

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 209**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/38** (2006.01)  
**C08G 77/46** (2006.01)  
**C08L 83/12** (2006.01)  
**A61K 8/894** (2006.01)  
**B01F 17/00** (2006.01)  
**A61Q 17/00** (2006.01)  
**A61K 8/891** (2006.01)  
**A61K 8/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10174082 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2301987**

54 Título: **Polisiloxanos reticulados, proceso para su preparación y uso de los polisiloxanos reticulados en sistemas emulgentes para emulsiones de agua en aceite**

30 Prioridad:

**24.09.2009 US 245366 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.08.2015**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**NEUMANN, THOMAS;  
GRUENING, BURGHARD;  
HOWE, ANNA M;  
ADKINS, DANA C y  
REDDINGER, JERRY L**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 543 209 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

Polisiloxanos reticulados, proceso para su preparación y uso de los polisiloxanos reticulados en sistemas emulgentes para emulsiones de agua en aceite

5 La presente invención se refiere a organopolisiloxanos reticulados que están unidos a elementos constitutivos de poliéter a través de átomos de Si, a sistemas emulgentes que tienen estos organopolisiloxanos reticulados, y también a formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas que comprenden un organopolisiloxano reticulado o un sistema emulgente que comprende los mismos.

10 Los siloxanos organomodificados se usan en una muy amplia diversidad de aplicaciones. Sus propiedades se pueden ajustar de forma dirigida, entre otras, mediante el tipo de modificación, y también mediante la densidad de modificación.

15 De ese modo, por ejemplo, se pueden unir grupos con alil poliéteres, grupos organofílicos o grupos hidrofílicos no iónicos a la cadena principal de siloxano. De ese modo, por ejemplo, el documento de Patente DE 102005001041 describe poliorganosiloxanos funcionalizados y su uso como desespumantes de combustibles. Los alil poliéteres en los siloxanos presentados se pueden reemplazar, si fuera apropiado, por radicales hidrocarburo mediante modificación de la síntesis.

20 En general, los siloxanos se pueden unir a grupos oleofílicos por reacción, por ejemplo, con  $\alpha$ -olefinas. Las ceras de silicona obtenidas de este modo sirven, por ejemplo, como aditivos en aplicaciones para el cuidado personal.

25 Se ha descubierto en numerosos campos de aplicación que el efecto del siloxano depende decisivamente de la compatibilidad con la correspondiente formulación.

Algunos emulgentes cosméticos adecuados son, por ejemplo, siloxanos que, además de los grupos alifáticos basados en  $\alpha$ -olefinas, portan poliéteres. Un ejemplo habitual a mencionar el presente documento es el producto comercial ABIL® EM 90 de Evonik Goldschmidt GmbH (Alemania), que se caracteriza en particular por una excelente estabilización de emulsiones de agua en aceite (W/O) (documentos de Patente US 4698178 o WO 2003/042832 A2).

30 Una desventaja de este emulgente de agua en aceite es que su uso en formulaciones que tienen una alta proporción de aceite de silicona (> 15 % en peso), en particular una alta proporción de ciclopentasiloxanos, no conduce a emulsiones que son estables a largo plazo, posiblemente también a elevada temperatura. No obstante, con el fin de que esto sea posible, a menudo se tienen que añadir sistemas coemulgentes o emulgentes adicionales a los emulgentes conocidos, tales como, por ejemplo, ABIL® EM 90, o es necesario usar formulaciones con una proporción menor de aceite de silicona. También se requieren a menudo coemulgentes/estabilizantes adicionales para la estabilización de emulsiones que comprenden constituyentes cristalinos, tales como, por ejemplo, adsorbentes UV o ceras.

35 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue proporcionar emulgentes de agua en aceite alternativos que permitan emulsiones estables que se preparen también a partir de formulaciones con una proporción relativamente alta de aceite de silicona. Además, preferentemente, el emulgente de agua en aceite debería ser adecuado para preparar emulsiones estables accesibles que tengan constituyentes cristalinos.

40 Sorprendentemente, se ha descubierto que a través del uso de sistemas emulgentes que tienen organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene unidades de organopolisiloxano unidas a elementos constitutivos de alquil poliéter, es posible preparar emulsiones que son estables durante varios meses también a partir de formulaciones que tienen una proporción de aceite de silicona, en particular de ciclopentasiloxano, de más de un 15 % en masa.

45 Por lo tanto, la presente invención proporciona organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con las reivindicaciones y la descripción posterior, el uso de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención para la preparación de sistemas emulgentes y sistemas emulgentes que tienen estos organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención, y también el uso de al menos uno de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención para la preparación de emulsiones o dispersiones de agua en aceite.

50 La presente invención proporciona del mismo modo emulsiones o dispersiones cosméticas o farmacéuticas de agua en aceite que comprenden al menos uno de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención.

55 La presente invención proporciona además el uso de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención o los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención para la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas, y también las propias formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas correspondientes.

65

Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que son adecuados, por sí mismos o preferentemente en mezclas con organopolisiloxanos sin reticular, como emulgentes para la preparación de emulsiones que tienen un alto contenido de aceites de silicona y preferentemente cumplen uno o más de los demás requisitos mencionados anteriormente.

5 Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención tienen una viscosidad considerablemente mayor que los organopolisiloxanos sin reticular que se usan en la técnica anterior. Esto tiene la ventaja de que incluso durante la preparación de las emulsiones están presentes viscosidades mayores, lo que significa que es posible un aporte más eficaz de fuerzas de cizalladura durante la formación de la emulsión.

10 Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención y/o los sistemas emulgentes preparados a partir de los mismos, además, tienen la ventaja de que conducen a emulsiones que tienen buena estabilidad a largo plazo.

15 Una ventaja adicional de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención y/o los sistemas emulgentes preparados a partir de los mismos es que son capaces de estabilizar líquidos que tienen tendencia hacia la cristalización. Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención y/o los sistemas emulgentes preparados a partir de los mismos evitan de ese modo la formación de cristales.

20 Los emulgentes de la presente invención tienen la ventaja de que permiten la producción de emulsiones de agua en aceite que contienen más de un 80 % en peso de una fase de agua y menos o igual de un 1 % en peso de un emulgente.

Con el emulgente de la presente invención es posible producir emulsiones de agua en aceite de ruptura rápida, que se rompen inmediatamente después de la aplicación a la piel y proporcionan un efecto hidratante distinto y visible.

25 Las sustancias, mezclas y formulaciones de acuerdo con la invención se describen a continuación a modo de ejemplo sin ninguna intención de limitar la invención a estas realizaciones a modo de ejemplo. En lo sucesivo, cuando se dan intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, se pretende que estos incluyan no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos mencionados explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener retirando valores (intervalos) o compuestos individuales. Si, en el contexto de la presente invención, se describen compuestos tales como, por ejemplo, polisiloxanos organomodificados que pueden tener diferentes unidades en varias ocasiones, entonces estas pueden aparecer en estos compuestos en una distribución aleatoria (oligómero aleatorio) u organizadas (oligómero en bloque). Se ha de entender que los datos relacionados con el número de unidades en tales compuestos significan el valor promedio, promediados para todos los compuestos correspondientes. A menos que se indique otra cosa, todos los datos de porcentaje (%) son porcentaje en masa. A menos que se indique otra cosa, todos los valores promedio que se pueden indicar son promedios en número.

40 Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención se caracterizan por que tiene unidades de organopolisiloxano unidas a elementos constitutivos de fórmula (I)



donde

45 G = radical orgánico divalente, preferentemente  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CR}^5_2$  o  $\text{CHR}^5$ , preferentemente  $\text{CH}_2$ ,

EO =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

PO =  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (unidad de óxido de propileno)

XO =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{R}^5\text{O}$

n = 1 a 16, preferentemente 1 a 9 y más preferentemente 1

50 x = 2 a 50, preferentemente 5 a 30, preferentemente de 6 a 15,

y = 0 a 50, preferentemente 0 o > 0 a 15, preferentemente 0,

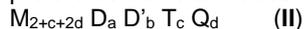
z = 0 a 10, preferentemente 0 o > 0 a 2, preferentemente 0,

55  $\text{R}^5$  = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende radicales alquilo que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, que están opcionalmente interrumpidos por funciones éter, radicales alquilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono, preferentemente etilo o fenilo, donde los elementos constitutivos de fórmula (I) están unidos directamente a un átomo de Si en ambos puntos de unión.

60 Los compuestos de acuerdo con la invención están presentes en forma de una mezcla con una distribución controlada básicamente por las leyes de la estadística. Los valores para los índices x, y y z son por lo tanto valores promedio. Las unidades caracterizadas con los índices x, y y z pueden estar presentes en los compuestos de fórmula II en una distribución aleatoria, en forma de bloques o dispuestos en cualquier otro orden deseado.

65 Preferentemente, cada unidad de organopolisiloxano unida tiene, en promedio, más de 1, preferentemente de 1 a 10, preferentemente de 1,1 a 5 y de forma particularmente preferente de 1,5 a 4, puntos de unión a un elemento constitutivo de fórmula I.

En los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención, las unidades de organopolisiloxano son preferentemente unidades idénticas o diferentes de fórmula (II)



donde

- 5 M = (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup><sub>2</sub> SiO<sub>1/2</sub>)  
 D = (R<sup>2</sup><sub>2</sub> Si O<sub>2/2</sub>)  
 D' = (R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> Si O<sub>2/2</sub>)  
 T = (R<sup>2</sup> Si O<sub>3/2</sub>)  
 Q = (Si O<sub>4/2</sub>)
- 10 a = 30 a 800, preferentemente 40 a 500, preferentemente 50 a 400, de forma particularmente preferente 75 a 150,  
 b = 1 a 40, preferentemente 3 a 35, preferentemente 20 a 30,  
 c = 0 a 2, preferentemente 0 o > 0 a 1, preferentemente 0,05 a 0,2, de forma particularmente preferente aproximadamente 0,1,  
 15 d = 0 a 2, preferentemente 0 o > 0 a 1, preferentemente 0,  
 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup>,  
 R<sup>2</sup> = independientemente entre sí, V o H o radicales de hidrocarburo opcionalmente aromático, idénticos o diferentes, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 32, preferentemente de 6 a 25, átomos de carbono, que portan opcionalmente funciones OH o éster, preferentemente un radical de hidrocarburo C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> o C<sub>22</sub> o un radical metilo o un radical fenilo, en particular un radical metilo,  
 20 R<sup>3</sup> = independientemente entre sí, radicales poliéter idénticos o diferentes de fórmula general (III)



25 donde

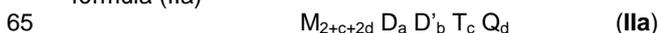
- G = radical orgánico divalente, preferentemente CH<sub>2</sub>, C=O, CR<sup>5</sup><sub>2</sub> o CHR<sup>5</sup>, preferentemente CH<sub>2</sub>,  
 EO = (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-)  
 PO = (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-)  
 30 XO = (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R<sup>5</sup>O)  
 n = 1 a 16, preferentemente 1 a 9 y más preferentemente 1  
 x = 2 a 50, preferentemente 5 a 30, preferentemente de 6 a 15,  
 y = 0 a 50, preferentemente 0 o > 0 a 15, preferentemente 0,  
 z = 0 a 10, preferentemente 0 o > 0 a 2, preferentemente 0,  
 35 R<sup>4</sup> = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende H, radicales alquilo que tienen de 1 a 16 átomos de carbono, o radicales carboxilato, que comprenden preferentemente de 2 a 22 átomos de carbono, y  
 R<sup>5</sup> = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende radicales alquilo que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, que están opcionalmente interrumpidos por funciones éter, radicales alquilo que tienen 7 - 18 átomos de carbono y radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono, preferentemente etilo o fenilo, y  
 40 V = un enlace (un punto de unión) al elemento constitutivo de fórmula I,  
 donde al menos está presente un V por unidad de organopolisiloxano (II). Preferentemente, el radical R<sup>2</sup> es un enlace V solo en las unidades M y D. El radical R<sup>2</sup> es preferentemente distinto de un átomo de hidrógeno.

45 El número medio de puntos de unión V por unidad de fórmula (II) es preferentemente mayor o igual a 1, preferentemente de 1 a 5 y más preferentemente de 1 a 2.

50 Puede ser ventajoso si, en promedio, al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiOC en el organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la invención por unidad de organopolisiloxano de fórmula (II). También puede ser ventajoso si, en promedio, al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiC en el organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la invención por unidad de organopolisiloxano de fórmula (II). Puede ser particularmente ventajoso si, en promedio, al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiOC y al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiC en el organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la invención por unidad de organopolisiloxano de fórmula (II), donde el elemento constitutivo (I) es preferentemente no idéntico, es decir, un elemento constitutivo (I) no está unido con un enlace SiOC y SiC en una sola unidad de organopolisiloxano de fórmula (II).

