

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 595**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/46** (2006.01)

**C08G 63/91** (2006.01)

**A61K 8/85** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010 E 10778672 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2504378**

54 Título: **Uso de poliésteres altamente ramificados en formulaciones cosméticas y dermatológicas**

30 Prioridad:

**26.11.2009 EP 09177210**

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

**14.09.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WENDEL, VOLKER;  
LAUBENDER, MATTHIAS;  
STUMBE, JEAN-FRANÇOIS y  
BRUCHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 545 595 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**

Uso de poliésteres altamente ramificados en formulaciones cosméticas y dermatológicas

La presente invención se relaciona con composiciones que comprenden poliésteres altamente ramificados, y con el uso de estos poliésteres altamente ramificados en cosmética y dermatología.

- 5 Los espesantes se utilizan en un alto grado en el campo de la farmacia y los cosméticos para incrementar la viscosidad de las preparaciones.

Los espesantes son escogidos según si la preparación es acuosa, oleosa, o con actividad superficial. Una revisión acerca de este tópico se encuentra en Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, Hüthig Verlag Heidelberg, Volumen 1, 3a Edición, 1978, S. 979.

- 10 Ejemplos de espesante que son utilizado con frecuencia para soluciones acuosas son monoésteres de polietilén glicol de ácidos grasos, diésteres de polietilén glicol de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos, alcoholes grasos oxietilados, ésteres de ácidos grasos con glicerol etoxilado, éteres de celulosa, alginato de sodio, ácidos poliacrílicos y sales neutras.

- 15 Los polímeros que comprenden grupos carboxilo también son conocidos como espesantes. Incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y ácido itacónico. Estos polímeros son entrecruzados frecuentemente al menos hasta un grado menor. Tales polímeros están descritos, por ejemplo, en US 2,798,053, US 3,915,921, US 3,940,351, US 4,062,817, US 4,066,583, US 4,267,103, US 5,349,030 y US 5,373,044.

- 20 Desventajas frecuentes de estos polímeros cuando se utilizan como espesantes son su dependencia del pH y su inestabilidad hidrolítica. Adicionalmente, se requieren a menudo grandes cantidades de los polímeros para alcanzar el efecto espesante deseado, y la estabilidad de las preparaciones en la presencia de electrolitos es baja.

También se utilizan como espesantes materiales de origen natural tales como caseína, alginatos, metil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carbometilcelulosa. Tienen, inter alia, la desventaja de la sensibilidad a factores microbiológicos y se requiere consecuentemente la adición de biocidas.

- 25 Espesantes típicos para preparaciones oleosas, también denominados espesantes oleosos más adelante, son jabones metálicos, dióxido de silicio amorfo, hidroxiestearina, compuestos de bases de amonio cuaternario y bentonitas, ceras y parafinas.

Las soluciones surfactantes son espesadas, por ejemplo, mediante alquiloamidas de ácidos grasos, óxidos de amina, derivados de celulosa, polisacáridos y los polímeros antes mencionados que comprenden grupos carboxilo.

- 30 Los poliésteres altamente ramificados de alta funcionalidad y procesos para su preparación están descritos, por ejemplo en DE 101 63 163, DE 102 19 508, DE 102 40 817, DE 103 48 463, DE 10 2004 026904 y DE 10 2005 060783.

- 35 WO 2006/018063 describe composiciones para cosméticos para el cabello que comprenden macromoléculas dendríticas funcionalizadas hidrofóbicamente. Las macromoléculas dendríticas están compuestas bien sea de unidades poliéster (obtenibles bajo la marca comercial Boltorn) o de unidades poliamida (obtenibles bajo la marca comercial Hybrane).

La DE 10 2005 063 096 describe composiciones cosméticas que comprenden 0.05 a 20% en peso de al menos un poliéster hiperramificado y/o poliésteramida. Las composiciones según se informa tienen propiedades de limpieza y/ de cuidado para el cabello. Los poliésteres y/o amidas de poliéster no están sustituidos.

- 40 La WO 2004/078809 describe polímeros altamente ramificados y composiciones cosméticas que los comprenden.

- 45 Es un objeto de la presente invención encontrar polímeros modificadores de la reología, en particular espesantes, en particular espesantes oleosos, los cuales sean altamente adecuados para aplicaciones cosméticas y tengan buenas propiedades de aplicación especialmente en el campo de cosméticos para la piel. Además del buen efecto espesante para un uso menor del material, también incluye claridad en el caso de las aplicaciones en gel, efecto (co)emulsificante y estabilizante para componentes insolubles en aceite y/o difíciles de estabilizar, y buena incorporación en preparaciones cosméticas. Para geles en particular, se desea la transparencia más alta posible (claridad) de la preparación. Con el fin de asegurar la formulabilidad más amplia posible, se desea que los espesantes tengan bajo color y bajo olor, idealmente que sean incoloros e inodoros.

- 50 Además, para uso en aplicaciones cosméticas y/o dermatológicas (piel), es necesario que no se provoquen reacciones alérgicas.

El objetivo es alcanzado mediante los poliésteres altamente ramificados sustituidos descritos más adelante.

- 5 Dentro del contexto de esta invención, se entiende como polímeros altamente ramificados macromoléculas no entrecruzadas con grupos hidroxilo y grupos carboxilo, los cuales son tanto estructural como también molecularmente no uniformes. Pueden primeramente ser compuestos a partir de una molécula central de manera análoga a los dendrímeros, pero sin una longitud de cadena uniforme de las ramificaciones. En segundo lugar también pueden ser lineales en composición, con grupos laterales funcionales, o además, como una combinación de los dos extremos, tienen unidades estructurales moleculares lineales y ramificadas, para la definición de polímeros dentriméricos e hiperramificados, véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.
- 10 En relación con la presente invención, "altamente ramificados" se entiende con el significado de que el grado de ramificación, (DB), esto es, el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula, dividido por la suma del número promedio de enlaces dendríticos, el número promedio de enlaces lineales y el número promedio de grupos terminales, multiplicado por 100, es 10 a 99.9%, preferiblemente 20 a 99% particularmente preferible de 20-95%.
- 15 Además de la expresión altamente ramificada, la expresión hiperramificada también es conocida en la literatura. Dentro del contexto de la presente invención, las dos expresiones deberían ser entenderse como sinónimos.
- En relación con la presente invención, "dendrimérico" se entiende con el significado de que el grado de ramificación es 99.9-100%. Para la definición del "grado de ramificación", véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.
- 20 Dentro del contexto de este documento, entrecruzado significa que está presente un grado ramificación de menos de 15% en peso, preferiblemente de menos de 10% en peso, determinado a través de la fracción insoluble del polímero.
- 25 La fracción insoluble del polímero fue determinada por extracción durante cuatro horas con el mismo solvente que se utiliza para la cromatografía de permeación por gel, esto es, tetrahidrofurano, dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol, dependiendo de en cual solvente es más soluble el polímero, en un aparato Soxhlet, y después de secar el residuo hasta peso constante, pesando el residuo remanente.
- Los poliésteres altamente ramificados son preparados como se describe más abajo.
- 30 Al menos un ácido alifático, cicloalifático, aralifático o aromático dicarboxílico ( $A_2$ ) o derivados del mismo y, si es apropiado, un alcohol dihidrico, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $B_2$ ), el cual tiene 2 grupos OH, se hacen reaccionar con al menos un alcohol x-hidroalifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $C_x$ ), el cual tiene más de dos grupos OH y x es mayor que 2, preferiblemente entre 3 y 8, particularmente de manera preferible entre 3 y 6, muy particularmente de manera preferible entre 3 y 4 y en particular 3,
- si es apropiado en la presencia de bloques E de construcción adicionalmente funcionalizados,
- 35 en donde la relación de los grupos reactivos en la mezcla de reacción se escoge de tal manera que se establece una relación molar de grupos OH a grupos carboxilo o derivados de los mismos que va desde 5:1 a 1:5, preferiblemente de 4:1 a 1:4, particularmente de manera preferible de 3:1 a 1:3 y muy particularmente de manera preferible de 2:1 a 1:2.
- 40 Los ácidos dicarboxílicos ( $A_2$ ) incluyen por ejemplo ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclo-hexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico. Además, también es posible utilizar ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o tereftálico. Ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico o ácido fumárico también pueden ser utilizados.
- 45 Los ácidos dicarboxílicos especificados también pueden ser sustituidos por uno o más radicales, seleccionados de grupos  $C_1$ - $C_{10}$  alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetil-propilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, trimetilpentilo, n-nonilo o n-decilo,
- 50 grupos  $C_3$ - $C_{12}$ -Cicloalquilo, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se da preferencia a ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;
- grupos alquilo tales como metileno o etilideno, o

