



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 654**

51 Int. Cl.:
C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03740625 .3**

86 Fecha de presentación : **16.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1495075**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54 Título: **Emulsiones sólidas a base de elastómero termoplástico.**

30 Prioridad: **17.04.2002 FR 02 04780**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **LABORATOIRES URGO**
42, rue de Longvic
21300 Chenove, FR

72 Inventor/es: **Auguste, Stéphane y**
Desmaison, Nadège

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 291 654 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).

ES 2 291 654 T3

DESCRIPCIÓN

Emulsiones sólidas a base de elastómero termoplástico.

5 La presente invención se refiere a emulsiones sólidas que comprenden un elastómero termoplástico del tipo copolímero de poli(estireno-olefina-estireno), una fase oleosa, una fase acuosa y un copolímero anfífilo así como a sus utilizaciones en particular con fines médicos, cosméticos o dermatológicos.

10 Existen muchas emulsiones de tipo agua en aceite o aceite en agua que se han desarrollado para aplicaciones variadas como la formulación de explosivos, de fertilizantes y más particularmente para la realización de productos para estar en contacto con la piel, heridas, mucosas o semimucosas y utilizables con fines médicos cosméticos dermatológicos o farmacéuticos.

15 Todas estas emulsiones convencionales se comportan como productos más o menos viscosos o pastosos que, debido a su falta de cohesión y de elasticidad, solamente pueden aplicarse por extensión y una vez aplicada sobre la piel tienden a retraerse sobre ella e incluso a manchar la ropa.

20 Para remediar estos problemas y otorgar una consistencia física a estas emulsiones, se ha propuesto incorporarles, en la fase acuosa u oleosa, factores de consistencia tales como ceras o gelificantes.

25 Pero la adición de estos productos no resuelve los problemas mencionados anteriormente de forma totalmente satisfactoria y hace más difícil la puesta a punto de emulsiones estables y bien toleradas. En efecto, para estabilizar la emulsiones que contienen dichos factores de crecimiento, es necesario incorporarles importantes cantidades de uno o varios agentes tensioactivos, con el riesgo correlativo de aumentar los problemas de tolerancia de estas emulsiones sobre la piel, heridas o mucosas.

Finalmente, debido a que estas emulsiones no son no cohesivas ni elásticas una vez aplicadas sobre la piel, no pueden retirarse de forma reversible de una sola pieza.

30 Por otro lado se conocen composiciones de tipo gel que se realizan a partir de un copolímero de secuencia poli (estireno-olefina-estireno) asociado a un plastificante, tal como un aceite plastificante, en particular un aceite mineral.

Jugando con la naturaleza (grado, masa molar) y la proporción de estos dos elementos, es posible obtener una gran gama de geles que presentan buenas propiedades de elasticidad y de cohesión.

35 Estas composiciones, que pueden utilizarse en muchos campos, se han descrito por ejemplo en las Patentes de Estados Unidos N° US 5 167 649 y US 4 369 284.

40 Sin embargo, estas composiciones conocidas presentan el inconveniente de ser totalmente hidrófobas debido a la naturaleza de sus constituyentes. Por lo tanto es imposible de incorporarles agua y no existe por lo tanto ningún gel de este tipo que contenga agua.

45 Esta hidrofobicidad se traduce en cierta cantidad de inconvenientes principales en el caso de su utilización sobre la piel, heridas o mucosas. En efecto, es imposible o muy difícil incorporar en estas composiciones conocidas productor hidrófilos, como por ejemplo principios activos o adyuvantes, cuya presencia puede mostrarse indispensable.

Las formulaciones que contiene dichos principios activos son difíciles de realizar y necesitan la adición de compuestos que aumentan su coste de fabricación y los problemas de tolerancia frente a la piel, heridas o mucosas.

50 Además, la hidrofobicidad de los geles conocidos conduce a la formación de una capa oclusiva que, debido a los fluidos biológicos (transpiración, exudación de la herida, etc.), provoca fenómenos de maceración y riesgos correlativos a la tolerancia.

55 Finalmente estos geles conocidos, al contrario que los hidrogeles que contienen agua, carecen de atractivo cosmético y no permiten otorgar una sensación de frío o de frescor al contacto con la piel, heridas o mucosas.

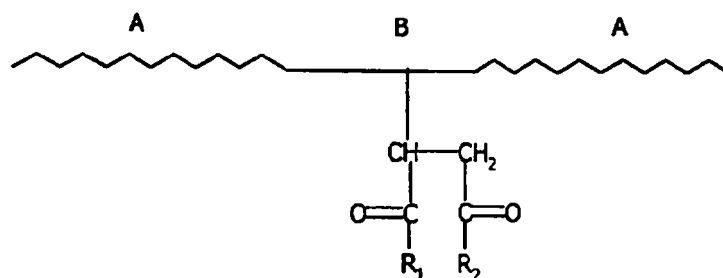
60 Será deseable por lo tanto disponer de nuevas composiciones que acumulen las ventajas de las emulsiones convencionales y de las composiciones de tipo gel a base de copolímeros de secuencia poli(estireno-olefina-estireno) es decir composiciones que contengan a la vez una fase acuosa y una fase oleosa y que presenten propiedades de cohesión y de elasticidad que permitan su manipulación, su conformación y su fácil retirada de una sola pieza después de la aplicación y que en el caso de su utilización sobre la piel, heridas o mucosas se toleren bien, sean estables y capaces de incorporar y de liberar productos o principios activos hidrófilos o lipófilos y si fuera necesario, de otorgar una sensación de frío o de frescor.

65 La presente invención tiene como objeto resolver el problema técnico que consiste en proporcionar nuevas composiciones que respondan a estos objetivos, que se presenten en forma emulsiones, de tipo agua en aceite o aceite en agua, elásticas y cohesivas y que se denominarán en esta solicitud mediante la expresión ("emulsiones sólidas").