60 El organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la invención y/o el sistema emulgente de acuerdo con la invención tiene preferentemente un valor de HLB de 4 a 10, preferentemente de 6 a 8.

Los organopolisiloxanos de acuerdo con la invención se pueden preparar de una muy amplia diversidad de formas. Preferentemente, los compuestos de partida usados son organopolisiloxanos idénticos o diferentes de fórmula (IIa)



donde las abreviaturas tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (II), con la condición de que R<sup>2</sup> puede ser un hidrógeno en lugar de V. Preferentemente, el radical R<sup>2</sup> es un hidrógeno solo en las unidades M y/o D.

5 Preferentemente, la preparación de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención tiene lugar con el proceso de acuerdo con la invención para la preparación de un organopolisiloxano reticulado, que se caracteriza por que se hacen reaccionar organopolisiloxanos de fórmula (IIa) idénticos o diferentes, donde los índices y las abreviaturas tienen los significados dados para la fórmula (II), con la condición de que R<sup>2</sup> puede ser un hidrógeno en lugar de V y/o es al menos un hidrógeno, en una reacción de hidrosililación con un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un enlace múltiple, y opcionalmente compuestos que tienen al menos un enlace múltiple y ningún grupo OH. Preferentemente, las condiciones de reacción se seleccionan de modo que, después de la hidrosililación, están todavía presentes algunos de los enlaces Si-H en el producto de reacción, y se lleva a cabo una condensación deshidrogenativa con el producto de reacción resultante.

10 El número medio de enlaces SiH por organopolisiloxano de fórmula (IIa) es preferentemente mayor o igual a 1, preferentemente de 1 a 5 y más preferentemente de 1 a 2.

Los compuestos que se pueden usar como siloxanos con funcionalidad SiH de fórmula (IIa) en el proceso de acuerdo con la invención se pueden obtener, por ejemplo, mediante un equilibrio de diversos cuerpos básicos de siloxano. Los procesos para el equilibrio se describen, por ejemplo, en las memorias descriptivas de Patente EP 20 1439200 y DE 102005001039. A escala industrial, para sintetizar los organopolisiloxanos que portan grupos SiH, se hacen reaccionar preferentemente compuestos de siloxano fácilmente accesibles, tales como, por ejemplo, octametiltetrasiloxano, decametiltetrasiloxano, poli(hidrógeno metil)siloxanos, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano o hexametildisiloxano, en presencia de un catalizador adecuado. Algunos catalizadores adecuados son ácidos fuertes, tales como, por ejemplo, ácido trifluorometanosulfónico. En el proceso, se forman los equilibrados correspondientes. 25 Las funcionalidades SiH pueden estar presentes, dependiendo del catalizador usado, en una distribución aleatoria en la cadena principal de siloxano, o pueden aparecer en forma de bloques. El grado de funcionalización de las moléculas del polímero individuales también es objeto de una distribución. Los índices a, b, c y d de los siloxanos usados en el contexto de la presente invención son por lo tanto valores medios. Las unidades caracterizadas con los índices a, b, c y d pueden estar presentes en los compuestos de fórmula IIa en una distribución aleatoria, en forma de bloques o dispuestas en cualquier otro orden deseado. 30

Los organopolisiloxanos de fórmula (IIa) se hacen reaccionar con un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un enlace múltiple, preferentemente terminal, en particular un doble enlace. Se da preferencia al uso de compuestos de fórmula (IIIa)

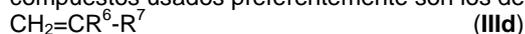


donde los símbolos, abreviaturas e índices tienen el significado dado para la fórmula (III).

40 Los compuestos de fórmula (IIIa) se pueden preparar mediante una reacción de adición de alcóxidos sobre alcoholes monofuncionales que tienen al menos un grupo vinilo. Debido a su buena disponibilidad comercial, los alcóxidos son particularmente adecuados para la síntesis de poliéteres: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno.

45 Si se usan diferentes monómeros para la preparación de los poliéteres, por ejemplo, con el fin de ajustar la hidrofiliidad del producto de una forma dirigida, entonces es posible, por medio del orden de la adición dosificada y por medio del ajuste de diversos parámetros de reacción, el control de la distribución de las unidades de monómero a lo largo de la cadena principal de poliéter de modo que, por ejemplo, las diferentes unidades de monómero puedan presentarse en forma de bloques o estén presentes en una distribución gradual y/o aleatoria.

50 Puede ser ventajoso si los organopolisiloxanos de fórmula (IIa) se hacen reaccionar (en una etapa de proceso) simultáneamente o en sucesión, preferentemente de forma simultánea en la reacción con los compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un enlace múltiple, preferentemente terminal, en particular un doble enlace, preferentemente compuestos de fórmula (IIIa), los compuestos que tienen al menos un enlace múltiple, preferentemente al menos un enlace múltiple terminal, en particular un doble enlace y ningún grupo OH. Los compuestos usados preferentemente son los de fórmula (IIIId)



donde R<sup>6</sup> = H o radical alquilo ramificado o sin ramificar, preferentemente sin ramificar, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente H, y

60 R<sup>7</sup> = H o un radical alquilo ramificado o sin ramificar, preferentemente sin ramificar o un radical arilo, arilalquilo o alquilarilo que tiene en cada caso de 1 a 30 átomos de carbono. Los compuestos preferentes de fórmula (IIIId) son alfa-olefinas que tienen en promedio de 2 a 32, preferentemente de 6 a 25, y preferentemente 9, 12, 16 o 22 átomos de carbono.

65 En la reacción, la proporción de los compuestos de fórmula (IIa) en los compuestos especificados, en particular los compuestos de fórmula (IIIa) y opcionalmente de fórmula (IIIId), se seleccionan preferentemente de modo que la

suma del número de los equivalentes de OH y los equivalentes de doble enlace en los compuestos de fórmulas (IIIa) y (III d) exceda del número de equivalentes de enlace Si-H en los compuestos de fórmula IIa. Preferentemente, la proporción de la suma de los equivalentes de OH y los equivalentes de doble enlace con respecto a los equivalentes de enlace Si-H es de 6:1 a 1,1:1, de forma particularmente preferente de 2:1 a 1,2:1. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción con una proporción menor o igual a 1:1.

En la reacción, se lleva a cabo al menos una hidrosililación, que conduce, por reacción del enlace vinilo con el enlace Si-H, a la formación de enlaces SiC, y una condensación deshidrogenativa en la que se forman enlaces SiOC por reacción del grupo OH con el grupo SiH. La conversión con las dos reacciones se puede llevar a cabo en una etapa o en una pluralidad de etapas. Preferentemente, la conversión tiene lugar en una pluralidad de etapas, en particular en dos etapas. En la conversión en dos etapas, se puede llevar a cabo en primer lugar la hidrosililación, seguido de la condensación deshidrogenativa, o viceversa. Preferentemente, se lleva a cabo en primer lugar la hidrosililación seguida por la condensación deshidrogenativa.

La hidrosililación y la condensación deshidrogenativa se pueden llevar a cabo de una forma conocida por los expertos en la materia.

Los posibles procesos de hidrosililación que se pueden usar se describen, por ejemplo, en Bogdan Marciniak, "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press 1992; Iwao Ojima, "The hydrosilylation reaction" en "The chemistry of organic silicon compounds" (Editores S. Patai y Z. Rappoport), Wiley 1989, en el documento de Patente EP 1754740, "Chemie und Technologie der Silicone [Chemistry and Technology of Silicones]", Verlag Chemie, 1960, página 43 y sucesivas, y en los documentos de Patente DE 2646726, US 3775452 y EP 1520870, y en Iwao Ojima *et al.*, "Recent advances in the hydrosilylation and related reactions" en "The chemistry of organic silicon compounds, Vol. 2" (Editores Z. Rappoport y Y. Apeloig), Wiley 1998.

Los catalizadores usados para la reacción de hidrosililación son preferentemente el platino y sus compuestos. Aquí, el platino se usa en forma metálica, en forma de metal fijado a un soporte o en forma de un complejo de platino opcionalmente soluble. Hasta la fecha, la mayoría de las reacciones de hidrosililación llevadas a cabo industrialmente se llevan a cabo usando el denominado catalizador de Karstedt conocido de los documentos de Patente US 3715334 y US 3775452, que también es el catalizador preferente para llevar a cabo la reacción de hidrosililación en la presente invención.

Preferentemente, el catalizador se usa en una cantidad de 5 a 20 ppm en masa de un catalizador de platino o rodio (proporción en masa de metal noble basada en la masa de la mezcla total). El catalizador se usa de forma particularmente preferente en la forma de ácido hexacloroplatínico, cis-platino, di- $\mu$ -cloro-bis[cloro(ciclohexeno)platino(II)] o catalizador de Karstedt (opcionalmente disuelto en disolventes), o en la forma de platino elemental finamente dividido sobre un material de soporte tal como óxido de aluminio, gel de sílice o carbón activado. La hidrosililación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 60 a 200 °C, preferentemente de 70 a 130 °C. Preferentemente, la hidrosililación se lleva a cabo a una presión de 0,9 a 20 bar, preferentemente de 0,980 a 2 bar.

La reacción de hidrosililación puede tener lugar sin disolvente o en presencia de disolventes. Sin embargo, llevar a cabo la reacción de hidrosililación en presencia de un disolvente puede ser ventajoso dado que los compuestos de poliéter de fórmula IIIa usados son inmiscibles o solo poco miscibles en los compuestos de fórmula IIa. Mediante la selección de un disolvente adecuado en el que tanto el compuesto de fórmula IIIa como también el compuesto de fórmula IIa sean al menos parcialmente solubles, es posible conseguir un inicio más rápido de la reacción y/o una mayor velocidad de reacción. Se da preferencia al uso de disolventes inertes, tales como, por ejemplo, xileno o tolueno. La reacción de hidrosililación se lleva a cabo de forma particularmente preferente sin disolventes.

El procedimiento técnico para la preparación de polietersiloxanos puede influir en las propiedades del producto, particularmente si se añaden una pluralidad de radicales poliéter diferentes. La hidrosililación se puede operar de forma discontinua, semicontinua o continua. La hidrosililación se lleva a cabo preferentemente de forma discontinua.

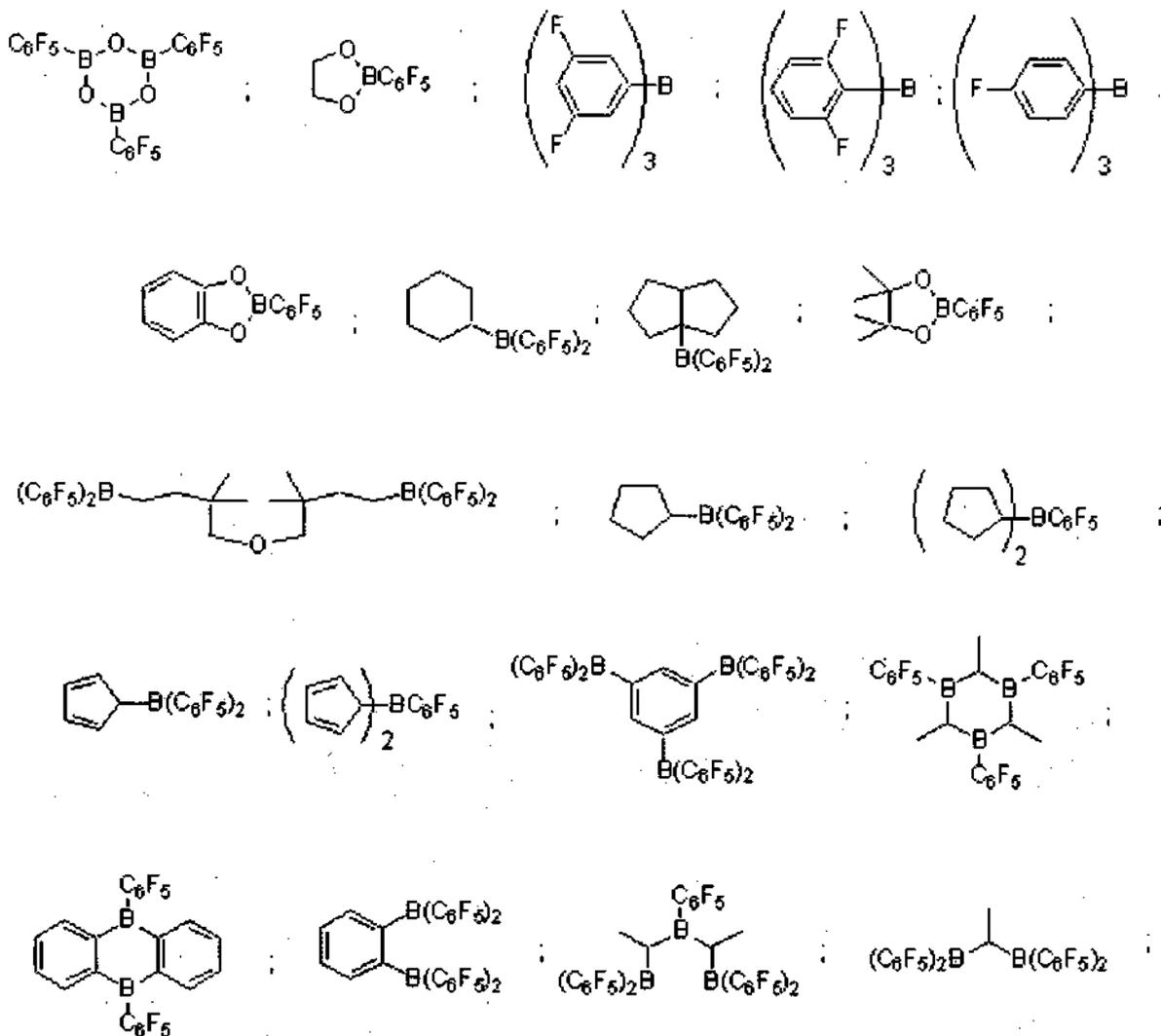
La condensación deshidrogenativa se describe, por ejemplo, en el libro "Silicone Chemie und Technologie [Silicone Chemistry and Technology]", Vulkan-Verlag Essen, 1989, y en las memorias descriptivas de Patente EP 1 460 098, DE 103 12 636, DE 103 59 764, DE 10 2005 051 939 y EP 1 627 892 y también en el documento de Patente JP 48-19941, al que se refiere el documento de Patente US 5.147.965.