grupos C<sub>6</sub>C<sub>14</sub> arilo, tales como, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-abtrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilio, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente de manera preferible fenilo.

- 5 Ejemplos de representantes de ácidos dicarboxílicos sustituidos que pueden ser mencionados son ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsucínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Adicionalmente, pueden utilizarse mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos antes mencionados.

Los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados bien sea como tañes o en forma de derivados.

Por derivados se entiende preferiblemente

- 10 - los anhídridos relevantes en forma monomérica o más polimérica,
- mono o dialquil ésteres, preferiblemente mono- o di- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil éster particularmente y de manera preferible mono- o dimetil ésteres o los correspondientes mono- o dietil ésteres,
- también mono- y divinil ésteres, y
- 15 - ésteres mixtos, preferiblemente ésteres mixtos con diferentes componentes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente de manera preferible ésteres metilétilo mixtos.

dentro del contexto de este documento, C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-alquilo es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, c-butilo y tert-butilo, metilo, etilo y n-butilo, particularmente de manera preferible metilo y etilo y muy particularmente de manera preferible metilo y etilo y muy particularmente preferiblemente metilo.

- 20 Dentro del contexto de la presente invención, también es posible utilizar una mezcla de ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. dentro del contexto de la presente invención, es de la misma forma posible utilizar una mezcla de dos o más derivados diferentes de uno o más ácidos dicarboxílicos.

Se da preferencia particular al uso de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-Ciclohexano dicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o mono- o dialquil ésteres de los mismos.

- 25 Los dioles (B<sub>2</sub>) que pueden ser utilizados de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, etilen glicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonandiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-hidroxiometil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexano-bis(hidroxiometil)ciclohexanos, neopentil glicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, polietilen glicoles HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H o polipropilen glicoles HO(CH[CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H, donde n es un entero y n es ≥ 4, Polietilen-polipropilen glicoles, en donde el orden de las unidades de óxido de etileno u óxido de propileno puede ser por bloques o aleatorio, politetrametilén glicoles, preferiblemente hasta un peso molecular de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiol, preferiblemente con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos antes mencionados. Aquí, uno o dos grupos hidroxilo en los dioles antes mencionados pueden ser sustituidos por grupos SH. Dioles preferiblemente usados son etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1, 2-, y 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, y también dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol y tripropilen glicol.
- 30
- 35
- 40

- 45 Los alcoholes B<sub>2</sub> dihidricos pueden comprender también opcionalmente funcionalidades adicionales tales como, por ejemplo, carbonilo, carboxilo, alcocarbonilo o sulfonilo, tales como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico, y también ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo de los mismos, aunque los alcoholes B<sub>2</sub> preferiblemente no tienen funcionalidades adicionales.

- Alcoholes al menos trifuncionales (C<sub>x</sub>) comprenden glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotoriol, tris(hidroxiometil)amina, tris(hidroxiometil)amina, tris(hidroxiopropil)amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores de glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), trishidroxiometilisocianurato, tris(hidroxiometil)isocianurato (THEIC), tris(hidroxiopropil)isocianurato, inositoles o azúcares, tales como, por ejemplo, glucosa, fructosa o sacarosa, azúcar alcoholes, tales como, por ejemplo sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, polieteroles tri funcionales o superiores basados en alcoholes tri funcionales o superiores y óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.
- 50

En relación con esto se da preferencia particular a glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato y polieteroles de los mismos basados en óxido de etileno y/o óxido de propileno.

5 El proceso de acuerdo con la invención puede ser llevado a cabo sin un diluyente o en la presencia de un solvente. Solventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos, tales como parafinas o aromáticos. Parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como una mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. También adecuados como solventes en ausencia de catalizadores ácidos son muy particularmente los éteres tales como, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas, tales como, por ejemplo, metil etil cetona y metil isobutil cetona.

10 De acuerdo con la invención, la cantidad de solvente agregado es al menos 0.1% en peso, con base en la masa de los materiales de partida que se va a hacer reaccionar que se usa, preferiblemente al menos 1% en peso y particularmente de manera preferible al menos 10% en peso. También es posible utilizar exceso de solvente, con base en la masa de materiales de partida que se va a hacer reaccionar que se usa, por ejemplo, 1.01 a 10 veces.

15 Los solventes que suman más de cien veces, con base en la masa de materiales de partida que se van a hacer reaccionar que se usan, no son ventajosos porque disminuyen significativamente las concentraciones de los reactivos, la velocidad de reacción disminuye significativamente, lo cual lleva a tiempos de reacción largos inconvenientes desde el punto de vista económico.

En una realización preferida, la reacción se lleva a cabo libre de solventes.

20 Para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención es posible trabajar en la presencia de un agente extractor de agua como aditivo, el cual se agrega al inicio de la reacción. Por ejemplo, son adecuados tamices moleculares, en particular el tamiz molecular 4 Å,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . Durante la reacción es posible agregar agente extractor de agua adicional para reemplazar el agente extractor de agua con agente extractor de agua fresco. Durante la reacción, también es posible eliminar por destilación el agua y/o el alcohol formados, y, por ejemplo, utilizar un separador de agua, en el cual el agua es eliminada con la ayuda de un atrapador.

Adicionalmente, la eliminación puede tener lugar por depuración, por ejemplo, por el paso de un gas que es inerte bajo las condiciones de reacción a través de la mezcla de reacción, si es apropiado además de una destilación. Gases inertes adecuados son preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión.

30 El proceso de acuerdo con la invención puede ser llevado a cabo en la ausencia de catalizadores. Sin embargo, se da preferencia a trabajar en la presencia de al menos un catalizador. Estos son preferiblemente catalizadores inorgánicos, organometálicos u inorgánicos ácidos, o mezclas de dos o más catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos, ácidos.