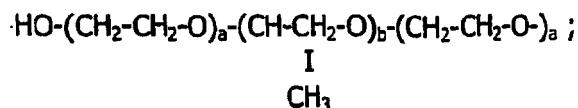
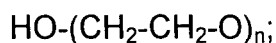
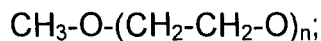
ES 2 291 654 T3

De este modo, de acuerdo con un primer aspecto, la presente solicitud pretende cubrir una emulsión sólida caracterizada porque comprende:

- un elastómero termoplástico, seleccionado entre los copolímeros de secuencia poli(estireno-olefina-estireno), poli(estireno-olefina) y sus mezclas
- una fase oleosa constituida por un plastificante líquido
- una fase acuosa y
- un copolímero anfífilo de bloques de tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B, en el que el bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero ABA representarse esquemáticamente con la siguiente estructura:



en la que R_1 y R_2 iguales o diferentes representan un grupo hidrófilo de masa molar media inferior a 10.000, seleccionado entre los siguientes grupos:



en los que n , a y b representan un número entero.

Estas emulsiones sólidas presentan una excelente conformabilidad y su dureza puede regularse fácilmente, lo que permite obtener productos que varían entre un gel cohesivo y un sólido, utilizables no solamente en múltiples campos de aplicación, al igual que los geles conocidos a base de copolímeros de secuencia, sino también en aplicaciones donde pueden entrar en contacto con la piel, heridas o mucosas.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención pretende cubrir la utilización de estas nuevas emulsiones sólidas para la realización de productos para fines médicos, dermatológicos o cosméticos y que pueden entrar en contacto con heridas, la piel o mucosas.

La descripción detallada que se presenta a continuación de los diferentes constituyentes de las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención permitirá comprender mejor la naturaleza y las aplicaciones de esta invención.

Descripción de la invención

El copolímero anfífilo utilizado en la realización de las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención es un copolímero de bloques de tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B, en el que este bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero anfífilo ABA representarse esquemáticamente con la siguiente estructura:

ES 2 291 654 T3

En efecto según las condiciones de almacenamiento y en particular según el grado de secado de este SEBS maleinizado, una parte de estas funciones de anhídrido succínico puede presentarse en sus formas ácidas después de la apertura del anhídrido en presencia de agua. Entonces la reacción se realiza también entre las funciones ácidas y el compuesto hidrófilo.

5

Los compuestos hidrófilos que se injertan sobre el SEBS maleinizado son de 3 tipos:

A/ Polietilenglicoles denominados en lo sucesivo abreviadamente PEG

10 Estos son polímeros hidrófilos, higroscópicos y estables térmicamente. Se utilizan en muchos campos industriales. Son muy conocidos por el experto en la materia. Son polímeros de cadenas cortas que poseen funciones hidroxilo en los extremos. Su masa molar media varía entre 200 y 20.000.

Su composición corresponde a la siguiente estructura:

15

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n representa un número entero.

Dichos productos son comercializados por ejemplo por la compañía Aldrich con la denominación poli(etilenglicol) seguida de la masa molar media del PEG considerado, por ejemplo poli(etilenglicol) 2.000.

20

En el marco de la presente invención solamente se utilizan copolímeros anfífilos en los cuales los PEG son de masa molar media inferior o igual a aproximadamente 10.000 (teniendo n por lo tanto como máximo un valor de 230). En efecto, más allá de esto la reacción de injerto se vuelve difícil e incluso imposible.

25 Ventajosamente, se utilizarán PEG que tienen una masa molar media comprendida entre 1.000 y 8.000 y en particular el PEG que tiene una masa molar media de 2.000 (n = 45).

B/ Polietilenglicoles de mono metil éter denominados en lo sucesivo abreviadamente PEGME

30 Son también polímeros de cadena corta utilizados como los PEG en muchos campos y bien conocidos por el experto en la materia.

Tienen la siguiente estructura:

35

$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, en la que n es un número entero y su masa molar media varía entre 200 y 20.000.

Dichos productos son comercializados por ejemplo por la compañía Aldrich con la denominación poli(etilenglicol) metil éter seguido de la masa molar media del PEGME considerado, por ejemplo poli(etilenglicol)metiléter 2.000.

40 En el marco de la presente invención se utilizan copolímeros anfífilos en los que, al igual que para los PEG, solamente se utilizan PEGME de masa molar media inferior igual a aproximadamente 10.000 (teniendo n como máximo un valor de 230).

45 Ventajosamente, se utilizarán PEGME que tienen una masa molar media comprendida entre 1.000 y 8.000 y en particular el PEGME que tiene una masa molar media de 2.000 (n = 45).

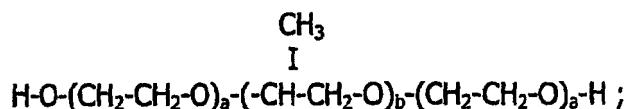
C/ Copolímeros de polietileno-polipropilenglicol

Son copolímeros muy conocidos que se denominarán en lo sucesivo abreviadamente PEO/PPO/PEO.

50

Son copolímeros tribloque cuya parte central es un bloque de óxido de propileno y los extremos bloques de óxido de polietileno que tienen la siguiente estructura:

55



60 en la que a y b son números enteros.

Se denominan a menudo con el término general de poloxámero.

65 Existen para estos productos muchos grados caracterizados por los valores de a y b que definen sus masas molares medias. De este modo pueden mencionarse:

- poloxámero 124: a = 12 b = 20 masa molar media comprendida entre 2.090 y 2.360

ES 2 291 654 T3

- poloxámero 188: a = 80 b = 27 masa molar media comprendida entre 7.680 y 9.510.
- poloxámero 407: a = 101 b = 56 masa molar media comprendida entre 9.840 y 14.600.