La condensación deshidrogenativa se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador. Algunos catalizadores adecuados para la condensación deshidrogenativa son, por ejemplo, NaOH, KOH, hidróxido de tetrametilamonio, fluoruros de metal alcalino, fluoruros de metal alcalinotérreo, catalizadores de boro, tales como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)borano, ácidos carboxílicos, triflatos, tales como, por ejemplo, triflato de escandio, y/o carboxilatos o las mezclas de los mismos. Los catalizadores preferentes son los que se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente DE 103 12 636 y US 6.482.912.

Los catalizadores usados son preferentemente compuestos elementales del grupo principal III y/o compuestos

elementales del tercer subgrupo. Los catalizadores preferentes son catalizadores que contienen boro y/o aluminio y/o catalizadores que contienen escandio, itrio, lantano y/o lantánidos.

- 5 Los catalizadores de boro usados son preferentemente  $(C_5F_4)(C_6F_5)_2B$ ;  $(C_5F_4)_3B$ ;  $(C_6F_5)BF_2$ ;  $BF(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6F_5)_3$ ;  $BCl_2(C_6F_5)$ ;  $BCl(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$ ;  $B(Ph)_2(C_6F_5)$ ;  $[C_6H_4(mCF_3)]_3B$ ;  $[C_6H_4(pOCF_3)]_3B$ ;  $(C_6F_5)B(OH)_2$ ;  $(C_6F_5)_2BOH$ ;  $(C_6F_5)_2BH$ ;  $(C_6F_5)BH_2$ ;  $(C_7H_{11})B(C_6F_5)_2$ ;  $(C_8H_{14})B(C_6F_5)$ ;  $(C_6F_5)_2B(OC_2H_5)$ ;  $(C_6F_5)_2B-CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ ;



- 10 en particular tris(perfluorotrietilborano), eterato de trifluoruro de boro, complejo boranotrietilfosfina, trietilborano, tricloruro de boro, tris(pentafluorofenil)boroxina (9Cl), 4,4,5,5-tetrametil-2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl), 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-dioxaborolano (9Cl), bis(pentafluorofenil)ciclohexilborano, di-2,4-ciclopentadien-1-il(pentafluorofenil)borano (9Cl), (hexahidro-3a(1H)-pentalenil)bis(pentafluorofenil)borano (9Cl), 1,3-[2-[bis(pentafluorofenil)boril]etil]tetrametildisiloxano, 2,4,6-tris(pentafluorofenil)borazina (7Cl, 8Cl, 9Cl), 1,2-dihidro-2-(pentafluorofenil)-1,2-azaborina (9Cl), 2-(pentafluorofenil)-1,3,2-benzodioxaborol (9Cl), tris(4-trifluorometoxifenil)borano, tris(3-trifluorometilfenil)-borano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(2,6-di-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, trifenil-tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, y las mezclas de los mismos.

- 20 Algunos catalizadores preferentes que no contienen boro se seleccionan entre:  $AlCl_3$ , acetilacetato de aluminio,  $AlF_3$ , trifluorometanesulfonato de aluminio, cloruro de diisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, trietilaluminio, cloruro de escandio(III), fluoruro de escandio(III), hexafluoroacetilacetato de escandio(III), trifluorometanosulfonato de escandio(III), tris(ciclopentadienil)escandio, tris(ciclopentadienil)itrio, cloruro de itrio(III), fluoruro de itrio(III), hexafluoroacetilacetato de itrio(III), naftalenato de itrio(III), cloruro de lantano(III), fluoruro de lantano(III), yoduro de lantano(III), trifluorometanosulfonato de lantano(III), tris(ciclopentadienil)-lantano, bromuro de cerio(III), cloruro de cerio(III), fluoruro de cerio(III), fluoruro de cerio(IV), trifluoroacetilacetato de cerio(III), tris(ciclopentadienil)cerio,

fluoruro de europio(III), cloruro de europio(II), hexafluoroacetilacetato de praseodimio(III), fluoruro de praseodimio(III), trifluoroacetilacetato de praseodimio(III), cloruro de samario(III), fluoruro de samario(III), naftalenato de samario(III), trifluoroacetilacetato de samario(III), fluoruro de iterbio(III), trifluorometanosulfonato de iterbio(III) y tris(ciclopentadienil) iterbio, y las mezclas de los mismos.

5 Del mismo modo, es posible llevar a cabo la condensación deshidrogenativa en presencia de los catalizadores usados en la hidrosililación, en cuyo caso solo se consiguen velocidades de reacción muy bajas. Se da preferencia particular al uso de tris(pentafluorofenil)borano o trifluorometanosulfonato de escandio(III) como catalizador.

10 La condensación deshidrogenativa se puede operar de forma discontinua, semicontinua o continua. La condensación deshidrogenativa se lleva a cabo preferentemente de forma discontinua. La condensación deshidrogenativa se lleva a cabo preferentemente sin el uso de disolvente a una temperatura de 95 a 130 °C, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 110 °C. El desarrollo de la reacción puede tener lugar midiendo continuamente la viscosidad de la mezcla de reacción (medidas de viscosidad en el proceso).

15 La condensación deshidrogenativa se lleva a cabo preferentemente después de la hidrosililación. Puede ser ventajoso retirar el catalizador de hidrosililación de la mezcla de reacción antes de llevar a cabo la condensación deshidrogenativa. Sin embargo, con el fin de mantener los gastos tan bajos como sea posible, el catalizador de hidrosililación permanece preferentemente en la mezcla de reacción y, si se desea, solo se repone el catalizador para la condensación deshidrogenativa.

20 Puede ser ventajoso si se trata la mezcla de reacción de la hidrosililación antes de llevar a cabo la condensación deshidrogenativa por medio de una desodorización, hidratación y/o filtración. Estas etapas de procesamiento se pueden llevar a cabo como se describe en la técnica anterior, por ejemplo, en los documentos de Patente DE 10 2007 012 241 o EP 0 513 645.

El desarrollo de la condensación deshidrogenativa se determina preferentemente midiendo la viscosidad de la mezcla de reacción. La condensación deshidrogenativa se puede terminar de diversas formas. Si se usa como catalizador, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, se puede conseguir la finalización llevando la mezcla de reacción a una temperatura elevada durante un cierto tiempo (se pueden encontrar detalles adicionales de esto en el documento de Patente DE 10 2005 051 939). Si se usan catalizadores de boro tales como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)borano, entonces, por ejemplo, se puede diluir la mezcla de reacción para terminar la reacción. Para terminar la reacción, la mezcla de reacción se diluye preferentemente en al menos un 50 % en volumen, preferentemente de un 75 a un 150 % en volumen y de forma particularmente preferente en aproximadamente un 35 100 % del volumen. Los diluyentes usados son preferentemente los compuestos obtenidos durante la reacción de hidrosililación (compuestos de fórmula (IIb)). Si los catalizadores usados para la hidrosililación también se usan en la condensación deshidrogenativa, entonces, para terminar la reacción, se pueden añadir a la mezcla de reacción compuestos adecuados, tales como, por ejemplo, compuestos de amina, tales como, por ejemplo, triisopropanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, o metildietanolamina. Para terminar la reacción mediante la adición de compuestos de amina, se añaden a la mezcla de reacción preferentemente de 10 a 1000 ppm en masa (wppm), preferentemente de 25 a 100 wppm y de forma particularmente preferente aproximadamente 50 wppm, de compuestos de amina.

45 En la condensación deshidrogenativa se usan preferentemente catalizadores de boro, en particular tris(pentafluorofenil)borano. El contenido de catalizador de boro basado en el peso total de la mezcla de reacción es preferentemente de 10 a 5000 ppm en masa (wppm), preferentemente de 25 a 1000 wppm y de forma particularmente preferente de 50 a 250 wppm. Cuando se usan catalizadores de boro, el tiempo de reacción es preferentemente de 1 a 20 h, preferentemente de 2 a 17 h y de forma particularmente preferente de 3 a 15 h. Puede ser ventajoso liberar la mezcla de reacción de la condensación deshidrogenativa de impurezas gruesas mediante una filtración, por ejemplo, sobre placas de filtro.

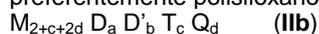
Con el fin de obtener sistemas emulgentes preferentes de acuerdo con la invención, la reacción tiene lugar preferentemente de modo que se hacen reaccionar en primer lugar los compuestos de fórmula (IIa) con los compuestos de fórmula (IIIa) y opcionalmente los compuestos (IIIc) en una reacción de hidrosililación, donde como 55 máximo un 99 %, preferentemente de un 80 a un 98 %, preferentemente de un 85 % a un 96 % y de forma particularmente preferente de un 92 a un 96 %, de las funciones SiH presentes se hacen reaccionar con los enlaces múltiples de los compuestos de fórmula IIIa y opcionalmente los compuestos (IIIc), y a continuación algunas o la totalidad de las funciones SiH remanentes se hacen reaccionar con las funciones OH de los compuestos unidos de fórmula IIIa. Con el fin de obtener los radicales mencionados anteriormente en las funciones SiH, puede ser ventajoso usar los compuestos de fórmula IIIa en una deficiencia correspondiente basada en el número de funciones SiH presente, o para terminar la reacción de hidrosililación.

60 Durante la condensación deshidrogenativa, las condiciones de reacción se seleccionan preferentemente de modo que, después del final de la condensación deshidrogenativa, estén aún presentes al menos un 10 %, preferentemente de un 20 a un 75 % y preferentemente de un 30 a un 50 %, de los enlaces Si-H presentes después de la hidrosililación.

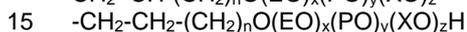
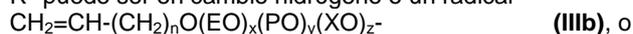
Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, como emulgentes o sistemas emulgentes y/o para la preparación de sistemas emulgentes, en particular como emulgentes y/o sistemas emulgentes para la preparación de emulsiones de agua en aceite. Por lo tanto, la presente invención también proporciona estos sistemas emulgentes.

5 Los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención, en particular para emulsiones cosméticas y farmacéuticas de agua en aceite, comprenden preferentemente los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención.

Además de los polisiloxanos reticulados, el sistema emulgente de acuerdo con la invención también comprende preferentemente polisiloxanos sin reticular de fórmula (IIb),



donde los significados de los índices corresponden a los lados para la fórmula II, con la condición de que  $R^2$  no es V.  $R^2$  puede ser en cambio hidrógeno o un radical



15 donde los significados de los índices y los símbolos corresponden a los indicados para la fórmula III. Preferentemente, los compuestos de fórmula IIb tienen, en promedio, menos de 5, preferentemente menos de 2, átomos de hidrógeno unidos directamente a átomos de silicio por molécula. Los polisiloxanos sin reticular IIb son preferentemente hidrocarburos-polietersiloxanos mixtos.