35 Dentro del contexto de la presente invención, catalizadores ácidos inorgánicos son ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos, tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato hidrato de aluminio, alau, sílica gel ácida ( $pH \leq 6$ , en particular  $\leq 5$ ) y óxido de aluminio ácido. También es posible utilizar, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general  $Al(OR^1)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR^1)_4$  como catalizadores inorgánicos ácidos, en donde los radicales  $R^1$  pueden ser en cada caso idénticos o diferentes y son seleccionados independientemente uno de otro.

40 Radicales  $C_1$ - $C_{20}$  alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Radicales  $C_3$ - $C_{12}$ -cicloalquilo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se da preferencia a ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

45 Preferiblemente, los radicales  $R^1$  en  $Al(OR^1)_3$  y en  $Ti(OR^1)_4$  son en cada caso idénticos y seleccionados de n-butilo, isopropilo o 2-etilhexilo.

Catalizadores organometálicos ácidos preferidos son seleccionados, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño  $R^1_2SnO$  o ésteres de dialquilestaño  $R^1_2Sn(OR^2)_2$  en donde  $R^1$  es como se definió más arriba y puede ser idéntico o diferente.

50  $R^2$  puede tener el mismo significado que  $R^1$  y adicionalmente ser  $C_6$ - $C_{12}$ -arilo, fenilo, o-, m- o p-toluido, xililo o naftilo.  $R^2$  puede ser en cada caso idéntico o diferente.

Ejemplos de catalizadores de órganoestaños son estaño(II) n-octanoato, estaño(II) 2-etiloxanoato, estaño(2) laurato, óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño.

Representantes particularmente preferidos de catalizadores organometálicos ácidos son óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

5 Catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido fosfórico. Se da preferencia particular a ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido para-tolueno sulfónico. También es posible utilizar intercambiadores de iones ácidos como catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo, resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico entrecruzados con aproximadamente 2% molar de divinilbenceno.

10 También es posible utilizar combinaciones de dos o más de los catalizadores antes mencionados. También es posible utilizar aquellos catalizadores orgánicos u organometálicos o además inorgánicos, que están presentes en la forma de moléculas discretas en forma inmovilizada, por ejemplo sobre sílica gel o sobre zeolitas.

Si se desea utilizar catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos, entonces de acuerdo con la invención se utilizan 0.1 a 10% en peso, preferiblemente 0.2 a 2% en peso, de catalizador.

15 Enzimas o productos de descomposición de enzimas de la misma forma pertenecen a los catalizadores orgánicos dentro del contexto de la presente invención. Se da preferencia particular a cantidades efectivas de una lipasa, obtenible, por ejemplo, de *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, páncreas de cerdo, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluoprescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterasa de Esterasa de *Bacillus spp.*, *Bacillus thermoglucosidasius*.

20 El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte, esto es, un gas que es inerte bajo las condiciones de reacción, por ejemplo bajo dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o un gas noble, entre los cuales debe mencionarse particularmente el argón.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas que van de 60 a 250 °C. Se da preferencia a trabajar a una temperatura de entre 80 a 200 °C, particularmente de manera preferible a 100 hasta 180 °C.

25 Las condiciones de presión del proceso de acuerdo con la invención generalmente no son críticas. Es posible trabajar a presión significativamente reducida, por ejemplo, a 10 hasta 500 mbar. El proceso de acuerdo con la invención también puede ser llevado a cabo bajo presiones por encima de 500 mbar. Por razones de simplicidad, se da preferencia a la reacción a presión atmosférica; sin embargo, también es posible llevarla a cabo a presión ligeramente incrementada, por ejemplo hasta 1200 mbar. También es posible trabajar bajo presiones significativamente incrementadas, por ejemplo a presiones hasta de 10 bar. Se da preferencia a la reducción o la 30 reacción a presión reducida o atmosférica, particularmente de manera preferida a presión atmosférica.

El tiempo de reacción del proceso de acuerdo con la invención usualmente es de 10 minutos a 48 horas, preferentemente 30 minutos a 24 horas y particularmente de manera preferible de 1 a 12 horas.

35 Cuando la reacción está terminada, los poliésteres de alta funcionalidad y altamente hiperramificados pueden ser aislados fácilmente, por ejemplo, filtrando el catalizador, y si es apropiado, depurando el solvente, en cuyo caso la depuración del solvente se lleva a cabo usualmente a presión reducida. Métodos de procesamiento adicionales altamente adecuados son la precipitación del polímero después de la adición de agua y subsecuente lavado y secado.

40 (d) si se requiere, la mezcla de reacción puede ser sometida a una decoloración, por ejemplo a través de tratamiento con carbón activado u óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, 0.1-50% en peso, preferiblemente 0.5 a 25% en peso, particularmente de manera preferida 1-10% en peso, a temperaturas de por ejemplo, 10 a 200 °C, preferiblemente 20 a 180 °C y particularmente de manera preferida de 30 a 160 °C.

45 Esto se puede tener lugar agregando el decolorante pulverulento o granular a la mezcla de reacción y filtración subsecuente o pasando la mezcla de reacción sobre un lecho de decolorante en la forma de cualquier forma de molde adecuada deseada.

La decoloración de la mezcla de reacción puede tener lugar en cualquier punto deseado en el proceso de manipulación, por ejemplo en la etapa de la mezcla de reacción en crudo o después de prelavado opcional, neutralización, lavado o eliminación del solvente.

50 La mezcla de reacción puede ser sometida adicionalmente a un prelavado e) y/o una neutralización f) y/o un postlavados g) preferiblemente solo a una neutralización f). Si es apropiado, el orden de la neutralización f) y el prelavado e) también puede ser invertido.

## ES 2 545 595 T3

Los productos comprendidos de valor pueden ser recuperados al menos parcialmente de la fase acuosa del lavado y/o neutralización por acidificación y extracción con un solvente y ser reusados.

- 5 Antes del pre o postlavado, la mezcla de reacción se trata en un aparato de lavado con un líquido de lavado, por ejemplo agua o una concentración de 5-30% en peso, preferiblemente 5-20, particularmente de manera preferible 5-15% de concentración en peso solución de cloruro de sodio, solución de cloruro de potasio, solución de cloruro de amonio, solución de sulfato de sodio o solución de sulfato de amonio, preferiblemente agua o solución de cloruro de sodio.

La relación cuantitativa de la mezcla de reacción: el líquido de lavado es generalmente 1:0.1 - 1, preferiblemente 1:0.2 - 0.8, particularmente de manera preferible 1:0.3 - 0.7.

- 10 El lavado o neutralización pueden llevarse a cabo, por ejemplo, en un contenedor con agitación o en otros aparatos convencionales, por ejemplo, en una columna o en un aparato mezclador decantador.

- 15 En términos de procesamiento, todos los métodos y aparatos de extracción y lavado conocidos per se pueden ser utilizados para un lavado o neutralización en el proceso de acuerdo con invención, por ejemplo, los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, chapter: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo, pueden ser extracciones de etapa sencilla o multietapas, preferiblemente de etapa sencilla, y también aquellos en modo cocorriente o contracorriente, preferiblemente en modo contracorriente.

Se da preferencia al uso de columnas de bandejas con tamices o columnas con empaques dispuestos y/o plantados, contenedores con agitación o aparatos de mezcla-decantación, y también columnas pulsadas o con rotaciones internas.

- 20 El prelavado se usa preferiblemente cuando se (co)usan sales metálicas, preferiblemente compuestos de organoestaño como catalizador.