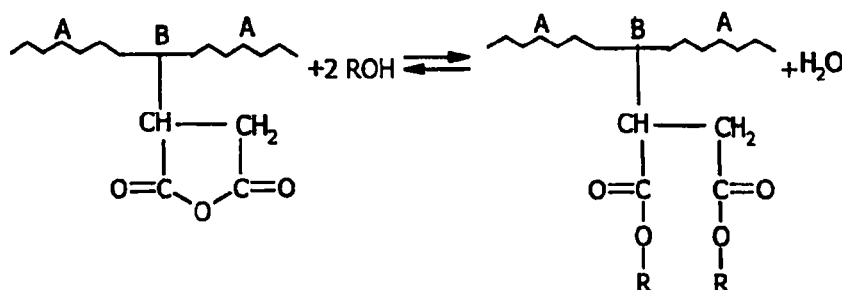
5 Se comercializan por ejemplo por la compañía BASF con la denominación Pluronic®.

En este caso, al igual que anteriormente, solamente se utilizarán los PEO/PPO/PEO de masa molar media inferior o igual a aproximadamente 10.000.

10 En el marco de la presente invención se preferirá un PEO/PPO/PEO de masa molar cercana a 2.000 como por ejemplo el producto comercializado con la denominación poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) 1.900 por la compañía Aldrich de masa molar media igual a 1.900.

15 Los copolímeros anfífilos utilizables en el marco de la presente invención pueden prepararse fácilmente mediante reacción de esterificación entre las funciones de anhídrido succínico del SEBS maleinizado y las funciones hidroxilo de los PEG, PEGME o PEO/PPO/PEO utilizados.

20 La reacción de un alcohol con una función anhídrido da de forma reversible un éster. En el marco de la presente invención, esta esterificación puede representarse mediante el siguiente esquema simplificado:



25 Para favorecer la reacción de esterificación se introduce un exceso de funciones hidroxilo con respecto a las funciones anhídrido. La reacción se cataliza ventajosamente con un ácido y el agua formada se elimina por destilación azeotrópica para desplazar el equilibrio hacia el producto injertado. La reacción se realiza preferentemente en atmósfera inerte.

30 De este modo se preparan dichos copolímeros anfífilos de acuerdo con un procedimiento en el que se realiza una reacción de esterificación entre las funciones de anhídrido succínico que tiene la parte poli(etileno-butileno) de un copolímero de poli(estireno)-poli(etileno-butileno)-poli(estireno) (SEBS maleinizado) y las funciones hidroxilo de un compuesto hidrófilo seleccionado entre polietilenglicoles (PEG), polietilenglicol mono metiléter (PEGME) y copolímeros de polietileno-polipropilenglicol (PEO/PPO/PEO) de masa molar media inferior o igual a 10.000 o sus mezclas, preferentemente en presencia de un catalizador ácido, eliminando el agua formada y con un exceso de funciones hidroxilo con respecto a las funciones anhídrido succínico del SEBS maleinizado.

35 De forma más exacta el procedimiento de síntesis es el siguiente:

50 Se disuelve con calor (a aproximadamente 120°C, temperatura de reflujo del disolvente) y con agitación el SEBS maleinizado en un disolvente, preferentemente tolueno.

55 Se prepara por separado una solución de al menos un compuesto hidrófilo (PEG, PEGME, PEO/PPO/PEO o sus mezclas) calentando este(os) último(s) a su temperatura de fusión con agitación en un disolvente, preferentemente tolueno. Se utiliza ventajosamente un exceso de compuestos hidrófilos. La cantidad de funciones hidroxilo con respecto a la cantidad de funciones anhídrido puede variar entre 2,5 y 20.

60 A la solución de copolímero SEBS maleinizado obtenida previamente con agitación y siempre a la temperatura de reflujo, se le añade una cantidad catalítica (aproximadamente varias gotas) de ácido, por ejemplo de ácido sulfúrico y después la solución de compuesto(s) hidrófilo(s) en el disolvente, preparada anteriormente.

65 Se agita en destilación azeotrópica esta mezcla a la temperatura de reflujo durante de 30 minutos a 5 horas según la naturaleza del(los) compuesto(s) hidrófilo(s) hasta la realización completa de la reacción de esterificación entre las funciones anhídrido (o sus formas ácidas opcionales) de los grupos succínicos del SEBS maleinizado y las funciones hidroxilo del(los) compuesto(s) hidrófilo(s). El estado de avance de la reacción se sigue utilizando técnicas bien conocidas por el experto en la materia, por ejemplo mediante espectroscopia de infrarrojos hasta la desaparición del pico de absorción de los carbonilos del anhídrido es decir 1785 cm⁻¹.

ES 2 291 654 T3

Entonces se precipita la mezcla de reacción con calor a aproximadamente 90-100°C en un disolvente de precipitación adecuado como por ejemplo etanol o una mezcla de etanol/agua, representando dicho disolvente de precipitación aproximadamente 4 veces el volumen del conjunto de los disolventes de reacción utilizados.

5

Después de la filtración, se eliminan los disolventes residuales del copolímero SEBS anfífilo obtenido, por evaporación en una estufa al vacío a 40-50°C.

10

Entonces es necesario purificar este último para eliminar el(los) compuesto(s) hidrófilo(s) PEG, PEGME o PEO/PPO/PEO utilizado(s) en exceso todavía presente(s).

Por lo tanto se disuelve el polímero anfífilo obtenido en agitación a aproximadamente 90-110°C en tolueno y se vuelve a precipitar la solución obtenida en el mismo disolvente y el mismo volumen que durante la etapa de precipitación realizada anteriormente al finalizar la síntesis.

15

Análogamente el copolímero SEBS anfífilo se recupera por filtración y se seca de nuevo en la estufa al vacío a 40-50°C.