20 En el sistema emulgente de acuerdo con la invención, la proporción en masa de los polisiloxanos reticulados II con respecto a los polisiloxanos sin reticular IIb es preferentemente de 1:0 a 0,001:0,999, preferentemente de 0,99:0,01 a 0,01:0,99, más preferentemente de 0,8:0,2 a 0,2:0,8, y de forma particularmente preferente de 0,6:0,4 a 0,4:0,6.

25 Cuando los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención consisten exclusivamente en polisiloxanos reticulados y polisiloxanos sin reticular de fórmula IIb y opcionalmente los sistemas de catalizador usados en la preparación, tienen una viscosidad de 800 a 15000 mPas, preferentemente de 900 a 10000 mPas y de forma particularmente preferente de 1000 a 8000 mPas.

30 Los radicales poliéter o elementos constitutivos de fórmulas I o III en los que  $x/(1+y+z)$  es mayor de 1, preferentemente de 2 a 100 y de forma particularmente preferente de 5 a 30, están presentes preferentemente, preferentemente presentes exclusivamente, en los compuestos de fórmulas II y/o IIb de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención.

35 Puede ser ventajoso para las propiedades emulgentes y la sensación en la piel si la fracción de unidades D sin modificar ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{1/2}$ ) en los polietersiloxanos usados es considerablemente mayor que la fracción de unidades D' sin modificar. En los compuestos de fórmulas II y/o IIb, la proporción a/b es por lo tanto preferentemente mayor de 1, preferentemente  $> 1,5$  y de forma particularmente preferente  $> 2$  a  $< 10$ .

40 Puede ser particularmente ventajoso para la sensación en la piel si se usan polietersiloxanos con una proporción de poliéter relativamente baja. Por lo tanto, puede ser ventajoso si, en promedio, están presentes al menos tres radicales poliéter en los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención en los compuestos de fórmulas II y/o IIb, y el número máximo de radicales poliéter  $R^3$  unidos a la molécula es menor o igual que b.

45 El sistema emulgente de acuerdo con la invención tiene preferentemente una polidispersidad de  $> 10$ , preferentemente de 15 a 250, preferentemente de 50 a 250.

50 La polidispersidad D es el cociente entre el promedio en peso  $M_w$  y el promedio en número  $M_n$  de la distribución de peso molecular de los polisiloxanos. La polidispersidad es una medida reconocida de la anchura de una distribución de masa molecular. Los polisiloxanos, en particular los polisiloxanos sin reticular, tienen por lo general una polidispersidad D de menos de 15.

Un método habitual para determinar la distribución de peso molecular es la cromatografía de permeación en gel (GPC).

55 Se usó un método de GPC de acuerdo con la norma DIN 55672-1/ISO 13885-1. Los datos de GPC se obtuvieron en un sistema Agilent 1100 con automuestreador y detector RI y los siguientes parámetros:

- Columnas: SDV 1000/10000 Å y precolumna,
- 60 • Longitud: 65,00 cm,
- Diámetro interno: 0,80 cm,
- Temperatura: 30 °C
- Fase móvil: THF
- Caudal: 1,00 ml/min
- 65 • Concentración de muestra: 10,00 g/l
- Calibración: frente a PS [162-2057000 g/mol].

Para evaluar los cromatogramas, se usó el software de evaluación WinGPC Unity de Polymer Standards Service, Mainz, Alemania.

5 Para los datos presentes, solo se tuvo en consideración la señal del producto en el cromatograma de GPC. Si los polisiloxanos son polietersiloxanos que se han preparado por medio de hidrosililación, estos comprenden habitualmente, como constituyente secundario, una cierta fracción de poliéter y/o hidrocarburos insaturados y/o compuestos orgánicos libres. En el GPC, estos generan señales que en algunos casos se superponen al pico del producto. Por lo tanto, se usó una evaluación convencional de múltiples picos análoga a las evaluaciones de HPLC y solo se tuvo en consideración la señal del producto (de los productos formados por hidrosililación). Si otras señales a masas moleculares relativamente bajas estaban superpuestas con esta señal de producto, se determinó el mínimo entre las señales usando el software de evaluación, se llevó a cabo una reducción de la línea base y solo se evaluó por encima del peso molecular del mínimo del cromatograma con respecto a las masas moleculares relativamente grandes.

15 Un sistema emulgente preferente de acuerdo con la invención, en particular para emulsiones cosméticas y farmacéuticas de agua en aceite, se caracteriza por que tiene un valor de HLB de 4 a 10, preferentemente de 6 a 8, una polidispersidad > 50, preferentemente de 60 a 250 y una proporción en masa de polisiloxanos reticulados, preferentemente polisiloxanos reticulados de fórmula II con respecto a polisiloxanos sin reticular, preferentemente polisiloxanos sin reticular de fórmula IIb de 0,01:0,99 a 0,99:0,01, preferentemente de 0,8:0,2 a 0,2:0,8.

20 Para el uso de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención en aplicaciones cosméticas, es ventajoso si estos son líquidos y bombeables a temperatura ambiente.

25 Por lo tanto, es ventajoso convertir los sistemas emulgentes altamente viscosos de acuerdo con la invención en una forma líquida bombeable por adición de agentes de licuado. Por lo general, los sistemas bombeables de este tipo tienen una viscosidad < 10000 mPas (a una velocidad de cizalladura de  $10 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estos sistemas emulgentes bombeables que contienen licuador son preferentemente de transparentes a translúcidos-opacos.

30 Algunos agentes de licuado adecuados que se pueden usar son habitualmente todos los tipos de emolientes cosméticos. Los emolientes cosméticos que se pueden usar son todos los aceites cosméticos, en particular mono o diésteres de ácidos mono y/o dicarboxílicos lineales y/o ramificados que tienen de 2 a 44 átomos de carbono con alcoholes lineales y/o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono. Del mismo modo, son adecuados los productos de esterificación de alcoholes alifáticos difuncionales que tienen de 2 a 36 átomos de carbono con ácidos carboxílicos alifáticos monofuncionales que tienen de 1 a 22 átomos de carbono. También son adecuados ésteres de cadena larga de aril ácidos tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico de alcoholes lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, o si no benzoato de isoestearilo o benzoato de octildodecilo. Otros monoésteres adecuados como emolientes y componentes de aceites son, por ejemplo, los ésteres de metilo y los ésteres de isopropilo de ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, laurato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo, erucato de metilo, palmitato de isopropilo, miristato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo. Otros monoésteres adecuados son, por ejemplo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo. Algunos ésteres de ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, adipato de di-n-butilo, sebacato de di-n-butilo o adipato de di(2-etilhexilo). Otros ésteres de ácidos grasos que se pueden usar como emolientes son, por ejemplo, benzoato de alquilo  $\text{C}_{12-15}$ , carbonato de dicaprililo, carbonato de dietilhexilo. Del mismo modo, algunos emolientes y componentes de aceite que se pueden usar son triglicéridos de cadena relativamente larga, es decir, ésteres triples de glicerol con tres moléculas de ácido, de las cuales al menos una es de cadena relativamente larga. Aquí se pueden hacer mención, a modo de ejemplo, como emolientes y componentes de aceite, triglicéridos de ácidos grasos; como tales, es posible usar, por ejemplo, aceites naturales, vegetales, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de girasol o aceite de haba de soja y también triglicéridos sintéticos de mezclas de ácido caprílico/cáprico, triglicéridos de ácido oleico de calidad técnica, triglicéridos con ácido isoesteárico, o de mezclas de ácido palmítico/ácido oleico. Además, también se pueden usar hidrocarburos, en particular parafinas e isoparafinas líquidas. Algunos ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar son aceite de parafina, isoheptadecano, polideceno, vaselina, *paraffinum perliquidum*, escualano, ceresina.

55 También se pueden usar alcoholes mono o polihídricos como agentes de licuado. Tales alcoholes son, por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico o polioles. Los polioles que son adecuados aquí pueden tener de 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Algunos ejemplos habituales son: glicerol, alquilenglicoles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol.

60 Por lo tanto, la invención proporciona además sistemas emulgentes líquidos bombeables que comprenden un agente de licuado como componente adicional.

Estos sistemas emulgentes son preferentemente de transparentes a translúcidos-opacos.

65 Los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención se pueden usar como emulgentes de agua en aceite para la preparación de emulsiones cosméticas y farmacéuticas de agua en aceite. Por lo tanto, también se pueden usar

como auxiliares de dispersión para partículas y pigmentos y por lo tanto para la preparación de dispersiones.

5 Algunas partículas y pigmentos adecuados para dispersar son, por ejemplo, óxidos y sales metálicas finamente dispersos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, silicatos (talco), sulfato de bario y estearato de cinc. Las partículas deberían tener aquí un diámetro promedio de menos de 1000 nm, preferentemente menos de 100 nm, por ejemplo, entre 5 y 50 nm y en particular entre 15 y 30 nm. Pueden tener una forma esférica, aunque también es posible usar las partículas que tienen una forma elipsoidal o una forma que se desvía de algún otro modo de la forma esférica. Además, las partículas y los pigmentos pueden ser pigmentos orgánicos micronizados, tales como, por ejemplo, 2,2'-metilbis(6-  
10 (2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol} con un tamaño de partícula < 200 nm. Además, también se pueden dispersar partículas y pigmentos que conducen a efectos sensoriales especiales, tales como, por ejemplo, nailon-12, nitruro de boro, partículas de polímero tales como, por ejemplo, partículas de poliacrilato o polimetacrilato o elastómeros de silicona.

15 Los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención se pueden usar para la preparación de emulsiones o dispersiones de agua en aceite. Por lo tanto, las emulsiones o dispersiones cosméticas o farmacéuticas de agua en aceite correspondientes comprenden al menos uno de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención.

20 Los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con la invención y los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención se pueden usar para la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas. La presente invención proporciona del mismo modo las correspondientes formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas que tienen los organopolisiloxanos reticulados y/o los sistemas emulgentes.

25 Las emulsiones y dispersiones cosméticas y farmacéuticas de acuerdo con la invención comprenden, basándose en la masa total, más porcentaje en masa de componente de aceite que la suma de los porcentajes en masa de emulgente y opcionalmente coemulgente.

30 La invención proporciona además el uso de los sistemas emulgentes de acuerdo con la invención para la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas. Por lo tanto, la invención proporciona del mismo modo la formulación cosmética, dermatológica o farmacéutica que comprende al menos un sistema emulgente de acuerdo con la invención o al menos una emulsión o dispersión de acuerdo con la invención.

35 Las formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas y también las composiciones de cuidado y limpieza pueden comprender, por ejemplo, al menos un componente adicional seleccionado entre el grupo de

emolientes  
emulgentes y tensioactivos,  
espesantes/reguladores de la viscosidad/estabilizantes,  
filtros fotoprotectores de UV,  
40 materiales formados por partículas fotoprotectores de UV,  
antioxidantes,  
hidrotropos,  
polioles,  
sólidos y cargas,  
45 formadores de película,  
aditivos perlescentes,  
ingredientes activos desodorantes y antitranspirantes,  
repelentes de insectos,  
agentes de autobronceado,  
50 conservantes,  
acondicionadores,  
perfumes,  
colorantes,  
ingredientes activos cosméticos,  
55 aditivos de cuidado,  
agentes supergrasos,  
disolventes.

60 Algunas sustancias que se pueden usar como representativas a modo de ejemplo de los grupos individuales se pueden encontrar en el documento de Solicitud de Patente Alemana DE 102008001788.4.