Un postlavado puede ser ventajoso para eliminar trazas de base o sal de la mezcla de reacción neutralizada.

- 25 Para la neutralización f), la mezcla de reacción opcionalmente prelavada, la cual puede aún comprender pequeñas cantidades de catalizador y/o ácido carboxílico, puede ser neutralizada con una concentración de 5-25, preferiblemente 5-20, particularmente de forma preferible 5-15% en peso de solución acuosa de una base, tal como, por ejemplo, óxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos, preferiblemente solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, lechada de cal, amoníaco, agua amoniacal o carbonato de potasio, a las cuales, si es apropiado, puede agregarse 5-15% en peso de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio, particularmente de manera preferible con solución de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio/solución de cloruro de sodio. El grado de neutralización es preferiblemente de 5 a 60% molar, preferiblemente de 10 a 40% molar, particularmente de manera preferible 20 a 30% molar, con base en los monómeros que comprenden grupos ácido.

- 35 La base se agrega de manera tal que la temperatura en el aparato no se incremente por encima de 60 °C, y esté preferiblemente entre 20 y 35 °C y el pH 4-13. El calor de neutralización es disipado preferiblemente por medio de enfriamiento del recipiente con la ayuda de espirales de enfriamiento internas o a través de enfriamiento por camisa.

La relación cuantitativa de la mezcla de reacción: el líquido de neutralización es generalmente 1:0.1-1, preferiblemente 1:0.2-0.8, particularmente de manera preferible 1:0.3-0.7.

Con respecto al aparato, lo establecido más arriba es aplicable.

- 40 h) si un solvente está presente en la mezcla de reacción, entonces este puede ser eliminado sustancialmente por destilación. Preferiblemente, cualquier solvente presente es eliminado de la mezcla de reacción después de lavado y/o neutralización, pero, si se desea, esto también puede tener antes del lavado y/o neutralización.

- 45 Para esto, la mezcla de reacción puede ser usada con una cantidad de estabilizador de almacenamiento tal que, después de la eliminación del solvente has presentes 100-500, preferiblemente 200-500 y particularmente de manera preferida 200-400 ppm del mismo en el éster objetivo (residuo).

La eliminación por destilación de la mayor parte del solvente usado opcionalmente o de los subproductos de bajo punto de ebullición tiene lugar, por ejemplo, en un tanque con agitación con calentamiento por camisa y/o espirales de calentamiento interno bajo presión reducida, por ejemplo a 20-700 mbar, preferiblemente 30 a 500 y particularmente de manera preferible 50-150 mbar y a una temperatura de 40-120 °C.

- 50 La destilación desde luego puede tener lugar en un evaporador de película en caída o en un evaporador de película delgada. Para este, la mezcla de reacción es transportada a través del aparato, preferiblemente se hace circular

## ES 2 545 595 T3

varias veces, bajo presión reducida, por ejemplo a 20-700 mbar, preferiblemente de 30 a 500 y particularmente de manera referible 50-150 mbar y a una temperatura de 40-80 °C.

5 Un gas que es inerte bajo las condiciones de reacción puede ser introducido ventajosamente en el aparato de destilación, por ejemplo 0.1-1, preferiblemente 0.2-0.8 y particularmente de manera preferible 0.3-0.7 m<sup>3</sup> de gas que contiene oxígeno por m<sup>3</sup> de mezcla de reacción y hora.

El contenido de solvente residual en el residuo después de la destilación está generalmente 5% por debajo en peso, preferiblemente 0.5-5% y particularmente preferible de 1-3% en peso.

El solvente eliminado es condensado y preferiblemente reutilizado.

Si se requiere, la depuración del solvente i) puede ser llevada a cabo en o en vez de la destilación.

10 Para este producto, lo cual puede comprender aún cantidades pequeñas de solvente o impurezas de bajo punto de ebullición, se calienta a 50-150 °C, preferiblemente 80-150 °C y las cantidades de solvente restantes son eliminadas utilizando un gas adecuado en un aparato adecuado. Para ayuda, también puede aplicarse un vacío apropiado.

15 Aparatos adecuados son, por ejemplo, columnas de diseño conocido per se, las cuales tienen características internas por ejemplo bandejas, empaques plantados o empaques ordenados, preferiblemente empaques plantados. Columnas internas adecuadas son en principio todas las internas habituales, por ejemplo bandejas, empaques dispuestos y/o empaques plantados. De las bandejas se da preferencia a bandejas de tapa de burbuja, bandejas plantadas con tamiz, bandejas de válvula, bandejas Thorman y/o bandejas de flujo dual, y de los empaques, se da preferencia a aquellos con anillos, espirales, adosados, anillos Raschig, anillos Intos o anillos Pall, adosados de barril o adosados Interloxs, Top-Pak, etc., o mallas.

20 También se concibe aquí un evaporador de película en caída, evaporador de película delgada, o evaporador de película eliminada, tal como por ejemplo, un evaporador Luwa, Rotafilm, o Sambay, los cuales pueden ser equipados con un desnebulizador, por ejemplo, un guarda salpicaduras.

Gases adecuados son gases que son inertes bajo las condiciones de depuración, en particular aquellos que han sido acondicionados a una temperatura de 50 a 100 °C.

25 La cantidad de gas de depuración es, por ejemplo, 5-20, particularmente de manera preferible 10-20 y muy particularmente de manera preferible 10 a 15 m<sup>3</sup> de gas de depuración por m<sup>3</sup> de mezcla de reacción y hora.

30 Si es necesario, en cualquier etapa la mezcla deseada del proceso de manipulación, preferiblemente después de lavado/neutralización y, si es apropiado, después de la eliminación del solvente, la mezcla de esterificación puede ser sometida a una filtración j) con el fin de eliminar trazas precipitadas de sales y también decolorante presente. Se prefiere omitir un prelavado o un postlavado e) o g); solo una etapa de filtración j) puede ser sensible. Se prefiere de la misma manera dispensar con una neutralización f).

El orden de las etapas e) / g), también h) y j) es arbitrario.

35 La presente invención provee adicionalmente los poliésteres de alta funcionalidad, altamente o hiperramificados obtenibles por el proceso de acuerdo con la invención. Son caracterizados por fracciones particularmente bajas de decoloraciones y resinificaciones.

40 Los poliésteres de acuerdo con la invención tienen un peso molecular M<sub>n</sub> de al menos 500, preferiblemente al menos 600 y particularmente de manera preferible 750 g/mol. El límite superior del peso molecular M<sub>n</sub> es preferiblemente 100 000 g/mol, particularmente de manera preferible no es más de 80 000 y muy particularmente de manera preferible no es más de 30 000 g/mol. Los datos relacionados con la polidispersidad y también con el número promedio y peso molecular de peso promedio M<sub>n</sub> y M<sub>w</sub> se refieren aquí a la medición hecha por cromatografía de permeación en gel utilizando polimetilmetacrilato como estándar y tetrahidrofurano, dimetilacetamida o hexafluorisopropanol como eluyente. El método está descrito en Analytiker Taschenbuch Vol. 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984

45 La polidispersidad de los poliésteres es 1.2 a 50, preferiblemente 1.4 a 40, particularmente de manera preferible 1.5 a 30 y muy particularmente de manera preferible hasta 10.