20

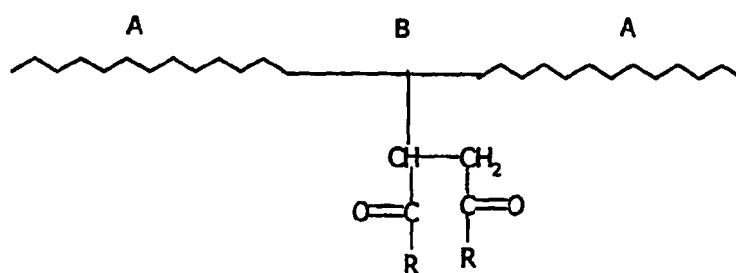
Se repite esta etapa de purificación hasta la eliminación total del(los) compuesto(s) hidrófilo(s) verificando de acuerdo con técnicas conocidas por el experto en la materia la ausencia del pico de este(os) último(s) por cromatografía de permeación en gel (GPC).

En el marco de la presente invención, se utilizará este copolímero anfífilo en emulsiones sólidas a una concentración del orden del 0,05 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

25

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se utilizará un copolímero anfífilo de bloques del tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B, en el que este bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero anfífilo ABA representarse con la siguiente estructura

30



35

40

45

en la que R representa a un grupo $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$ de masa molar media igual a 2000 es decir $n = 45$.

Se preferirá más particularmente un copolímero anfífilo tal que tenga una masa molar media, medida mediante cromatografía de permeación en gel, del orden de 50.000 dalton.

50

Preferentemente, se utilizará este último en emulsiones sólidas a una concentración del orden del 0,05 al 20% y en particular del 0,05 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

55

Los elastómeros termoplásticos de tipo copolímeros de secuencia (estireno-olefina-estireno) o copolímeros de secuencia (estireno-olefina) que pueden utilizarse en el marco de la presente invención son los utilizados habitualmente por el experto en la materia en la preparación de composiciones como por ejemplo adhesivos sensibles a la presión y a este respecto nos podremos remitir a la obra editada en 1989 por Donatas Satas "Handbook of Pressure Sensitive Technology", 2ª edición, capítulo 13, páginas 317 a 359, a las solicitudes de patente europea publicadas con los números EP 758 009 o EP 723 571 o a los documentos del estado de la técnica mencionados anteriormente.

60

Estos son por lo tanto copolímeros tribloque de tipo ABA que tienen dos bloques terminales termoplásticos A de estireno y una secuencia central de elastómero B que es una olefina, o copolímeros dibloque de tipo AB que tienen un bloque termoplástico A de estireno y una secuencia de elastómero B que es una olefina. Las secuencias B de olefina de estos copolímeros pueden estar compuestas por olefinas insaturadas como por ejemplo isopreno o butadieno o por olefinas saturadas como por ejemplo etileno-butileno o etileno-propileno.

65

Podremos utilizar, en el marco de la presente invención, el conjunto de estos productos en solitario o en forma de mezcla.

ES 2 291 654 T3

En el caso de una mezcla de copolímeros tribloque ABA y de copolímeros dibloque AB, podremos emplear mezclas de copolímeros tribloque ABA y de copolímeros dibloque AB comerciales que ya están disponibles o realizar una mezcla en cualquier proporción seleccionada anteriormente a partir de dos productos de forma independiente.

5 Los productos con secuencia central insaturada los conocen bien los expertos en la materia y se comercializan por ejemplo por la compañía SHELL con la denominación KRATON® D. También pueden mencionarse para los copolímeros de poli(estireno-isopreno-estireno) (abreviadamente SIS) los productos comercializados con las denominaciones KRATON® D 1107 o KRATON® D 1161 y para los copolímeros de poli(estireno-butadieno-estireno) por ejemplo el producto comercializado con la denominación KRATON® D 1102. Otros polímeros de poli(estireno-isopreno-estireno) también se comercializan por la compañía EXXON CHEMICAL con la denominación VECTOR®
10 como por ejemplo el producto comercializado con la denominación VECTOR® 4113. Como ejemplo de una mezcla comercial de copolímeros tribloque ABA y dibloque AB, puede utilizarse el producto comercializado por la compañía EXXON CHEMICAL con la denominación VECTOR® 4114, en el que B es isopreno.

15 Todos estos copolímeros a base de isopreno o de butadieno presentan generalmente un contenido de estireno comprendido entre el 10 y el 52% en peso con respecto al peso total de dicho copolímero.

En el marco de la presente invención se preferirán los copolímeros de secuencia tribloque de poli(estireno-isopreno-estireno) que tienen un contenido de estireno comprendido entre el 14 y el 30% en peso con respecto al peso de dicho SIS y en particular el producto comercializado por la compañía SHELL con la denominación KRATON® D 1161.

20 Los productos de secuencia central saturada también los conocen bien los expertos en la materia y se comercializan por ejemplo por la compañía SHELL con la denominación KRATON® G para los copolímeros de secuencia poli(estirenoetileno-butileno-estireno) (abreviadamente SEBS) como por ejemplo los productos comercializados con las denominaciones KRATON® G 1651 o KRATON® G 1654 o por la compañía KURARAY con la denominación SEPTON® para los copolímeros de secuencia poli(estireno-etileno-propileno-estireno) (abreviadamente SEPS).

25 Como ejemplo de mezclas comerciales de copolímeros tribloque-dibloque, pueden mencionarse el producto cuya secuencia de olefina es etileno-butileno comercializado por la compañía SHELL con la denominación KRATON® G 1657.

30 Como ejemplo de una mezcla particular tribloque-dibloque, que puede utilizarse en el marco de la presente invención, pueden mencionarse la mezcla de un SEBS tribloque como el producto comercializado por la compañía SHELL con la denominación KRATON® G 1651 con un material dibloque de poli(estireno-olefina) como el poli(estireno-etileno-propileno) comercializado por la compañía SHELL con la denominación KRATON® G 1702.

35 En el marco de la presente invención, se preferirán los copolímeros tribloque SEBS o SEPS y en particular los que tienen un contenido de estireno comprendido entre el 25 y el 45% en peso con respecto al peso de dicho SEBS. Se preferirá más particularmente el producto comercializado por la compañía SHELL con la denominación KRATON® G 1651.

