente entre A y F en cualquier orden;

a y c son cada uno, independientemente, números enteros de 1-10.000; y

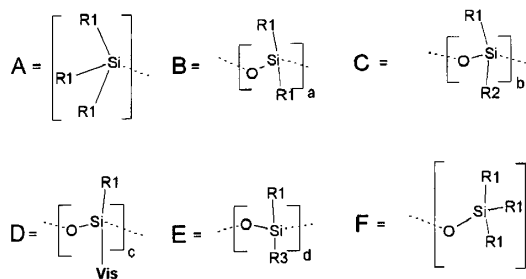
b y d son cada uno, independientemente, un número entero de 0-10.000.

35

2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que las unidades de bloque E se reticulan con otra serie de unidades de bloque E a través de R3 para formar una arquitectura de tipo red de fórmula general:



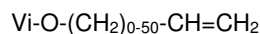
40



5 3. Proceso para la preparación de un compuesto de silicona según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende la etapa de hacer reaccionar

(i) un siloxano que contiene Si-H con

10 (ii) un compuesto de fórmula



O

15 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{0-50}\text{-Vi-O}-(\text{CH}_2)_{0-50}\text{-CH}=\text{CH}_2$

O

20 Vi-O-(CH₂)₀₋₅₀-C≡CH

O



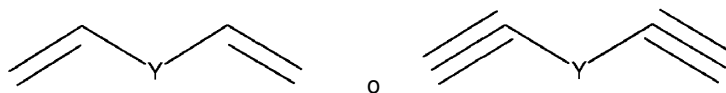
25 en las que Vi es un resto de absorción de UV-visible seleccionado del grupo que consiste en hidroxiantraquinona que tiene funcionalidad alqueno o alquilo;

en presencia de un catalizador y un disolvente para obtener el producto de reacción.

30 4. Proceso según la reivindicación 3, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto espaciador difuncional que tiene grupos alquénilo o alquinilo.

35 5. Proceso según la reivindicación 3 ó 4, que comprende la etapa de añadir el producto de reacción a un agente de hinchamiento.

6. Proceso según la reivindicación 4, en el que el grupo espaciador difuncional es de fórmula

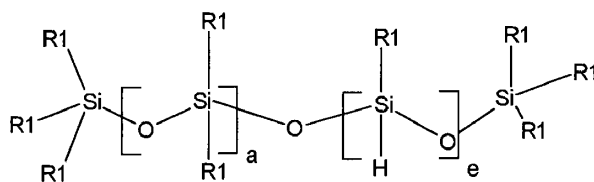


40 en las que Y es un resto orgánico que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio.

7. Proceso según la reivindicación 6, en el que Y se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarburos, polisiloxanos, poliéteres, ácidos policarboxílicos o polisacáridos.

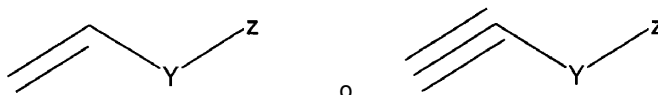
45 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 a 7, en el que el compuesto espaciador difuncional se selecciona del grupo que consiste en dialquenil poliéteres, alfa,omega-dienos, alfa,omega-diinos; alfa,omega-en-inos o polisiloxano terminado en dialquenilo o dialquinilo.

50 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 8, en el que el siloxano que contiene Si-H es de fórmula general:

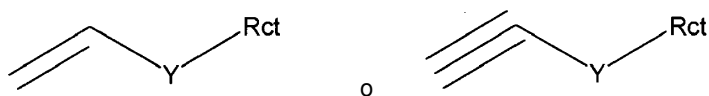


en la que a y e son número enteros de 1-10.000.

- 5 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 9, en el que la etapa de hacer reaccionar se lleva a cabo en presencia de un resto orgánico monofuncional de fórmula general



- 10 en las que z es -R1 u -OH o -H; o



en las que Rct es un grupo reactivo que contiene átomos de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno o silicio.

- 15 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 10, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, un fluido de silicona, compuesto orgánico polar, un compuesto orgánico apolar y una mezcla de los mismos.

- 20 12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que dicho agente de hinchamiento es un disolvente según la reivindicación 11 con la excepción de agua o alcohol.

13. Proceso según la reivindicación 12, en el que dicho agente de hinchamiento es un fluido de silicona o un fluido de silicona funcional.

- 25 14. Composición para el cuidado personal fotoprotectora que comprende del 0,01 al 10% en peso del compuesto de silicona según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

15. Uso de un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, como agente de filtro solar.