50 La solubilidad del poliéster es usualmente muy buena, esto es, pueden prepararse soluciones muy claras a 25 °C con un contenido de hasta 50% en peso, en algunos casos incluso hasta 80% en peso, de los poliésteres de acuerdo con la invención en tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, acetato de n-butilo, etanol y numerosos otros solventes, sin partículas de gel detectables a simple vista. Esto demuestra el bajo grado de entrecruzamiento de los poliésteres de acuerdo con la invención.

Los poliésteres de alta funcionalidad altamente e hiperramificadas son terminados en carboxi, terminados en carboxi e hidroxil y preferiblemente terminados en hidroxil.

5 En una realización preferida, los poliésteres altamente ramificados son completa o parcialmente sustituidos por radicales alquilo C<sub>4</sub>- a C<sub>40</sub>- y/o alqueno lineales o ramificados. Dentro del contexto de la presente invención, los radicales alqueno pueden ser monoinsaturados o poliinsaturados.

10 Dentro del alcance de la presente invención, sustitución significa que los poliésteres altamente ramificados se hacen reaccionar con compuestos A durante y/o después de la reacción de polimerización. Los compuestos A son notables por el hecho de comprender un radical C<sub>4</sub>- a C<sub>40</sub>-alquilo y/o alqueno lineal o altamente ramificado y un grupo reactivo. Un grupo reactivo del compuesto A es capaz de reaccionar con el poliéster altamente ramificado. Preferiblemente los compuestos A comprenden precisamente un radical alquilo C<sub>4</sub>- a C<sub>40</sub>- y/o alqueno lineal o ramificado y precisamente un grupo reactivo.

Los poliésteres altamente ramificados que se han hecho reaccionar con compuestos A son denominados como poliésteres altamente ramificados sustituidos.

15 La sustitución puede tener lugar completa o parcialmente. Esto significa en el caso de sustitución completa que los grupos reactivos de poliéster altamente ramificado se hacen reaccionar completamente con los compuestos A. En el caso de sustitución parcial, no todos los grupos reactivos del poliéster altamente ramificados se hacen reaccionar con el compuesto A.

20 Preferiblemente, los poliésteres altamente ramificados son sustituidos por radicales octilo (caprilo), nonilo, decilo (caprinilo), undecilo, dodecilo (laurinilo), tetradecilo, hexadecilo (palmitilo), heptadecilo, octadecilo (estearilo) y/o los correspondientes equivalentes mono- o poliinsaturados, tales como, por ejemplo, radicales dodecenilo, hexadienilo (sorbínilo), octadecenilo (oleilo), linolilo o linolenilo.

En relación con esto, equivalente se entiende con el significado de un radical hidrocarburo que difiere del radical alquilo correspondiente lineal o ramificado solamente en virtud del hecho de que tiene al menos un enlace doble.

25 Los poliésteres sustituidos altamente ramificados se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar los poliésteres de alta funcionalidad altamente o hiperramificados con un reactivo de funcionalización adecuado que puede reaccionar con los grupos OH y/o éster del poliéster.

30 Los poliésteres altamente ramificados de alta funcionalidad que comprenden grupos hidroxilo pueden ser modificados, por ejemplo, agregando grupos derivados de ácido, tales como ésteres, anhídridos o amidas o moléculas que comprenden grupos isocianato. Por ejemplo, los poliésteres que comprenden grupos ácido pueden ser obtenidos a través de reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido.

Aquí, la relación molar de los grupos reactivos del compuesto de sustitución en los grupos reactivos del poliéster altamente ramificado va de 1:10 a 1:1, preferiblemente de 1:5 a 1:1,1, especialmente de manera preferible de 1:2 a 1:1.2. Un rango particularmente preferido es 1:1.7 a 1:1, 4.

35 En una realización preferida de la presente invención, la sustitución tiene lugar con un derivado de ácido carboxílico de la fórmula R-CO-Y y/o un isocianato de la fórmula R-NCO, en donde los radicales tienen el significado.

R es C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub> alquilo lineal o ramificado

Y es OR<sup>1</sup>, OC(O)R<sup>2</sup> o NR<sup>3</sup><sub>2</sub>. Aquí, R<sup>1</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>- a C<sub>6</sub> lineal o ramificado, R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub> lineal o ramificado, en donde R y R<sup>2</sup> pueden ser idénticos o diferentes. R<sup>3</sup> es hidrógeno o un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, en donde los dos radicales R<sup>3</sup> pueden ser idénticos o diferentes uno de otro.

40 Compuestos preferidos son isocianatos de C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> alquilo lineales, siendo dada preferencia particular al octil (capril) isocianato, nonilisocianato, decil (caprinil) isocianato, undecilisocianato, dodecil (laurinil) isocianato, tetradecilisocianato, hexadecil (palmitil) isocianato, heptadecilisocianato, octadecil (estearil) isocianato.

45 Compuestos preferidos adicionales son isocianatos de C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alqueno lineales los cuales con uno o dos dobles enlaces, dándose particular preferencia a dodecenilo, hexadienilo (sorbínilo), octadenilo (oleilo), linolilo o linolenilo isocianato.

Un compuesto muy particularmente preferido es isocianato de estearilo.

La sustitución puede tener lugar, por ejemplo, en una etapa de proceso subsecuente (etapa c)). Sin embargo, la sustitución también puede tener lugar tan pronto como durante la preparación de los poliésteres altamente ramificados.

Preferiblemente, la sustitución tiene lugar en una etapa de proceso subsecuente.

Si la sustitución tiene lugar en una etapa de proceso subsecuente, entonces preferiblemente el poliéster altamente ramificado es introducido inicialmente y se agregan uno o más compuestos A.

5 La sustitución tiene lugar usualmente a una temperatura de 0 a 300 °C, preferiblemente de 0 a 250 °C, particularmente de manera preferible a 60 hasta 200 °C y muy particularmente de manera preferible a 60 hasta 160 °C en un diluyente o en solución. Aquí, en general es posible utilizar todos los solventes que son inertes hacia los materiales de partida en particular. Se da preferencia a utilizar solventes orgánicos tales como, por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

10 En una realización preferida, reacción de sustitución se lleva a cabo sin un diluyente. Con el fin de incrementar la velocidad de la reacción, los compuestos de bajo peso molecular que son liberados durante la reacción pueden ser retirados del equilibrio de la reacción, por ejemplo por destilación, opcionalmente bajo presión reducida.

Para completar la reacción, puede ser necesario elevar la temperatura del contenedor de la reacción después de la adición del compuesto A o, si se utilizan dos o más compuestos A diferentes, después de la adición de los compuestos A. El incremento es usualmente de 10 a 50 °C, preferiblemente de 20 a 40 °C.

15 La sustitución de los poliésteres de alta funcionalidad en la mayoría de los casos tiene lugar en un rango de presión de 0.1 mbar a 20 bar, preferiblemente a 1 mbar hasta 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que son operados en operaciones por lote, de manera semicontinua o continua.

El uso de un poliéster altamente ramificado sustituido en formulaciones cosméticas y/o dermatológicas está de acuerdo con la invención.

20 Se da preferencia al uso en formulaciones cosméticas para la piel.

Se prefiere el uso como un espesante oleoso.

La composición cosmética comprende preferiblemente al menos un vehículo cosméticamente adecuado.