40 De forma general, se utilizará el elastómero termoplástico de acuerdo con la naturaleza del copolímero secuenciado en una cantidad del orden del 2 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición. Preferentemente, se utilizará un elastómero termoplástico que tenga una masa molar media superior a la del copolímero anfífilo y preferentemente del orden de 100.000 dalton. En este caso, se utilizará entonces este último preferentemente en una cantidad del orden del 2 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Si fuera necesario, podremos añadir a estos copolímeros de secuencia agentes antioxidantes. Por agentes antioxidantes, se entiende en este documento los compuestos empleados habitualmente por los expertos en la materia para asegurar la estabilidad frente a oxígeno, calor, ozono y rayos ultravioleta de los compuestos utilizados en las formulaciones a base de elastómero termoplástico. Puede utilizarse uno o varios de estos agentes antioxidantes en asociación.

50 Pueden mencionarse como agentes antioxidantes apropiados antioxidantes fenólicos, como por ejemplo los productos comercializados por la compañía CIBA-GEIGY con las denominaciones IRGANOX® 1010, IRGANOX® 565, IRGANOX® 1076 y antioxidantes de azufre como por ejemplo dibutiltiocarbonato de cinc comercializado por la compañía AKZO con la denominación PERKACIT® ZDBC.

55 En las emulsiones sólidas de acuerdo con la presente invención, la fase oleosa es una fase hidrófoba y lipófila que está compuesta por un plastificante líquido. Se denomina como "plastificante líquido", los plastificantes que utiliza habitualmente el experto en la materia para la preparación de composiciones que comprenden elastómeros termoplásticos en particular de tipo copolímeros de secuencia poli(estireno-olefina-estireno) como por ejemplo adhesivos termofusibles sensibles a la presión y que son productos que permiten mejorar sus propiedades de extensión, de flexibilidad, de extrudabilidad o de empleo y que a este respecto nos podemos remitir a los documentos del estado de la
65 técnica mencionados anteriormente.

Estos plastificantes líquidos son compuestos compatibles con la secuencia central de olefina de los copolímeros de secuencia utilizados. Se utilizan muy a menudo, como plastificante líquido, aceites plastificantes y en particular aceites

ES 2 291 654 T3

minerales que están formados por compuestos de naturaleza parafínica, nafténica o aromática o por sus mezclas en proporciones variables.

De este modo pueden mencionarse como ejemplos de aceites minerales los productos comercializados por la compañía SHELL con la denominación ONDINA[®] y RISELLA[®] para las mezclas a base de compuestos nafténicos y parafínicos o con la denominación CATENEX[®] para las mezclas a base de compuestos nafténicos, aromáticos y parafínicos.

En el marco de la presente invención se preferirán los aceites de parafina y en particular el aceite comercializado por la compañía SHELL con la denominación ONDINA[®] 15.

También puede utilizarse como plastificante líquido, no un aceite plastificante sino productos de síntesis a base de mezclas líquidas de hidrocarburos saturados como por ejemplo los productos comercializados por la compañía TOTAL con la denominación GEMSEAL como en particular el producto GEMSEAL[®] 60 que es una mezcla isoparafínica de una fracción de hidrocarburo totalmente hidrogenada.

En el marco de la realización de emulsiones sólidas de acuerdo con la invención, se utilizará preferentemente una concentración de plastificante líquido del orden del 25 al 90% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida y preferentemente del 30 al 75% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida.

La fase acuosa de las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención es principalmente agua. Podremos utilizar cualquier tipo de agua según los campos de aplicación previstos como por ejemplo agua de manantial, agua corriente, agua desmineralizada, purificada, desionizada o esterilizada.

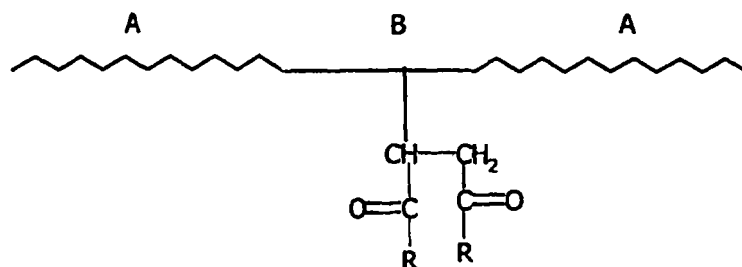
Por supuesto podremos incorporar con esta agua cualquier adyuvante útil para conservar a lo largo del tiempo estas propiedades de pureza o de esterilidad o cualquier producto utilizado generalmente en la realización de emulsión convencional que se incorporan en la fase acuosa. Por supuesto, el experto en la materia se encargará de que la introducción o las proporciones de estos productos no alteren las propiedades de cohesión y de elasticidad de las emulsiones sólidas obtenidas.

Análogamente, según la aplicación prevista podremos introducir cantidades muy reducidas de agua del orden del 1% en peso con respecto al peso total de la emulsión o grandes cantidades que lleguen hasta el 60% o más en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida.

En el marco de la presente invención, se prefieren emulsiones sólidas que comprenden el orden del 5 al 60% en peso de agua y más particularmente del 10 al 50% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida.

Una emulsión sólida preferida actualmente de acuerdo con la invención comprende:

- De 2 a 10 partes en peso de un elastómero termoplástico de masa molar media superior o igual a 100.000 dalton.
- De 30 a 75 partes en peso de plastificante líquido.
- De 2 a 50 partes en peso de agua y
- De 0,05 a 5 partes en peso de un copolímeros anfífilo de bloque de tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B, en el que bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo representarse dicho copolímero anfífilo ABA esquemáticamente mediante la siguiente estructura:



en la que R representa a un grupo $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$ de masa molar media igual a 2000 es decir $n = 45$ y que tiene una masa molar media medida mediante cromatografía de permeación en gel de 50.000 dalton.

ES 2 291 654 T3

Al igual que las emulsiones convencionales y los geles a base de copolímeros de secuencia descritos anteriormente, las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención pueden utilizarse en múltiples campos gracias a su excelente capacidad de formulación y a su carácter hidrófilo que puede regularse fácilmente en función de la utilización prevista.