65 Los emolientes que se pueden usar son todos aceites cosméticos, en particular mono o diésteres de ácidos mono y/o dicarboxílicos lineales y/o ramificados que tienen de 2 a 44 átomos de carbono con alcoholes lineales y/o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono. También se pueden usar del mismo modo los productos de esterificación de alcoholes alifáticos difuncionales que tienen de 2 a 36 átomos de carbono con ácidos carboxílicos alifáticos monofuncionales que tienen de 1 a 22 átomos de carbono. También son

adecuados ésteres de aril ácidos de cadena larga, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico de alcoholes lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, o si no benzoato de isoestearilo o benzoato de octildodecilo o, por ejemplo, benzoato de alquilo C<sub>12-15</sub>, o ésteres de ácido benzoico con alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados. Otros monoésteres adecuados como emolientes y componentes de aceite son, por ejemplo, los ésteres de metilo y los ésteres de isopropilo de ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, laurato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo, erucato de metilo, palmitato de isopropilo, miristato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo. Otros monoésteres adecuados son, por ejemplo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isoocilo, palmitato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildodecilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, y también ésteres que se pueden obtener a partir de cortes de calidad técnica de alcoholes alifáticos y mezclas de ácidos carboxílicos alifáticos de calidad técnica, por ejemplo, ésteres de alcoholes grasos insaturados que tienen de 12 a 22 átomos de carbono y ácidos grasos saturados e insaturados que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, que se pueden obtener de grasas animales y vegetales. También son adecuados monoésteres y/o mezclas de ésteres de cera de origen natural que están presentes, por ejemplo, en el aceite de jojoba o en el aceite de esperma. Algunos ésteres de ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, adipato de di-n-butilo, sebacato de di-n-butilo, adipato de di(2-etilhexilo), succinato de di(2-hexildecilo), azelato de diisotridecilo. Algunos ésteres de diol adecuados son, por ejemplo, dioleato de etilenglicol, diisotridecanoato de etilenglicol, di(2-etilhexanoato) de propilenglicol, diisostearato de butanodiol, dicaprilato/caprato de butanodiol y dicaprilato de neopentilglicol. Otros emolientes que se pueden usar son carbonatos, como por ejemplo carbonato de dicaprililo o carbonato de dietilhexilo. Algunos emolientes y componentes de aceite que se pueden usar del mismo modo son triglicéridos de cadena relativamente larga, es decir, ésteres triples de glicerol con tres moléculas de ácido, de las cuales al menos una es de cadena relativamente larga. Se puede hacer mención aquí, a modo de ejemplo, de triglicéridos de ácidos grasos; como tal, es posible usar, por ejemplo, aceites vegetales naturales, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de haba de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de sésamo, aceite de aguacate, aceite de ricino, manteca de cacao, aceite de palma, y también las fracciones líquidas de aceite de coco o de aceite de núcleo de palma, y también aceites animales, tales como, por ejemplo, aceite de hígado de tiburón, aceite de hígado de bacalao, aceite de ballena, sebo de bovino y grasa de manteca. Además, se pueden usar como emolientes y componentes de aceite ceras tales como cera de abeja, cera de palma carnauba, esperma de ballena, lanolina y aceite de garra, las fracciones líquidas del sebo de bovino y también triglicéridos sintéticos de mezclas de ácidos caprílico/cáprico, triglicéridos de ácido oleico de calidad técnica, triglicéridos con ácido isoesteárico, o de mezclas de ácido palmítico/ácido oleico. Además, también se pueden usar hidrocarburos, en particular parafinas e isoparafinas líquidas. Algunos ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar son aceite de parafina, isohexadecano, polideceno, vaselina, *paraffinum perliquidum*, escualano, ceresina. Además, también es posible usar alcoholes grasos lineales o ramificados tales como alcohol oleílico u octildodecanol, y también éteres de alcoholes grasos tales como dicaprilil éter. Algunos aceites de silicona y ceras de silicona adecuados son, por ejemplo, polidimetilsiloxanos, ciclometilsiloxanos, y también polimetilsiloxanos o ciclometilsiloxanos sustituidos con arilo o alquilo o alcoxi. Otros cuerpos de aceite adecuados son, por ejemplo, alcoholes Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales, ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> ramificados con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales, ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> ramificados, en particular 2-etilhexanol o isononanol, ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> ramificados con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol o isononanol, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o trimetriol) y/o alcoholes Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, mezclas líquidas de mono/di/triglicéridos basadas en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, ésteres de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y/o alcoholes Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales, carbonatos Guerbet, dialquil éteres, productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidizados con polioles.

Algunos filtros fotoprotectores que se pueden usar son, por ejemplo, sustancias orgánicas que son capaces de absorber rayos ultravioleta y liberar de nuevo la energía absorbida en forma de radiación de longitud de onda más larga, por ejemplo, calor. Los filtros de UVB pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. Algunos filtros fotoprotectores de UVB solubles en aceite que se pueden mencionar son, por ejemplo: 3-bencilidenalcanfor y derivados del mismo, por ejemplo, 3-(4-metilbenciliden)alcanfor, derivados del ácido 4-aminobenzoico tales como, por ejemplo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo y 4-(dimetilamino)benzoato de amilo, ésteres del ácido cinámico, tales como, por ejemplo, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, 4-metoxicinamato de isopentilo, 2-ciano-3-fenilcinamato de 2-etilhexilo (octocrieno), ésteres del ácido salicílico, tales como, por ejemplo, salicilato de 2-etilhexilo, salicilato de 4-isopropilbencilo, salicilato de homomentilo, derivados de benzofenona, tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, ésteres del ácido benzalmalónico, tales como, por ejemplo, 4-metoxibenzmalonato de di-2-etilhexilo, derivados de triazina, tales como, por ejemplo, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y octiltriaza, propano-1,3-dionas, tales como, por ejemplo, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propano-1,3-diona.

Algunos filtros fotoprotectores de UVB solubles en agua adecuados son:

ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio del mismo, derivados de ácido sulfónico de benzofenona, tales como, por ejemplo, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales,

5 derivados de ácidos sulfónico de 3-bencilidenalcanfor, tales como, por ejemplo, ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil)benzenosulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y las sales del mismo.

Algunos filtros fotoprotectores de UVA habituales adecuados son, en particular, derivados de benzoilmetano, tales como, por ejemplo, 1-(4'-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propano-1,3-diona o 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)propano-1,3-diona. Por supuesto, los filtros de UV-A y UV-B también se pueden usar en mezclas.

10

Además de las sustancias solubles especificadas, también son adecuados para este fin pigmentos insolubles, en concreto óxidos o sales metálicos finamente dispersos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, silicatos (talco), sulfato de bario y estearato de cinc. Aquí, las partículas deberían tener un diámetro medio de menos de 100 nm, por ejemplo entre 5 y 50 nm y en particular entre 15 y 30 nm. Pueden tener una forma esférica, aunque también es posible usar las partículas que tienen una forma elipsoidal o una forma que se desvía de algún otro modo de la forma esférica. Una clase relativamente nueva de filtros fotoprotectores son pigmentos orgánicos micronizados, tales como, por ejemplo, 2,2'-metileno-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol) con un tamaño de partícula < 200 nm, que se obtiene, por ejemplo, en forma de una dispersión acuosa de un 50 % de concentración.

15

20

Se pueden encontrar otros filtros fotoprotectores de UV adecuados en la revisión de P. Finkel en SÖFW-Journal 122, 543 (1996). Además de los dos grupos de filtros fotoprotectores de UV primarios mencionados anteriormente, también es posible usar agentes fotoprotectores secundarios de tipo antioxidante que interrumpen la cadena de reacción fotoquímica que se desencadena cuando la radiación UV penetra en la piel. Algunos antioxidantes que se pueden usar son, por ejemplo, superóxido dismutasa, tocoferoles (vitamina E), dibutilhidroxitolueno y ácido ascórbico (vitamina C).

25

En una realización preferente, las formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas de acuerdo con la invención comprenden como partículas o pigmentos componentes adicionales, preferentemente los seleccionados entre el grupo de dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de circonio, silicatos (talco), y estearato de cinc, nailon-12, nitruro de boro, partículas de poliacrilato o poliacrilato de metilo o elastómeros de silicona.

30

En una realización del mismo modo preferente, las formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas de acuerdo con la invención comprenden como ingredientes activos cosméticos o biogénicos componentes adicionales, preferentemente los seleccionados entre el grupo: fitoesfingosina (y derivados de fitoesfingosina), (y derivados de esfingosina), esfingolípidos, tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, polifenoles, ácido desoxirribonucleico, coenzima Q10, retinol, ácidos AHA, aminoácidos, ácido hialurónico, alfa-hidroxiácidos, flavonas, isoflavonas, estilbenos, catequinas, ácido poliglútamico, creatina (y derivados de creatina), guanidina (y derivados de guanidina), pseudoceramidas, aceites esenciales y ácidos grasos, péptidos, preferentemente péptidos que comprenden de 2 a 10 aminoácidos, oligopéptidos, hidrolizados de proteínas, extractos de plantas, bisabolol, alantoína, pantenol, fitantriol, idebenona, extracto de regaliz, extractos de plantas, glicirricidina e idebenona, escleroglucano, β-glucano, ácido santálbico y complejos de vitaminas.

35

40

45

Algunos ejemplos de extractos de plantas son extracto de castaño de Indias, extracto de camomila, extracto de romero, extracto de grosella negra y roja, extracto de abedul, extracto de escaramujo, extracto de regaliz, extracto de té verde, extracto de aloe, extracto de jengibre, extracto de ginseng, extracto de ginkgo, extracto de pomelo, extracto de caléndula, alcanfor, extracto de curcuma, extracto de tomillo, extracto de mangostán, extracto de amla, extracto de cistus, extracto de *terminalia arjuna*, extracto de avena, extracto de orégano, extracto de frambuesa, extracto de fresa, etc.

50

Los ingredientes activos biogénicos también pueden incluir los denominados lípidos de barrera, algunos ejemplos de los cuales son ceramidas, fitoesfingosina y derivados, esfingosina y derivados, esfinganina y derivados, pseudoceramidas, fosfolípidos, lisofosfolípidos, colesterol y derivados, éster de colesterol, ácidos grasos libres, lanolina y derivados, escualano, escualeno y sustancias relacionadas.

55

En el contexto de la invención, los ingredientes activos biogénicos también pueden incluir antiacné, tales como, por ejemplo, peróxido de bencilo, fitoesfingosina y derivados, hidroxibenzoato de niacinamida, nicotinaldehído, ácido retinol y derivados, ácido salicílico y derivados, ácido citronélico etc., y anticelulíticos, tales como, por ejemplo, compuestos de xantina tales como cafeína, teofilina, teobromina y aminofilina, carnitina, carnosina, saliciloil fitoesfingosina, fitoesfingosinas, ácido santálbico etc., así como agentes anticaspas tales como, por ejemplo, ácido salicílico y derivados, piritiona de cinc, sulfuro de selenio, azufre, ciclopiroxolamina, bifonazol, climbazol, octopirox y actirox etc., así como astringentes, tales como, por ejemplo, alcohol, derivados de aluminio, ácido gálico, salicilato de piridoxina, sales de cinc, tales como, por ejemplo, sulfato, acetato, cloruro, lactato de cinc, clorhidratos de circonio, etc. Del mismo modo, se pueden incluir blanqueantes tales como ácido kójico, arbutina, vitamina C y derivados,

60

65

hidroquinona, aceite turmérico, creatinina, esfingolípidos, oxiresveratrol, niacinamida, etc. en los ingredientes activos biogénicos.

5 Las formulaciones dermatológicas o farmacéuticas de acuerdo con la invención pueden comprender, solas o en combinación con uno o más de los ingredientes activos mencionados anteriormente, ingredientes activos para aplicaciones antitranspirantes o desodorantes, tales como, por ejemplo, antitranspirantes, inhibidores de esterasa, bactericidas o agentes bacteriostáticos, sustancias absorbentes de la transpiración y/o perfumes. Algunos ejemplos de estos ingredientes activos se dan, por ejemplo, en el documento de Patente US 2003053970.

10 Por lo tanto, las formas de aplicación de las emulsiones y dispersiones que comprenden el sistema emulgente de acuerdo con la invención son pulverizaciones, lociones, cremas, pomadas y de ese modo se usan en un intervalo muy amplio de consistencia de acuosa delgada a pesadamente pastosa, y en casos extremos incluso sólida.

15 Por lo tanto, los sistemas emulgentes se pueden usar, por ejemplo, en cremas y lociones para el cuidado para cara, cuerpo y manos, emulsiones protectoras solares, en maquillaje, en aerosoles, *roll-ons*, pulverizaciones de bomba, barras, por ejemplo, en el sector antitranspirante/desodorante, en productos para el cuidado de niños, en productos para el cuidado íntimo, productos para el cuidado de los pies, productos para el cuidado capilar, productos para el cuidado de las uñas, productos para el cuidado dental o productos para el cuidado oral, y también en pomadas dermatológicas.

20 En los ejemplos que se dan a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo sin ninguna intención de limitar la invención, presentándose el alcance de la aplicación de la misma en las reivindicaciones, a las realizaciones dadas en los ejemplos.

25 La conversión (índice de SiH) se determina mediante el método de determinación de SiH volumétrico en gas (descomposición de las funciones SiH con butanolato sódico).