Preparaciones cosméticas para la piel

25 Las composiciones cosméticas para la piel de acuerdo con la invención, en particular aquellas para el cuidado de la piel pueden estar presentes y ser usadas en diversas formas. Así, por ejemplo, pueden ser una emulsión del tipo aceite en agua (O/W) o una emulsión múltiple, por ejemplo, del tipo aceite en agua en aceite (W/O/W). Las formulaciones libres de emulsificante tales como hidrodispersiones, hidrogeles o una emulsión Pickering también son realizaciones ventajosas.

30 La consistencia de las formulaciones puede variar desde formulaciones pastosas a través de formulaciones fluidas hasta productos de baja viscosidad, asperjables. de acuerdo con lo anterior, pueden formularse cremas, lociones o aspersiones. Para uso, las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención son aplicadas en una cantidad adecuada a la piel de la manera habitual para cosméticos y composiciones dermatológicas.

El contenido de sal en la superficie de la piel es suficiente para disminuir la viscosidad de las preparaciones de acuerdo con la invención de tal manera que se facilite la distribución simple y manipulación de las preparaciones.

35 Las preparaciones cosméticas para la piel de acuerdo con la invención están presentes en particular como cremas para la piel W/O o O/W, cremas para día y noche, cremas para los ojos, cremas para el rostro, cremas antiarrugas, cremas para disimular, cremas humectantes, cremas blanqueantes, cremas vitamínicas, lociones para la piel, lociones para cuidado y lociones humectantes.

40 Preparaciones cosméticas para la piel adicionales ventajosas son tonificadores del rostro, mascararas para el rostro, desodorantes y otras lociones y preparaciones cosméticas para cosmética decorativa, por ejemplo barras de ocultación, maquillaje para escenario, máscaras, sombras para ojos, lápices labiales, lápices de carbón, delineadores para ojos, maquillajes, bases, coloretes, polvos y lápices para cejas.

45 Además, las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser utilizadas en tiras nasales para limpieza de poros, en composiciones antiacné, repelentes, composiciones para afeitado, composiciones para eliminación de vello, composiciones para cuidado íntimo, composiciones para el cuidado de los pies y en cuidado de bebés.

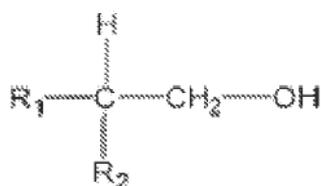
Además del polímero en emulsión W/W y vehículos adecuados, las preparaciones cosméticas para la piel de acuerdo con la invención pueden comprender ingredientes y/o auxiliares activos adicionales habituales en cosmética, tal como se describe más arriba y más abajo.

- Estos incluyen preferiblemente emulsificantes, conservantes, aceites perfumados, ingredientes cosméticos activos, tales como fitantriol, vitaminas A, E y C, retinol, bisabolol, pantenol, agentes fotoprotectores naturales y sintéticos, blanqueadores, colorantes, agentes de tinción, agentes de bronceado, colágeno, hidrolizados de proteína, estabilizadores, reguladores de pH, colorantes, sales, aglomerantes, formadores de geles, reguladores de la consistencia, siliconas, humectantes, acondicionadores, agentes de recuperación de grasa y aditivos habituales adicionales.
- También pueden agregarse polímeros adicionales a las composiciones, si se van a fijar propiedades específicas. Para establecer ciertas propiedades, tales como, por ejemplo, mejorar la sensación al tacto, el comportamiento de dispersión, la resistencia al agua y/o la unión de ingredientes activos y auxiliares tales como pigmentos, las composiciones pueden contener también adicionalmente sustancias acondicionadoras con base en compuestos de silicona. Compuestos de silicona adecuados son, por ejemplo, polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, poliarilalquilsiloxanos, polietersiloxanos, o resinas de silicona.
- Ingredientes posibles adicionales de las composiciones de acuerdo con la invención se describen más adelante bajo la palabra clave respectiva.
- 15 Aceites, grasas y ceras**
- Las composiciones cosméticas para la piel y el cabello comprenden también preferiblemente aceites, grasas o ceras.
- Los constituyentes de la fase oleosa y o fase grasa de las composiciones cosméticas son seleccionados ventajosamente del grupo de lecitinas y triglicéridos de ácidos grasos, a saber los ésteres de triglicerol de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o no saturados, ramificados y/o no ramificados de longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12 a 18, átomos de carbono. Los triglicéridos de ácidos grasos pueden ser seleccionados ventajosamente, por ejemplo, del grupo de aceites sintéticos, semisintéticos y naturales, tales como por ejemplo, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendras, aceite de palma, aceite de coco, aceite de castor, aceite de germen de trigo, aceite de semilla de uva, aceite de cardo, aceite de onagra, aceite de nuez de macadamia y similares. Pueden seleccionarse componentes oleosos polares adicionales del grupo de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de longitud de cadenas de 3 a 30 átomos de carbono y de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de longitud de cadena de 3 a 30 átomos de carbono, y también del grupo de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, y/o alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados de longitud de cadena de 3 a 30 átomos de carbono. Tales aceites de ésteres pueden ser entonces seleccionados ventajosamente del grupo consistente de miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isoocilo, estearato 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, erucato de de erucilo, carbonato de dicaprililo (Cetiol CC) y cocoglicéridos (Miritol 331), dicaprilato de butilen glicol/adipato de dicaprato y dibutilo, y también mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de tales ésteres, tales como por ejemplo, aceite de jojoba.
- Además, uno o más componentes oleosos pueden seleccionarse ventajosamente del grupo de hidrocarburos ramificados y no ramificados y ceras de hidrocarburos, aceites de silicona, dialquil éteres, el grupo de alcoholes saturados o insaturados, ramificados o no ramificados.
- 40** Cualquier mezcla deseada de tales componentes oleosos y cerosos también puede ser utilizada ventajosamente dentro del contexto de la presente invención. En algunos casos puede ser ventajoso utilizar ceras, por ejemplo, palmitato de cetilo, como el único componente lípido de la fase oleosa.
- De acuerdo con la invención, el componente oleoso es seleccionado ventajosamente del grupo consistente de isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, isoecosano, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de C12-15-alquilo, triglicérido caprílico-cáprico, dicaprilil éter.
- 45** Mezclas de benzoato de C12-C15-alquilo e isoestearato de 2-etilhexilo, mezclas de benzoato de C12-C15-alquilo e isononanoato de isotridecilo y también mezclas de benzoato de C12-C15-alquilo, isoestearato de 2-etilhexilo, e isononanoato de isotridecilo son ventajosas de acuerdo con la invención.
- De acuerdo con la invención, como aceites con una polaridad de 5 a 50 nM/m, se da preferencia particular al uso de triglicéridos de ácidos grasos en particular aceite de soja y/o aceite de almendra.
- 50** De los hidrocarburos, parafinas, aceites, escualanos, escualenos, y poliisobutenos particulares que pueden ser hidrogenados también, se usan ventajosamente dentro del contexto de la presente invención.
- Además, la fase oleosa puede ser seleccionada ventajosamente del grupo de alcoholes de Guerbet. Los alcoholes de Guerbet son producidos por la ecuación de reacción



5 por oxidación de un alcohol para dar un aldehído, por condensación aldólica del aldehído, eliminación de agua del aldol e hidrogenación del alilaldehído. Los alcoholes de Guerbet son líquidos incluso a temperaturas bajas y virtualmente no producen irritaciones en la piel. Pueden ser utilizados ventajosamente como engrasantes, superengrasantes y también como constituyentes recuperadores de grasa en composiciones cosméticas.