5 En efecto, las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención son productos termofusibles que se fabrican fundiendo y mezclando los constituyentes a la temperatura de fusión del elastómero termofusible utilizado de acuerdo con la técnica bien conocida por los expertos en la materia denominada con el nombre de procedimiento "holt melt". Gracias a las propiedades reológicas de las emulsiones sólidas de la invención, la mezcla homogénea obtenida finalmente puede, por lo tanto, formularse o combinarse con otros elementos, antes de la refrigeración, para realizar un producto
10 final.

De este modo pueden realizarse productos finales en diversas formas geométricas mediante moldeado o extrusión como por ejemplo placas conformables de grosor variable, espaguetis, películas o gránulos. También puede depositarse la emulsión sólida caliente sobre un elemento que forma un soporte, por ejemplo mediante untado.

15 Todas estas posibilidades ofrecen muchas ventajas y se han mostrado particularmente útiles en la realización de productos con fines médicos, dermatológicos, farmacéuticos o cosméticos. Las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención podrán incorporarse fácilmente en cualquier dispositivo para entrar en contacto con la piel, heridas o mucosas, por ejemplo una tiritita o una venda para el tratamiento o la protección de la piel, de heridas, de quemaduras, de ampollas, de lesiones dermoepidérmicas superficiales, profundas, crónicas o agudas; un parche para la liberación
20 tópica o sistémica de principios activos; un producto para la limpieza o el cuidado de la piel, como por ejemplo un producto desincrustante o antiarrugas; o incluso un electrodo.

Las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención pueden utilizarse también en solitario, en cosmetología o dermatología para realizar geles o pomadas que pueden retirarse de una sola pieza o en el campo del tratamiento de quemaduras, para realizar placas de recubrimiento conformables o también en cirugía para realizar un material biocompatible implantable, por ejemplo un refuerzo de la pared abdominal.

Además, gracias a su capacidad para contener agua o un principio activo hidrófilo en un medio con fuerte contenido hidrófobo y viceversa, pueden incorporarse diversos compuestos durante la formulación de la emulsión sólida. Estos compuestos pueden ser adyuvantes o principios activos utilizados habitualmente en el campo dermatológico, cosmético o farmacológico. Como adyuvantes que pueden incorporarse de este modo, pueden mencionarse antioxidantes, conservantes, perfumes, cargas, absorbedores de olor, materias colorantes, filtros de UV, electrolitos para conducir la corriente eléctrica, reguladores de pH, bactericidas, partículas magnetizables, microcápsulas o microesferas.

35 Las cantidades de estos diferentes adyuvantes son las que se utilizan convencionalmente en el campo considerado y por ejemplo del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la emulsión. Como agente activo, puede incorporarse uno o varios principios activos seleccionados entre la siguiente lista: vitaminas y sus derivados, glicerina, colágeno, ácido salicílico, aceites esenciales aromáticos, cafeína, principios activos antirradicales libres, hidratantes, despigmentantes (tales como el ácido Kójico), liporreguladores, agentes anti-acné, antienvjecimiento, suavizantes, descongestionantes, antiarrugas, refrescantes, agentes queratolíticos y agentes aceleradores de la cicatrización, protectores vasculares, antibacterianos tales como sulfadiazina argéntica, antifúngicos, antitranspirantes, desodorantes, agentes acondicionadores de la piel, compuestos insensibilizadores, inmunomoduladores y nutritivos, extractos vegetales como por té verde, árnica, hamamelis, oligoelementos, anestésicos locales, anti-inflamatorios, hormonas, mentol, retinoides, DHEA, extractos de algas, de hongos, de levadura, de bacterias, de proteínas hidrolizadas, parcialmente hidrolizadas o no, o enzimas.

El o los principios activos pueden estar presentes por ejemplo a una concentración que varía entre el 0,01 y el 20%, preferentemente entre el 0,1 y el 5% y mejor entre el 0,5 y el 3% del peso total de la emulsión.

50 Estos adyuvantes o estos principios activos, de acuerdo con su naturaleza, pueden introducirse en la fase hidrófoba y lipófila o en la fase acuosa. Por supuesto, el experto en la materia se encargará de seleccionar los principios activos o adyuvantes opcionales complementarios y/o su cantidad de tal manera que las propiedades ventajosas de cohesión y de elasticidad de la emulsión sólida de acuerdo con la invención no se alteren o no se alteren sustancialmente mediante la adición prevista.

En el marco de la realización de productos con fines, médicos, dermatológicos o cosméticos como por ejemplo parches, tiritas, electrodos, la emulsión sólida que sirve de reserva de principios activos o de adyuvantes se asocia en general a un soporte.

60 Dado que la emulsión sólida es termofusible, se realiza en este caso el untado de la emulsión sobre un soporte adecuado con el gramaje adecuado, de acuerdo con la técnica bien conocida por los expertos en la materia denominada con el nombre de procedimiento holt melt. El producto final podrá fijarse sobre la piel, una herida o sobre las mucosas con ayuda si fuera necesario de un adhesivo por ejemplo periférico.

65 La elección del soporte se realiza en función de las propiedades deseadas (estanqueidad, elasticidad según el tipo de producto y aplicación buscada).

ES 2 291 654 T3

Puede presentarse en forma de una película de un grosor variable de 5 a 150 μm o de un no tejido o de una espuma que tenga un grosor de 10 a 500 μm . Estos soportes a base de materiales sintéticos o naturales son los que se utilizan generalmente por los expertos en la materia en el campo de las aplicaciones previstas anteriormente.

5 Pueden mencionarse de este modo espumas de polietileno, de poliuretano, de PVC no tejidos de polipropileno, poliamida, poliéster o complejos realizados a base de una película y un no tejido.