#### **Ejemplos:**

30 Las viscosidades dadas en los ejemplos enumerados a continuación se determinaron en un viscosímetro de caída de bola de acuerdo con la norma DIN 53015.

35 Para determinar las proporciones de peso molecular, se usó el método de GPC que se ha descrito anteriormente. Los datos de GPC se adquirieron en un instrumento Hewlett Packard HP 1100 con un detector HP RI y los parámetros mencionados anteriormente.

Los compuestos con los nombres comerciales que comienzan con ABIL<sup>®</sup>, TEGO<sup>®</sup> y TEGOSOFT<sup>®</sup> mencionados en los ejemplos están todos disponibles en Evonik Goldschmidt GmbH.

40 **Ejemplo 1: preparación de un copolímero de alquilsiloxano-polietersiloxano de acuerdo con el Ejemplo 5 del documento de Patente EP-B-1 520 870**

#### **Ejemplo 1a: hidrosililación**

45 En un matraz de múltiples bocas vuelto inerte con argón y equipado con un agitador de vidrio de precisión, embudo de goteo y condensador de reflujo, se mezclaron 1675 g de un siloxano que portaba grupos SiH colgantes y de una composición promedio MD75(DH)25M (contenido de SiH: 3,6 mol/kg) a 21 °C con 5,025 ml de la solución de catalizador que se describe en el documento de Patente EP-B-1 520 870 (12 wppm de Pt).

50 En el curso de 40 minutos, se añadieron gota a gota 586,7 g de 1-hexadeceno de modo que el calor de la reacción aumentó la temperatura inicial a 66 °C. En el curso de 30 minutos, se añadieron a continuación rápidamente gota a gota 993,6 g de un poliéter de una composición promedio CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>8</sub>-H (índice de yodo: 62 g de yodo/100 g), durante lo cual la temperatura reacción se mantuvo en un máximo de 56 °C. Cuando se completó la adición, se añadió una cantidad adicional de 304,8 g de 1-hexadeceno en el curso de 20 minutos. A diferencia del  
55 Ejemplo 5 del documento de Patente EP-B-1 520 870, la mezcla se enfrió inmediatamente a 20 °C después de la adición dosificada. Mediante el enfriamiento directo inmediatamente después de la adición dosificada, la conversión fue de un 92,7 % (índice de SiH: 0,12). La viscosidad fue 1165 mPas y el promedio de Mw/Mn fue 10,2 (Tabla 1).

#### **Ejemplo 1b: procesamiento de HV (procesamiento de alta viscosidad)**

60 El producto de la reacción anterior (1,8 kg) se calentó a 110 °C, se mezcló con 125 ppm de tris(pentafluorofenil)borano (disuelto en solución de alil poliéter) y se agitó durante 1 h. El producto de reacción resultante se diluyó a continuación (1:1) con el material de partida (producto de la reacción anterior) y se enfrió. Después de la adición de  
65 50 ppm de triisopropanolamina, la mezcla se agitó durante un periodo adicional de 30 min y a continuación se retiró por extracción el producto de alta viscosidad. La viscosidad fue 3636 mPas y la proporción de Mw/Mn fue 64,18 (Tabla 2).

**Ejemplos 2-14: preparación de copolímeros de siloxano-polietersiloxano sustituidos con hidrocarburo****Ejemplos 2a-14a: hidrosililación:**

5 La hidrosililación se llevó a cabo de acuerdo con el Ejemplo 1a. A diferencia del Ejemplo 1a, se usaron los compuestos enumerados en la Tabla 1. Además, después de la hidrosililación, se llevó a cabo una desodorización (hidratación) como se describe en el documento de Patente DE 10 2007 012 241.

10 Para esto, a una temperatura < 90 °C, se añadieron 2,2 g de paladio sobre carbono, 1,6 g de Tonsil® (Süd-Chemie AG) y 22 g de agua a 3,5 kg de un copolímero de alquilsiloxano-polietersiloxano de acuerdo con los Ejemplos 2 - 14. La mezcla se calentó a continuación a 120 °C y se introdujeron aproximadamente 6 l de hidrógeno por hora a través de un tubo sumergido, durante lo cual la presión de operación fue la presión atmosférica. En total, se hizo pasar hidrógeno a través de la mezcla con agitación vigorosa durante 3 horas. A continuación se introdujo nitrógeno (6 l/h) a través de un tubo sumergido durante 15 minutos. A continuación se retiraron de la mezcla de reacción todos los constituyentes volátiles a 5 mbar y 140 °C durante 1 hora con la introducción de nitrógeno (aproximadamente 2 l/h).

15 Después de la desodorización, se añadió un 2 % en peso de isoestearato de triglicerol-4 al producto resultante. Después de enfriar la muestra, se añadió un 0,2 % en peso de ayudante de filtración (Harborlite 900 de Lehmann y Voss) y la muestra se filtró a continuación sobre placas de filtro de lecho profundo (HS1600 de Seitz-Schenk). El filtrado se hizo pasar a continuación al procesamiento de HV (procesamiento de alta viscosidad). La viscosidad y la proporción de Mw/Mn de los productos desodorizados se pueden encontrar en la Tabla 1.

**Ejemplos 2b-14b: procesamiento de HV (procesamiento de alta viscosidad)**

25 En cada caso, se calentaron 1,8 kg de los productos de los Ejemplos 2-14 a 110 °C, se mezclaron con el compuesto/compuestos indicados en la Tabla 2 como catalizadores (disueltos en solución de alil poliéter) y en la cantidad dada en la Tabla 2 (basada en el material presente a condensar), y la mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante el tiempo de reacción dado en la Tabla 2. El producto de reacción resultante se diluyó a continuación con el material de partida (productos de los respectivos Ejemplos 2a -14a) (proporción en masa de 1:1) y se enfrió.

30 Después de añadir 50 ppm de triisopropanolamina, la mezcla se agitó durante un periodo adicional de 30 min, y el producto de alta viscosidad se retiró por extracción.

Los siloxanos modificados transparentes de alta viscosidad preparados de este modo se caracterizaron por medio de la viscosidad y la proporción Mw/Mn. Los resultados se pueden encontrar en la Tabla 2.

35

Tabla 1: cantidades de uso y resultados para los Ejemplos 1a a 14a

Ej.	Siloxanos	AK	U	Olefina	Poliéter	EK	V	M
1a	MD75 (DH) 25M	3,6	92,7	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	0,12	1165	10,2
2a	MD75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,16	1051	10,58
3a	MD75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,06	1051	10,58
4a	MD75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,06	1098	10,84
5a	MD 75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,12	1096	10,77
6a	MD75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,1	1042	10,64
7a	MD75 (DH) 25M	3,6	~94	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)	~0,1	1105	10,9
8a	MD75 (DH) 25M	3,6	94,2	1-Dodeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de	0,12	1157	8,12

Ej.	Siloxanos	AK	U	Olefina	Poliéter	EK	V	M
					yodo: 62)			
9a	MD75 (DH) 25M	3,6	92,1	$\alpha$ -Olefina C20-24	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)		Sólido a TA	11,77
10a	MD75 (DH) 25M	3,6	93,0	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>9,5</sub> -(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> -H (Índice de yodo: 42)		1608	9,20
11a	MD75 (DH) 25M	3,6	95,6	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>13</sub> -(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>3,5</sub> -H (Índice de yodo: 30)		4141	10,59
12a	MD75 (DH) 25M	3,6	85,2	$\alpha$ -Metil-estireno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 62)		1622	10,82
13a	MHD123(DH) 25MH	2,5	92,0	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 63)		1784	15,80
14a	MHD55 (DH) 8MH	2,1	93,3	1-Hexadeceno	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> -H (Índice de yodo: 63)		323	5,73

AK: concentración de Si-H antes del inicio de la reacción (moles/kg)  
 EK: concentración de Si-H después del final de la reacción (moles/kg)  
 U: conversión de Si-H (% en moles)  
 M: proporción Mw/Mn  
 V: Viscosidad (mPas)  
 $\alpha$ -Olefina C20-24: producto de Chevron Phillips

Tabla 2: resultados para los ejemplos 1b a 14b

Ej.	Catalizador	KK	RZ	V	M
1b	Trispentafluorotrifetilborano	125	1	3636	64,18
2b	Trispentafluorotrifetilborano	125	2	3658	60,98
3b	Trispentafluorotrifetilborano	200	10	6066	118,77
4b	Trispentafluorotrifetilborano	125	1	3683	65,25
5b	Sc(OTf) <sub>3</sub> x hidrato Trispentafluorotrifetilborano	287 125	12	1908	23,54
6b	Sc(OTf) <sub>3</sub> x hidrato	281	6	1580	20,54
7b	Tetra n-propoxitanato Tetraetoxisilano	300 2200	8	1493	15,18
8b	Trispentafluorotrifetilborano	200	6	2681	23,96
9b	Trispentafluorotrifetilborano	200	7	Sólido a TA	25,87
10b	Trispentafluorotrifetilborano	325	10	1885	12,54
11b	Trispentafluorotrifetilborano	325	11	5650	18,08
12b	Trispentafluorotrifetilborano	325	7	2594	17,98
13b	Trispentafluorotrifetilborano	200	4	2843	26,91
14b	Trispentafluorotrifetilborano	325	15	630	15,71

KK: concentración de catalizador (wppm)

M: proporción Mw/Mn

RZ: tiempo de reacción (h)

V: viscosidad (mPas)

**Ejemplo 15: experimentos de estabilidad a largo plazo de la emulsión de siloxano altamente cíclico**

Como base, las emulsiones el sistema se prepararon de acuerdo con la formulación de la Tabla 3. Los emulgentes de la invención se compararon con los emulgentes del estado de la técnica disponibles en el mercado Cetil PEG/PPG 10/1 Dimeticona (ABIL<sup>®</sup> EM 90, Evonik Goldschmidt GmbH) y Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona (Adyuvante de Formulación Dow Corning 5200).

Tabla 3: composición de las formulaciones del ejemplo 15

INGREDIENTES	% p/p
Emulgente	2,5
Ciclopentasiloxano	20,00
Triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT <sup>®</sup> CT)	5,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OP)	5,00
Dióxido de titanio; trimetoxicaprililsilano (TEGO Sun T 805)	6,40
Óxido de hierro de US Cosmetics Corp.	1,90
Talco J-68-SAT (talco tratado con silicona)	1,60
Agua	54,50
NaCl	0,80
Propilenglicol	2,00
Propilenglicol; diazolidinil urea; metilparabeno; propilparabeno (Germaben II)	0,30

La preparación de las emulsiones se llevó a cabo de la siguiente manera: una parte de la fase de aceite se mezcló usando emulgente, triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT<sup>®</sup> CT de Evonik Goldschmidt GmbH), palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT<sup>®</sup> OP de Evonik Goldschmidt GmbH), y dióxido de titanio; trimetoxicaprililsilano (TEGO<sup>®</sup> Sun T 805 de Evonik Goldschmidt GmbH). Esta mezcla se hizo pasar a continuación tres veces a través de un molino de 3 cilindros. El tamaño de partícula final se midió usando un calibre Hegman y se determinó que era aproximadamente 7 micrómetros.

Los componentes restantes de la fase de aceite (ciclopentasiloxano, talco y óxidos de hierro) se añadieron a la mezcla molida previamente. Una vez se completaron estas adiciones, se dejó que la mezcla se mezclara hasta homogeneidad.

La fase acuosa (agua, cloruro de sodio, propilenglicol y propilenglicol; diazolidinil urea; metilparabeno; propilparabeno) se dispensó a una velocidad controlada (~ 1 hora) usando un embudo de separación. Se usó agitación exhaustiva, pero no demasiado intensa, para asegurar la incorporación completa en la fase de aceite. La homogeneización se llevó a cabo durante 5 minutos a una velocidad de ~1500 rpm usando una mezcladora de cabecera Caframo.