El uso de los alcoholes de Guerbet en cosméticos es conocido per se. Tales especies son caracterizadas entonces en la mayoría de los casos por la estructura



10 Aquí,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son en general radicales alquilo no ramificados. De acuerdo con la invención, el alcohol o alcoholes de Guerbet son seleccionados ventajosamente del grupo en donde

$\text{R}_1$  = propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo y

$\text{R}_2$  = hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo o tetradecilo.

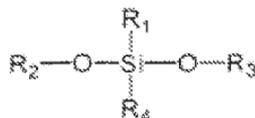
15 Los alcoholes de Guerbet preferidos de acuerdo con la invención son 2-butilo octanol (disponible comercialmente, por ejemplo, como Isofol®12 (Condea)) y 2-hexil decanol (disponible comercialmente, por ejemplo, como Isofol®16 (Condea)).

Las mezclas de los alcoholes de Guerbet de acuerdo con la invención también se utilizan ventajosamente de acuerdo con la invención, tales como, por ejemplo, mezclas de 2-butil octanol y 2-hexil decanol (disponible comercialmente, por ejemplo, como Isofol®14 (Condea)).

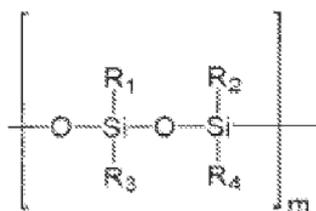
20 Cualquier mezcla deseada de tales componentes oleosos y cerosos también pueden utilizarse ventajosamente dentro del contexto de la presente invención. Entre las poliolefinas, los polidecenos son las sustancias preferidas.

El componente oleoso puede tener ventajosamente también un contenido de aceites de silicona cíclicos o lineales o consistir completamente de tales aceites, aunque se prefiere utilizar un contenido adicional de otros componentes de la fase oleosa además del aceite de silicona o los aceites de silicona

Las siliconas o aceites de silicona de bajo peso molecular son definidos en general por la siguiente fórmula general

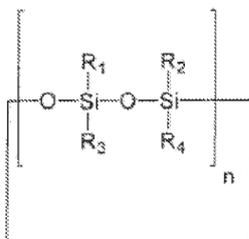


25 Siliconas o aceites de silicona de peso molecular alto son definidos en general por la siguiente fórmula general



donde los átomos de silicio pueden ser sustituidos por radicales alquilo y/o radicales arilo idénticos o diferentes, los cuales son mostrados aquí en términos generales por los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>. Sin embargo, el número de radicales diferentes no está necesariamente limitado a 4, m puede aquí asumir valores de 2 a 200.000.

5 Las siliconas cíclicas para ser usadas ventajosamente de acuerdo con la invención están definidas generalmente por la siguiente fórmula general



10 en donde los átomos de silicio pueden ser sustituidos por radicales alquilo y/o radicales arilo idénticos o diferentes, los cuales son representados aquí en términos generales por los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>. Sin embargo, el número de radicales diferentes no está limitado necesariamente a 4. n puede asumir aquí valores de 3/2 a 20. Los valores fraccionarios para n toman en consideración que puede haber números impares de grupos siloxilo presentes en el ciclo.

15 La feniltrimeticona se selecciona ventajosamente como aceite de silicona. Otros aceites de silicona, por ejemplo dimeticona, hexametildiclotrisiloxano, fenildimeticona, ciclometicona (por ejemplo, decametildiclopentasiloxano), hexametildiclotrisiloxano, polidimetilsiloxano, poli(metilfenilsiloxano), cetil dimeticona, behenoxidimeticona también pueden ser usados ventajosamente dentro del contexto de la presente invención. También son ventajosas mezclas de ciclometicona e isotridecil isononanoato, y también las de ciclometicona y 2-etilhexilisoestearato.

20 Sin embargo, también es ventajoso seleccionar aceites de silicona de constitución similar a los compuestos citados más arriba, cuyas cadenas orgánicas laterales son derivadas, por ejemplo, polietoxiladas y/o polipropoxiladas. Incluyen, por ejemplo, copolímeros de polisiloxano polialquil-poliéter, tales como, por ejemplo, cetil-dimeticona copoliol. La ciclometicona (octametildiclotetrasiloxano) es utilizada ventajosamente como aceite de silicona para ser usado de acuerdo con la invención.

25 Los componentes grasos y/o de cera para ser usados ventajosamente pueden ser seleccionados del grupo de ceras vegetales, ceras animales, ceras minerales y ceras petroquímicas. Por ejemplo, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de hierba de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de bayas, cera de ouricury, cera de montana, cera de jobba, manteca de carité, cera de abejas, cera shellac, espermaceti, lanolina (cera de lana), grasa uropigial, ceresina, ozokerita (cera terrestre) ceras de parafina y micro ceras.

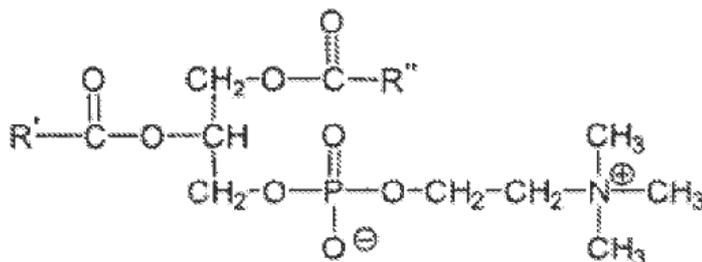
30 Componentes ventajosos adicionales grasos y/o cerosos son ceras modificadas químicamente y ceras sintéticas, tales como Syncrowax®HRC (tribehenato de glicerilo), y Syncrowax®AW 1 C (ácido graso C<sub>18-36</sub>) y también ceras de ésteres de montana, ceras sasol, ceras de jobba hidrogenadas, ceras de abeja sintéticas o modificadas (por ejemplo cera de abejas con dimeticona copoliol y/o cera de abejas con C<sub>30-50</sub> alquilo), ricinoleatos de cetilo, tales como, por ejemplo, Tegosoft®CR, ceras de polialquilen, ceras de polietilen glicol, pero también grasas modificadas químicamente, tales como, por ejemplo, aceites vegetales hidrogenados (por ejemplo, aceite de castor hidrogenado y/o glicéridos grasos de coco hidrogenado), triglicéridos tales como, por ejemplo, glicéridos de soja hidrogenados, trihidroxiestearina, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y glicol ésteres, tales como, por ejemplo, estearato de C<sub>20-40</sub> alquilo, hidroxistearoilestearato de C<sub>20-40</sub>-alquilo y/o montanato de glicol. También son ventajosos adicionalmente ciertos compuestos de organosilicio los cuales tienen propiedades físicas similares a los componentes grasos y/o cerosos especificados, tales como, por ejemplo, estearoxitrimetilsilano. De acuerdo con la invención, los componentes grasos y/o cerosos pueden ser utilizados bien sea individualmente o como una mezcla en las composiciones.

40 Cualquier mezcla deseada de tales componentes oleosos y cerosos también puede ser usada ventajosamente dentro del contexto de la presente invención.