En la práctica, la superficie de la emulsión sólida que no está unida al soporte, podrá recubrirse con una capa o una película de protección que puede retirarse antes de la utilización del producto. El conjunto formado de este modo podrá él mismo envasarse en una protección estanca realizada por ejemplo por medio de complejos de polietileno-aluminio o en blisteres.

Las características y aplicaciones de la invención se entenderán mejor con la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realización. Por supuesto, el conjunto de estos elementos no es en absoluto limitante sino que se proporciona únicamente como ilustración.

Por razones de simplicidad, en primer lugar se proporcionará un ejemplo de síntesis de un copolímero anfífilo representativo que se utilizará en todas las composiciones adhesivas que se dan como ejemplo a continuación.

20 El procedimiento de síntesis de este copolímero se describe en la preparación I a continuación.

Para realizar la síntesis de este último, se utiliza un reactor provisto de un refrigerador, equipado con un desecador, de una cámara de vacío y con nitrógeno si la reacción se realiza en atmósfera inerte, y de una trampa de destilación Dean Stark para eliminar el agua formada mediante destilación azeotrópica.

25 Preparación I

En nitrógeno se introducen en el reactor 150 ml de tolueno y se le añaden 20 g de KRATON G 1901[®] (copolímero de SEBS maleinizado) comercializado por la compañía SHELL. Se calienta a la temperatura de reflujo (aproximadamente 110°C) con agitación hasta la disolución total del copolímero SEBS maleinizado. Por separado se prepara una solución de PEGME de masa molar 2.000 comercializado por la compañía Aldrich con la denominación poli(etilenglicol)metiléter 2000. De este modo se disuelven en agitación 32,32 g de PEGME 2000 calentándolo a su temperatura de fusión en 100 ml de tolueno. A la solución de copolímero SEBS maleinizado obtenida anteriormente, se le añaden siempre con agitación y en la temperatura de reflujo, aproximadamente 20 gotas de ácido sulfúrico. A continuación se añade siempre en agitación y a temperatura de reflujo la solución de PEGME 2000 en tolueno preparada anteriormente. De este modo se obtienen en este caso 4 funciones hidroxilo para cada función anhídrido. Se agita siempre a temperatura de reflujo la mezcla obtenida hasta la realización completa de la reacción de esterificación, es decir en este caso aproximadamente de 30 a 40 minutos. Entonces se precipita con calor, a aproximadamente 90 a 100°C, la solución en 1,5 litros de una mezcla de agua-etanol 50/50. Después de la filtración los disolventes residuales se eliminan del precipitado obtenido por evaporación en una estufa al vacío a 40-50°C. Para purificar el polímero anfífilo obtenido es necesario eliminar el PEGME 2000 en exceso que no ha reaccionado durante la síntesis. Para esto, se redisuelve con calor a aproximadamente 90-100°C, agitando, el polímero anfífilo en de 100 a 150 ml de tolueno y la solución obtenida se precipita de nuevo en 1,5 l de una mezcla de agua-etanol 50/50. Después de la filtración el precipitado recuperado se seca al vacío a 40-50°C. Se repite esta etapa de purificación (redisolución-precipitación y secado al vacío) hasta la eliminación total del PEGME 2000. De este modo se obtiene un copolímero anfífilo en el que R₁ y R₂ representan un grupo CH₃-O-(CH₂-CH₂-O)_n en el que n = 45 que tiene una masa molar media medida mediante cromatografía de permeación en gel, con tetrahidrofurano como disolvente a un caudal de 1 ml por minuto, en una columna comercializada por la compañía WATERS con la denominación STYRAGEL HR4 y con un detector del índice de refracción, del orden de 50.000 dalton.

50 Ejemplos de emulsiones sólidas de acuerdo con la invención

Se han realizado después varias emulsiones sólidas de acuerdo con la invención siguiendo el siguiente procedimiento de fabricación:

55 La mezcla de los diferentes constituyentes se realiza en un reactor cerrado, que se calienta a una temperatura que varía entre 100 y 130°C, según la naturaleza del elastómero termoplástico para fundir este último.

60 La agitación se realiza gracias a una mezcla provista de una hélice defloculante a una velocidad de aproximadamente 500 vueltas por minuto.

En un primer momento, se introducen en el reactor calentado a aproximadamente 100 y 130°C el copolímero anfífilo, agua, el plastificante líquido y todos los demás compuestos, principios activos o adyuvantes, que no pueden degradarse a esta temperatura excepto el elastómero termoplástico, después se agita la mezcla formada de este modo de forma continua hasta obtener una mezcla homogénea.

En segundo lugar, se incorpora en esta mezcla el elastómero termoplástico y se continúa la agitación siempre entre 100 y 130°C hasta la obtención de una mezcla homogénea. Si fuera necesario el elastómero termoplástico pue-

ES 2 291 654 T3

de mezclarse y fundirse con una pequeña parte del plastificante líquido antes de la incorporación para facilitar su homogeneización con la mezcla anterior.

Si fuera necesario, se deja enfriar a una temperatura inferior a 100°C y se incorpora entonces cualquier compuesto que puede degradarse a temperatura superior por ejemplo adyuvantes, principios activos liposolubles o hidrosolubles tales como un extracto seco de Árnica en el ejemplo 1 y se agita hasta la obtención de una mezcla homogénea.

A continuación la emulsión sólida está preparada para la utilización por ejemplo moldeada, extruída, o incluso incorporada en un producto mediante untado.

Los constituyentes utilizados para la realización de las emulsiones sólidas que se describen a continuación son los siguientes:

- PREPARACIÓN 1 copolímero anfífilo.
- KRATON D 1161® SIS comercializado por la compañía SHELL.
- ONDINA 15® aceite mineral comercializado por la compañía SHELL.
- GEMSEAL® 60 mezcla líquida de hidrocarburos saturados comercializada por la compañía TOTAL.
- AGUA
- EXTRACTO DE ÁRNICA principio activo hidrófilo.