Las emulsiones se almacenaron a temperatura ambiente (25 °C), 40 °C, 45 °C y 50 °C y se monitorizaron las condiciones a intervalos semanales. Las emulsiones en las que la separación de fase o la separación de la mezcla fue evidente se indicaron con -, y las emulsiones sin fallos se indicaron con +. Los emulgentes con el sistema emulgente de acuerdo con la invención se refirieron al ejemplo número 1b de la Tabla 2 como E, aquellos con ABIL<sup>®</sup> EM 90 como A y aquellos con el Adyuvante de Formulación Dow Corning DC 5200 como D. los resultados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: resultados del ejemplo 15

Emulgente	Temp.	1 Semana	2 Semanas	3 Semanas	5 Semanas	2 Meses	3 Meses	6 Meses
A	TA	+	+	-	-	-	-	-
A	40	+	-	-	-	-	-	-
A	45	+	-	-	-	-	-	NA
A	50	-	-	-	-	NA	NA	NA
E	TA	+	+	+	+	+	+	+
E	40	+	+	+	+	+	+	+

Emulgente	Temp.	1 Semana	2 Semanas	3 Semanas	5 Semanas	2 Meses	3 Meses	6 Meses
E	45	+	+	+	+	+	+	NA
E	50	+	+	+	+	NA	NA	NA
D	TA	+	+	+	-	-	-	-
D	40	-	-	-	-	-	-	-
D	45	-	-	-	-	-	-	NA
D	50	-	-	-	-	NA	NA	NA

(+) = estable

(-) = inestable

NA = no aplicable

- 5 Como se puede observar claramente a partir de la Tabla 4, el sistema emulgente de acuerdo con la invención presenta claras ventajas con respecto a la estabilidad a largo plazo en comparación con los sistemas emulgentes convencionales.

**Ejemplo 16: experimentos de estabilidad a alta temperatura**

- 10 La utilización de la estructura emulgente de silicona 1b de la Tabla 2 se sometió a ensayo a 70 °C y resultó estable durante 2+ meses:

Tabla 5: composición de la formulación del ejemplo 16

INGREDIENTES	% p/p	% p/p
Emulgente ej. 1b (Tabla 2) de la invención	2,00	
Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona (Dow Corning DC 5200)		2,00
Aceite mineral	6,00	6,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT® OP)	6,00	6,00
Triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT® CT)	6,00	6,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,80	0,80
Cera de abeja	1,20	1,20
Agua	76,70	76,70
Cloruro sódico	1,00	1,00
Propilenglicol; diazolidinil urea; metilparabeno; propilparabeno (Germaben II)	0,30	0,30
<b>Resultados</b>	estable	No estable

- 15 La presente invención mostró una estabilidad inesperada a temperaturas elevadas frente a Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona. La presente invención se sometió a ensayo durante 2 meses y no mostró ningún signo de fallo de la emulsión mientras que el sistema con el emulgente del estado de la técnica no fue estable y se separó en 24 horas.

**20 Ejemplo 17: emulsión de ruptura rápida**

Tabla 6: composición de la formulación del ejemplo 17

INGREDIENTES	% p/p	% p/p	% p/p
Emulgente ej. 1b (Tabla 2)	0,80		
Emulgente ej. Cetil PEG/PPG 10/1 Dimeticona (ABIL® EM 90)		0,80	
Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona (Dow Corning DC 5200)			0,80
Cetil Dimeticona (ABIL® Wax 9801)	1,60	1,60	1,60
Carbonato de dietilhexilo (TEGOSOFT® DEC)	2,00	2,00	2,00
Dimeticona (ABIL® 350)	1,00	1,00	1,00
Ciclopentasiloxano	4,00	4,00	4,00

INGREDIENTES	% p/p	% p/p	% p/p
Agua	84,30	84,30	84,30
Propilenglicol	5,00	5,00	5,00
Cloruro sódico	1,00	1,00	1,00
Propilenglicol; diazolidinil urea; metilparabeno; propilparabeno (Germaben II)	0,30	0,30	0,30
	Estable	No Estable	No Estable

La presente invención fue capaz de bombearse neumáticamente sin inestabilidad de la emulsión. Los sistemas emulsionados del estado de la técnica con ABIL EM 90 o Adyuvante de Formulación Dow Corning DC 5200 mostraron una separación extrema tras ser bombeados.

5

#### Ejemplo 18: propiedades inhibitoras de cristalización en W/O de loción protectora solar

Tabla 7: composición de la formulación del ejemplo 18

INGREDIENTES	% p/p	% p/p	% p/p
Emulgente ej. 1b (Tabla 2)	1,50		
Emulgente ej. (Tabla 1) Cetil PEG/PPG 10/1 Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> EM 90)		1,50	
Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona del estado de la técnica			1,50
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9801)	0,50	0,50	0,50
Benzoato de alquilo C12-15 (TEGOSOFT <sup>®</sup> TN 2)	2,00	2,00	2,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OP)	2,00	2,00	2,00
Carbonato de dietilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> DEC)	2,00	2,00	2,00
Octocrileno	10,00	10,00	10,00
Homosalato	15,00	15,00	15,00
Oxibenzona	3,00	3,00	3,00
Avobenzona	3,00	3,00	3,00
Cera microcristalina	0,20	0,20	0,20
Cera de abeja	0,15	0,15	0,15
Agua	59,85	59,85	59,85
Cloruro sódico	0,80	0,80	0,80
Propilenglicol; diazolidinil urea; metilparabeno; propilparabeno (Germaben II)	c.s.	c.s.	c.s.
Formación de cristales después de 1 mes, 25 °C	no	sí	sí

- 10 El emulgente de la invención fue claramente capaz de inhibir la formación de cristales. Esto se observó al microscopio con una ampliación de 40x y 100x en 1 mes.

#### Ejemplo 19: formulación crítica con etanol

15 Tabla 8: composición de la formulación del ejemplo 19

INGREDIENTES	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p
Emulgente ej. 1b (Tabla 2)	1,20			
Emulgente ej. Cetil PEG/PPG 10/1 Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> EM 90)		1,20		
Lauril PEG/PPG-18/18 Meticona			1,20	
Crospolímero de Dimeticona/Vinil Dimeticona (y) Ciclotetrasiloxano				1,20
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OP)	11,90	11,90	11,90	11,90
Triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT <sup>®</sup> CT)	11,90	11,90	11,90	11,90

INGREDIENTES	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p
Cloruro sódico	0,80	0,80	0,80	0,80
Glicerina	3,00	3,00	3,00	3,00
Agua	65,20	65,20	65,20	65,20
Fenoxietanol; metilparabeno; propilparabeno; etilparabeno Phenonip <sup>®</sup> XB)	1,00	1,00	1,00	1,00
Etanol	5,00	5,00	5,00	5,00

El emulgente de la invención formó gotitas de agua que fueron más compactas e incluso en tamaño que las de ABIL EM 90 y Adyuvante de Formulación Dow Corning DC 5200 del estado de la técnica. La mezcla de crosopolímero de dimeticona/vinilidimeticona y ciclotetrasiloxano (Shin Etsu KSG-17) no fue capaz de formar una emulsión.

5

#### Ejemplo 20-35: algunas formulaciones para diferentes aplicaciones

Los siguientes ejemplos muestran capacidades adicionales del emulgente de la invención sin comparación:

10 Tabla 9: resumen de las formulaciones y el correspondiente número de ejemplo

Loción de uso diario de sensación pulverulenta con protección UV	Ejemplo 20
Loción corporal con aceites de baja polaridad	Ejemplo 21
En combinación con aceites de alta polaridad	Ejemplo 22
LOCIÓN ABLANDADORA DE LA PIEL (W/O sin emulsión -proceso frío)	Ejemplo 23
MAQUILLAJE FINO W/O	Ejemplo 24
MÁSCARA DE AGUA EN ACEITE	Ejemplo 25
Crema de barrera	Ejemplo 26
LOCIÓN PARA DESPUÉS DEL AFEITADO W/O (proceso frío)	Ejemplo 27
LOCIÓN DE DIHIDROXIACETONA	Ejemplo 28
Gel transparente de AHA	Ejemplo 29
Gel transparente de BHA	Ejemplo 30
Gel transparente protector solar	Ejemplo 31
LOCIONES CON ALCOHOL W/O	Ejemplo 32
CREMA PARA PAÑALES (emulsión W/O)	Ejemplo 33
BARRA DE LABIOS BRILLANTE	Ejemplo 34
Protector solar con filtros orgánicos e inorgánicos	Ejemplo 35

#### Ejemplo 20: formulación con ingredientes catiónicos para una sensación en la piel pulverulenta

Tabla 10: composición de la formulación del ejemplo 20

INGREDIENTES	% p/p
Emulgente 6b	1,50
Alcohol cetearílico; cloruro de palmitamidopropiltrimonio (Tego <sup>®</sup> Care CE 40)	1,00
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9801)	1,50
Heptanoato de estearilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> SH)	2,00
Carbonato de dietilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> DEC)	5,00
Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> 350)	1,00
Benzoato de alquilo C12-15 (TEGOSOFT <sup>®</sup> TN2)	3,00
Metoxicinamato de etilhexilo	7,50
Cera microcristalina	1,20

INGREDIENTES	% p/p
Aceite de ricino hidrogenado	0,80
Agua	c.s.
Conservante	c.s.
Propilenglicol	2,00
Cloruro sódico	0,80
	100,00

**Ejemplo 21: formulación con aceites de baja polaridad**

Tabla 11: composición de la formulación del ejemplo 21

Ingredientes	% p/p
Emulgente 13b	2,00
Ciclopentasiloxano	5,00
Aceite mineral	5,00
Triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT <sup>®</sup> CT)	5,00
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OS)	5,00
Miristato de isopropilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> M)	5,00
Agua	72,20
Cloruro sódico	0,80
Conservante	c.s.
	100,00

5

**Ejemplo 22: formulación con aceites de baja polaridad**

Tabla 12: composición de la formulación del ejemplo 22

Ingredientes	% p/p
Emulgente 1b	2,00
Ciclopentasiloxano	5,00
Aceite mineral	5,00
Triglicérido caprílico/cáprico (TEGOSOFT <sup>®</sup> CT)	5,00
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OS)	5,00
Miristato de isopropilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> M)	5,00
Agua	72,20
Cloruro sódico	0,80
Conservante	c.s.
	100,00

10

**Ejemplo 23: formulación procesable en frío**

Tabla 13: composición de la formulación del ejemplo 23

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 1b	1,50
Aceite mineral	8,50

Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT® OS)	6,00
Etilhexanoato de cetearilo (TEGOSOFT® Liquid)	7,00
Cetil Dimeticona (ABIL® Wax 9814)	1,00
FASE B	
Agua	75,00
Cloruro de diestearildimonio	1,00
Conservantes	c.s.
FASE C	
Fragancia	c.s.
	100,00

#### Ejemplo 24: formulación para aplicación cosmética de color

Tabla 14: composición de la formulación del ejemplo 24

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 9b	1,50
Cetil Dimeticona (ABIL® Wax 9840)	2,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT® OP)	3,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,40
Cera de abeja	0,80
Oleato de decilo (TEGOSOFT® DO)	1,50
Dimeticona 350 cst	0,25
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT® OS)	3,00
FASE B	
Ciclopentasiloxano	15,75
FASE C	
Óxidos de hierro; rojo, amarillo, negro, pardo	0,30
Dióxido de titanio; trimetoxi-caprililsilano (TEGO® Sun T805G)	2,10
FASE D	
Agua	66,90
Cloruro sódico	0,50
Propilenglicol	2,00
	100,00

5

La formulación de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento:

1. Combinar los ingredientes de la fase A y calentar a 80 °C.
2. Enfriar a 70 °C. Añadir la fase B.
3. Añadió los ingredientes de la fase C. Mezclar con alta cizalladura.
4. Combinar la fase D y calentar a 70 °C. Añadir la fase D a la fase ABC.
5. Homogeneizar durante un corto período de tiempo y transferir a una mezcladora de cabecera.
6. Enfriar mientras se mezcla a < 30 °C y homogeneizar.