45 La fase oleosa es seleccionada ventajosamente del grupo consistente de isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, dicaprilato /dicaprato de butilen glicol, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de C<sub>12-15</sub>-alquilo, triglicérido caprílico-cáprico, dicaprilil éter. Mezclas de octildodecanol, triglicérido caprílico-cáprico, dicaprilil éter, carbonato de dicaprililo, cocoglicéridos o mezclas de benzoato de C<sub>12-15</sub>-alquilo e isoestearato de 2-etilhexilo, mezclas de benzoato de C<sub>12-15</sub> alquilo, y dicaprilato/dicaprato de butilen glicol y también mezclas de benzoato de C<sub>12-15</sub>-alquilo, isoestearato de 2-etilhexilo e isononanoato de isotridecilo son particularmente ventajosas.

De los hidrocarburos, el aceite de parafina, la cicloparafina, el escualano, el escualeno, el poliisobuteno y el polideceno hidrogenados pueden utilizarse ventajosamente dentro del contexto de la presente invención.

- 5 El componente oleoso también puede ser seleccionado ventajosamente del grupo de fosfolípidos. Los fosfolípidos son ésteres de ácido fosfórico de glicerol acilados. De mayor importancia entre las fosfatidilcolinas, están, por ejemplo, las lecitinas, las cuales son caracterizadas por la estructura general



en donde R' y R'' son típicamente radicales alifáticos no ramificados, que tienen de 15 a 17 átomos de carbono y hasta 4 dobles enlaces cis.

- 10 De acuerdo con la invención, como aceites de parafina ventajosos de acuerdo con la invención es posible utilizar Merkur Weissoel Pharma 40 de Merkur Vaseline, Shell Ondina® 917, Shell Ondina® 927,

Oil 4222, Shell Ondina®933 de Shell & DEA Oil, Pionier® 6301 S, Pionier® 2071 (Hansen & Rosenthal)

Componentes oleosos y grasos cosméticamente compatibles adecuados están descritos en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, [Fundamentals and formulations of cosmetics], 2a edición, Verlag Hüthig, Heidelberg, pp. 319 – 355, a la cual se hace referencia aquí en su totalidad.

- 15 Se dan realizaciones adicionales de la presente invención en las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Sobre mencionar que las características de la materia objeto de acuerdo con la invención que han sido especificadas más arriba y que todavía van a ser explicadas más abajo pueden ser utilizadas no solamente en la combinación establecida en cada caso, sino también en otras combinaciones sin apartarse del alcance de la invención.

- 20 La presente invención será ilustrada mediante los ejemplos a continuación.

### Ejemplos

#### Métodos de medición

Las mediciones de IR fueron llevadas a cabo utilizando un instrumento Nicolet 210.

- 25 El número de ácido y el número de hidroxilo fueron determinados de acuerdo con DIN 53240, parte 2. El peso molecular fue determinado con la ayuda de cromatografía de permeación por gel utilizando un refractómetro como detector. La fase móvil usada fue dimetilacetamida, y el estándar usado para determinar el peso molecular fue metacrilato de polimetilo (PMMA).

#### Materia base

DBTL: Dilaurato de dibutilestaño, fabricante: Sigma-Aldrich.

- 30 Aceite de parafina: Nujol, FLUKA AG

#### **Ejemplo 1:** producción de un poliéster altamente ramificado

- 233.2 g de ácido adípico (1.6 mol) y 266.0 g (1.33 mol) de un triol basado en trimetilolpropano, el cual había sido eterificado de manera aleatoria con unidades de óxido de 1,2-propileno, fueron introducidos inicialmente en un reactor de vidrio de 1000 ml provisto con agitación, condensador a reflujo, entrada para gas, acoplado a un sistema de vacío con trampa de frío interconectada y termómetro interno. Después de agregar 200 ppm de DBTL, la mezcla fue calentada a 150 °C. Durante esto, la presión interna fue reducida hasta un valor final de cerca de 10 mbar, de tal manera que el agua que se había formado era eliminada de manera controlada. La agitación se llevó a cabo durante 5.5 horas a esta temperatura. El número de ácido fue de 68 mg de KOH/g. Se agregaron 97 g del triol antes mencionado (0.8 equivalentes por grupo ácido) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción fue agitada durante cinco horas adicionales a una presión interna de cerca de 10 mbar y luego enfriada a temperatura ambiente a esta

presión. El producto final fue obtenido como un líquido viscoso, claro el cual tenía las siguientes propiedades: número de ácido= 26 mg de KOH/g; número de hidroxilo= 204 mg de KOH/g; viscosidad: 6800 mPas (75 °C)

**Ejemplo 2 - 8:** modificación del poliéster altamente ramificado con isocianato de estearilo

5 El poliéster altamente ramificado del Ejemplo 1 fue introducido inicialmente en un reactor de vidrio de 250 mL equipado con agitador, condensador a reflujo, entrada para gas, termómetro interno y embudo de goteo, el cual contenía la cantidad requerida de isocianato de estearilo. Las cantidades de poliéster altamente ramificado e isocianato de estearilo utilizadas se dan en la tabla a continuación.

10 El reactor fue calentado a 80 °C y el isocianato fue agregado gota a gota durante el transcurso de 15 minutos. La mezcla de reacción fue agitada entonces durante dos horas adicionales a 120 °C y el avance de la reacción fue monitorizado a través de la desaparición de los grupos isocianato con la ayuda de espectroscopia de IR (desaparición de la banda del isocianato en 2270 cm<sup>-1</sup>).

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8
Poliéster altamente ramificado (Ejemplo 1) [g]	50	50	51.2	76.6	50	50	50
% molar de NCO	40	50	60	70	80	90	100
Cantidad de isocianato de estearilo [g]	21.5	26.9	33.1	58	43.04	48.4	53.8

**Ejemplo 9:** formación gel mediante la adición del poliéster altamente ramificado modificado con estearilo al aceite de parafina

15 Cantidades diversas (0.5 a 20% en peso) de los polímeros en los ejemplos 3 a 8 fueron disueltas en aceite de parafina. La concentración a la cual ocurrió la formación visible de gel se da en la tabla a continuación:

Polímero del ejemplo...	3	4	5	6	7	8
Relación NCO/OH [%]	50	60	70	80	90	100
Concentración de formación de gel (%)	10	10	7	6	4	4

**REIVINDICACIONES**

1. El uso de un poliéster altamente ramificado que es completa o parcialmente sustituido por radicales C<sub>4</sub>- a C<sub>40</sub> alquilo o alqueno lineales o ramificados como espesante en formulaciones cosméticas y/o dermatológicas.
- 5 2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sustitución se lleva a cabo con un derivado de la fórmula R-CO-Y y/o R-NCO  
dónde  
R= C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub>-alquilo lineal o ramificado,  
Y= OR<sup>1</sup>, OC(O)R<sup>2</sup>, NR<sup>3</sup><sub>2</sub> o halógeno  
R<sup>1</sup>= hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> alquilo lineal o ramificado,
- 10 R<sup>2</sup>= C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub>-alquilo lineal o ramificado, donde R y R<sup>2</sup> pueden ser idénticos o diferentes,  
R<sup>3</sup>= hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquilo lineal o ramificado, donde los dos radicales R<sup>3</sup> pueden ser idénticos o diferentes uno de otro.
3. El uso, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la formulación cosmética comprende al menos un vehículo cosméticamente adecuado.
- 15 4. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 en formulaciones altamente cosméticas para la piel.
5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como espesante oleoso.