10

**Ejemplo 25: formulación de máscara cosmética de color**

Tabla 15: composición de la formulación del ejemplo 25

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 3b	1,50
Petrolato	4,00
Destilado de petróleo	10,00
Cera de abeja	2,50
Aceite de ricino hidrogenado	2,50
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT® OP)	5,00
FASE B	
Ciclopentasiloxano	6,50
FASE C	
Propilenglicol	2,00
Agua	59,70
Cloruro sódico	0,80
Conservantes	c.s.
FASE D	
Óxidos de hierro	5,50
Fragancia	c.s.
	100,00

5 **Ejemplo 26: formulación de crema de barrera**

Tabla 16: composición de la formulación del ejemplo 26

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 13b	1,50
Petrolato	4,50
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT® OS)	5,00
Cetil Dimeticona (ABIL® Wax 9840)	1,50
Dimeticona	3,00
Aceite mineral	4,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,80
Cera de abeja	1,20
FASE B	
Agua	77,60
Cloruro sódico	0,60
Propilenglicol (y) diazolidinil urea (y) metilparabeno (y) propilparabeno	0,30
	100,00

**Ejemplo 27: loción para después del afeitado**

Tabla 17: composición de la formulación del ejemplo 27

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 1b	1,50
Ciclopentasiloxano	20,00
Acetato de tocoferol	0,50
Fragancia	c.s.
FASE B	
Agua	75,40
Cloruro sódico	0,50
Ácido láctico	0,10
Pantenol (50 % ig) Lactato sódico; PCA de sodio; glicina; fructosa; urea; niacinamida; inositol;	1,00
Benzoato sódico; ácido láctico	1,00
Conservantes	c.s.
	100,0

**Ejemplo 28: formulación de autobronceado**

5 Tabla 18: composición de la formulación del ejemplo 28

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 1b	1,50
Estearato de etilhexilo	4,00
Isohexadecano	7,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,40
Cera de abeja	0,40
FASE B	
Ciclopentasiloxano	6,00
FASE C	
Agua	72,90
Propilenglicol	2,00
Cloruro sódico	0,80
Dihidroxiacetona	5,00
Conservantes	c.s.
Color	c.s.
FASE D	
Fragancia	c.s.
	100,0

**Ejemplo 29: formulación de gel**

Tabla 19: composición de la formulación del ejemplo 29

INGREDIENTES	% p/p
Bis-Peg/PPG-14/14 Dimeticona (y) Ciclopentasiloxano (ABIL <sup>®</sup> EM 97)	3,00
Emulgente 13b	1,00
Ciclopentasiloxano (y) Dimeticonol (ABIL <sup>®</sup> OSW5)	1,00
Miristato de isopropilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> M)	3,00
Ciclopentasiloxano	14,00
Fenil Trimeticona	1,00
Bis-PEG/PPG-20/20 Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> B8832)	0,25
Fragancia	c.s.
Agua desionizada	20,25
Sulfato de magnesio	0,80
Propilenglicol	50,10
Ácido láctico (85 %)	1,00
Laurato de PEG-30 glicerilo	0,30
SD Alcohol 40	4,30
Conservante	c.s.
Hidróxido sódico (solución acuosa al 10 %) para ajustar el pH a 4,0-4,5	c.s.
	100,00

**Ejemplo 30: formulación de gel**

Tabla 20: composición de la formulación del ejemplo 30

INGREDIENTES	% p/p
Bis-PEG/PPG-14/14 Dimeticona (y) Ciclopentasiloxano (ABIL <sup>®</sup> EM 97)	3,00
Emulgente 3b	1,00
Ciclopentasiloxano (y) Dimeticonol (ABIL <sup>®</sup> OSW5)	1,00
Bis-PEG/PPG-20/20 Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> B 8832)	0,50
Miristato de isopropilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> M)	3,00
Ciclopentasiloxano	14,00
Fenil Trimeticona	1,00
Fragancia	c.s.
Agua desionizada	19,00
Sulfato de magnesio	1,20
Propilenglicol	51,00
Ácido salicílico USP	1,00
Laurato de PEG-30 glicerilo	0,30
Conservante	c.s.
SD Alcohol 40	4,00
Hidróxido sódico (solución acuosa al 10 %) para ajustar el pH a 3,5-4,0	c.s.
	100,00

5

**Ejemplo 31: formulación de gel**

Tabla 21: composición de la formulación del ejemplo 31

INGREDIENTES	% p/p
<b>FASE A</b>	
Bis - PEG/PPG - 14/14 Dimeticona (y) Ciclopentasiloxano (ABIL <sup>®</sup> EM 97)	2,00
Emulgente 1b	1,50
Ciclopentasiloxano	13,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OP)	1,50
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9801)	1,00
Metoxicinamato de etilhexilo	3,00
Salicilato de etilhexilo	3,00
Fragancia	c.s.
<b>FASE B</b>	
Agua desionizada	18,00
Propilenglicol	27,50
Sulfato de magnesio	2,50
Glicerina USP	26,00
SD Alcohol 40	1,00
Conservante	c.s.
	100,00

**Ejemplo 32: loción con alcohol**

5 Tabla 22: composición de la formulación del ejemplo 32

INGREDIENTES	% p/p
<b>FASE A</b>	
Emulgente 1b	1,50
Aceite mineral	16,00
Estearato de etilhexilo	1,50
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9801)	1,50
Aceite de ricino hidrogenado	0,50
Cera sintética	0,50
<b>FASE B</b>	
Ciclopentasiloxano	5,50
<b>FASE C</b>	
Agua	62,30
Cloruro sódico	0,50
Carbómero 940 (1,5 % - neutralizado con NaOH)	0,20
SD Alcohol 40A	10,00
<b>FASE D</b>	
Fragancia, Conservantes	c.s.
	100,00

**Ejemplo 33: crema de barrera para protección de la piel**

Tabla 23: composición de la formulación del ejemplo 33

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 13b	1,50
Petrolato	4,50
Dimeticona (500 cs)	3,50
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9840)	1,50
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OS)	5,50
Aceite mineral	4,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,80
Cera sintética	1,20
FASE B	
Agua	76,90
Cloruro sódico	0,60
Conservantes	c.s.
FASE C	
Fragancia	c.s.
	100,00

**5 Ejemplo 34: cosméticos con color: formulación de lápiz de labios**

Tabla 24: composición de la formulación del ejemplo 34

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Carnauba	3,00
Cera de Candelilla	8,00
Ozokerita	1,60
Cela microcristalina	2,00
Palmitato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OP)	7,00
Etilhexanoato de cetilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> CO)	5,00
Aceite de lanolina	15,00
Aceite de ricino USP	22,50
Emulgente 1b	0,75
Estearoxi Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 2434)	0,75
FASE B	
Aceite de ricino USP	15,00
Óxidos de hierro	1,40
Laca D & C rojo N° 6 Ba	1,75
Laca D & C rojo N° 7 Ca	1,25
FASE C	
Oxicloruro de bismuto	15,00

INGREDIENTES	% p/p
Antioxidantes	c.s.
	100,00

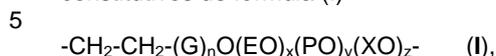
**Ejemplo 35: formulación de protección solar**

Tabla 25: composición de la formulación del ejemplo 35

INGREDIENTES	% p/p
FASE A	
Emulgente 1b	2,00
Estearato de etilhexilo (TEGOSOFT <sup>®</sup> OS)	12,00
Ciclopentasiloxano	8,00
Cetil Dimeticona (ABIL <sup>®</sup> Wax 9801)	3,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,50
Cela microcristalina	1,00
Aceite mineral	2,00
FASE B	
Dióxido de titanio; trimetoxi-caprililsilano (TEGO <sup>®</sup> Sun T805G))	8,00
FASE C	
Agua	63,00
Cloruro sódico	0,50
FASE D	
Fragancia, Conservantes	c.s.
	100,00

## REIVINDICACIONES

1. Organopolisiloxano reticulado, caracterizado por que tiene unidades de organopolisiloxano unidas a elementos constitutivos de fórmula (I)



donde

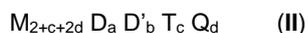
10 G = radical orgánico divalente,  
EO = (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)  
PO = (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)  
XO = (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R<sup>5</sup>O)

15 n = 1 a 16,  
x = 2 a 50,  
y = 0 a 50,  
z = 0 a 10,

R<sup>5</sup> = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende: radicales alquilo que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, que están opcionalmente interrumpidos por funciones éter, radicales alquilo que tienen 7 - 18 átomos de carbono y radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono,

20 donde los elementos constitutivos de fórmula (I) están unidos directamente a un átomo de Si en ambos puntos de unión.

25 2. Organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las unidades de organopolisiloxano son unidades idénticas o diferentes de fórmula (II)



donde

30 M = (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>SiO<sub>1/2</sub>)

D = (R<sup>2</sup>SiO<sub>2/2</sub>)

D' = (R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>SiO<sub>2/2</sub>)

T = (R<sup>2</sup>SiO<sub>3/2</sub>)

35 Q = (SiO<sub>4/2</sub>)

a = 30 a 800,

b = 1 a 40,

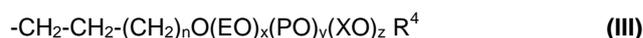
c = 0 a 2,

40 d = 0 a 2,

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup>,

R<sup>2</sup> = independientemente entre sí, V o H o radicales hidrocarburo opcionalmente aromático idénticos o diferentes lineales o ramificados, que tienen de 1 a 32 átomos de carbono, que portan opcionalmente funciones OH o éster,

45 R<sup>3</sup> = independientemente entre sí, radicales poliéter idénticos o diferentes de fórmula general (III)



50 donde

EO = (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-)

PO = (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-)

XO = (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R<sup>5</sup>O)

55 n = 1 a 16,

x = 2 a 50,

y = 0 a 50,

z = 0 a 10,

60 R<sup>4</sup> = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende H, radicales alquilo que tienen de 1 a 16 átomos de carbono, o radicales carboxilato y

R<sup>5</sup> = independientemente entre sí, radicales idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende: radicales alquilo que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, que están opcionalmente interrumpidos por funciones éter, radicales alquilo que tienen 7 - 18 átomos de carbono, radicales arilo que tienen de 6 a 16 átomos de carbono, y

65 V = un enlace al elemento constitutivo de fórmula I,

donde está presente al menos un V por unidad de organopolisiloxano (II) .

3. Organopolisiloxano reticulado de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que, en promedio, al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiOC por unidad de organopolisiloxano de fórmula (II).

4. Organopolisiloxano reticulado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por que, en promedio, al menos un elemento constitutivo (I) está unido a través de un enlace SiC por unidad de organopolisiloxano de fórmula (II).

5. Organopolisiloxano reticulado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que tiene un valor de HLB de 6 a 8.

6. Preparación de un organopolisiloxano reticulado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se hacen reaccionar organopolisiloxanos idénticos o diferentes de fórmula (IIa)



donde los índices y las abreviaturas tienen los significados dados para la fórmula (II), con la condición de que R<sup>2</sup> es al menos parcialmente un hidrógeno en lugar de V, en una reacción de hidrosililación con un compuesto que tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un enlace múltiple, y opcionalmente compuestos que tienen al menos un enlace múltiple y ningún grupo OH, donde las condiciones de reacción se seleccionan de modo que, después de la hidrosililación, están presentes además algunos de los enlaces Si-H en el producto de reacción, y se lleva a cabo una condensación deshidrogenativa con el producto de reacción resultante.

7. Uso de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o preparados de acuerdo con la reivindicación 6 como emulgentes, en particular emulgentes de agua en aceite.

8. Sistema emulgente para emulsiones cosméticas y farmacéuticas de agua en aceite que comprende los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 o preparados de acuerdo con la reivindicación 6.

9. Sistema emulgente de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que, además de polisiloxanos reticulados, también tiene polisiloxanos sin reticular de fórmula IIb



donde los significados corresponden a los dados para la fórmula II, con la condición de que R<sup>2</sup> no es V.

10. Sistema emulgente de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que tiene una polidispersidad > 50, siendo la polidispersidad D el cociente entre el promedio en peso Mw y el promedio en número Mn de la distribución de peso molecular de los polisiloxanos determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma DIN 55672-1/ISO 13885-1 como se usa en la presente descripción.

11. Sistema emulgente de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que la proporción en masa de los polisiloxanos reticulados II con respecto a los polisiloxanos sin reticular IIb es de 0,8:0,2 a 0,2:0,8 y/o en los compuestos de fórmulas II y/o IIb están presentes radicales poliéter o elementos constitutivos de fórmulas I o III en los que x/(1+y+z) es en cada caso > 1 y/o en los compuestos de fórmulas II y/o IIb, la proporción a/b es > 2 y/o en los compuestos de fórmulas II y/o IIb, en promedio, están presentes al menos tres radicales poliéter y el número máximo de radicales poliéter R<sup>3</sup> unidos a la molécula es menor o igual que b.

12. Sistema emulgente de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que tiene un valor de HLB de 4 a 10, una polidispersidad > 50 y una proporción en masa de los polisiloxanos reticulados II con respecto a los polisiloxanos sin reticular IIb de 0,8:0,2 a 0,2:0,8, siendo la polidispersidad D el cociente entre el promedio en peso Mw y el promedio en número Mn de la distribución de peso molecular de los polisiloxanos determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma DIN 55672-1/ISO 13885-1 como se usa en la presente descripción.

13. Uso de al menos uno de los sistemas emulgentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 12 para la preparación de emulsiones o dispersiones de agua en aceite.

14. Emulsión o dispersión cosmética o farmacéutica de agua en aceite que comprende al menos uno de los sistemas emulgentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 12.

15. Uso de los organopolisiloxanos reticulados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 o de los sistemas emulgentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 para la preparación de formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas.
- 5 16. Formulación cosmética, dermatológica o farmacéutica que comprende un organopolisiloxano reticulado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 o un sistema emulgente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12.