Las cantidades de los diferentes constituyentes de estas emulsiones sólidas expresadas en porcentaje en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida se presentan en la tabla I.

TABLA I

	EJ. 1	EJ. 2	EJ. 3	EJ. 4	EJ. 5	EJ. 6
PREPARACIÓN I	0,1	2	0,5	1	1	0,25
KRATON D 1161®	10	2	9	5	10	10
ONDINA 15®		44	66			
GEMSEAL® 60	62,1			47	66	70
AGUA	19,8	52	25	47	23	25
EXTRACTO DE ÁRNICA	8					

Los ejemplos de la Tabla I ilustran las ventajas de la invención. Se constata que la incorporación de cantidades muy reducidas de copolímeros anfífilos, del orden del 0,1 al 0,5% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida en los ejemplos 1, 3 y 6, permite incorporar hasta del 20 al 25% en peso de agua a un gel hidrófobo a base de KRATON® D y de plastificante líquido.

Análogamente, se ha incorporado en la emulsión sólida del ejemplo 1, el 8% en peso de un principio activo hidrófilo, un extracto de Arnica.

Si fuera necesario, puede untarse esta emulsión sólida con calor sobre un soporte sólido con un adhesivo periférico y se obtiene entonces por ejemplo un parche de Arnica que otorga frescor y actividad de Arnica para tratar golpes y magulladuras. Opcionalmente podemos no utilizar soporte y realizar directamente una película o una placa que contenga Arnica y que sea aplicable sobre la piel con ayuda de una venda.

Finalmente, en los ejemplos 2 y 4, se constata la obtención de emulsiones sólidas a base de KRATON® D 1161 que contienen hasta el 50% de agua.

Por otro lado se comparan las propiedades reológicas de una emulsión sólida de acuerdo con la invención, con las de una emulsión convencional ensayando sus capacidades de deformación bajo tensión.

De este modo se ha ensayado una emulsión sólida de acuerdo con la invención, la del ejemplo 5, y una emulsión convencional compuesta por el producto comercializado por la compañía URGO con la denominación URGO® quemaduras.

ES 2 291 654 T3

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- *Material y equipo*

5 Se utiliza un reómetro BOHLIN (tipo CS) con tensión fijada. El ensayo se realiza a la temperatura de 25°C.

El principio del ensayo de relajación y tensión es el siguiente:

10 Se aplica una tensión suficiente para deformar la muestra durante 60 segundos.

A continuación se suprime esta tensión y se mide durante 120 segundos la deformación resultante y, expresada en porcentaje, de la muestra.

15 El aparato proporciona directamente curvas que ilustran las propiedades de deformación de la muestra.

En el caso presente, los dos productos tienen propiedades muy diferentes y no se les puede aplicar la misma tensión.

20 En efecto, con el aparato utilizado a una tensión de 50 Pascales, la deformación de la emulsión sólida es insuficiente para medirla a menos que se aplique una tensión de 100 Pascales, en el caso de la emulsión convencional, la medición no puede realizarse ya que una parte de la emulsión se proyecta bajo el efecto de la rotación al exterior de las placas.

Las condiciones de realización del ensayo con el reómetro BOHLIN para cada producto se han adaptado por lo tanto para tener en cuenta estos elementos y tener sin embargo resultados comparables.

25 - *Emulsión para quemaduras*

30 La muestra a analizar (aproximadamente 1 gramo) se coloca entre un plano inferior estacionario y un cono superior (diámetro 40 mm, ángulo 40 grados).

- *Emulsión sólida del ejemplo 5*

35 La muestra a analizar (aproximadamente 1 gramo) se coloca entre dos placas paralelas (diámetro 20 mm, distancia entre las placas 1 mm). Se tiene mucho cuidado de que la muestra depositada no desborde las placas.

La tensión aplicada sobre la emulsión URGO® quemaduras es por lo tanto de 50 Pascales y la aplicada sobre la emulsión sólida del ejemplo 5 es de 100 Pascales.

40 Esta diferencia en el valor de la tensión aplicada ilustra ya por sí misma las ventajas de las emulsiones sólidas de acuerdo con la invención con respecto a las emulsiones convencionales en términos de cohesión y de elasticidad.

45 Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 1 y 2 que se refieren respectivamente a la emulsión para quemaduras para la figura 1 y a la emulsión sólida del ejemplo 5 para la figura 2.

En estas dos figuras, se coloca en el eje de abscisas el tiempo expresado en segundos y en el de ordenadas la deformación resultante y $\times 10^3$ expresada en porcentaje en la figura 1, e y expresada en porcentaje en la figura 2.

50 La comparación de las dos curvas demuestra muy claramente las diferencias en términos de propiedades reológicas, elasticidad y cohesión, entre una emulsión convencional y una emulsión sólida de acuerdo con la invención.

55 En la figura 1 se observa que la emulsión convencional presenta un carácter puramente viscoso. A una tensión dada, la deformación aumenta de forma lineal a lo largo del tiempo. La viscosidad varía en este ejemplo del orden del 26%.

Una vez que se suprime la tensión, no hay retorno al estado inicial. Se obtiene una recta horizontal, que caracteriza una ausencia total de carácter elástico y por lo tanto cohesivo.

60 Por el contrario, en la figura 2 se observa que la emulsión sólida de acuerdo con la invención presenta un comportamiento viscoelástico.

65 A una tensión dada (el doble de la ejercida sobre la emulsión convencional), la deformación es mucho más reducida, del orden del 0,10%. Además, y al contrario que con la emulsión convencional, después de la supresión de la tensión, la emulsión sólida tiende a volver a su estado inicial (no se observa recta línea) y la deformación resultante y tiende a 0.

Tenemos por lo tanto un producto elástico y por lo tanto cohesivo.

ES 2 291 654 T3

Estas son propiedades reológicas que permiten obtener emulsiones sólidas de las que podemos regular la dureza proporcionando así una amplia gama de productos elásticos y cohesivos que varían del gel al sólido con las ventajas descritas anteriormente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

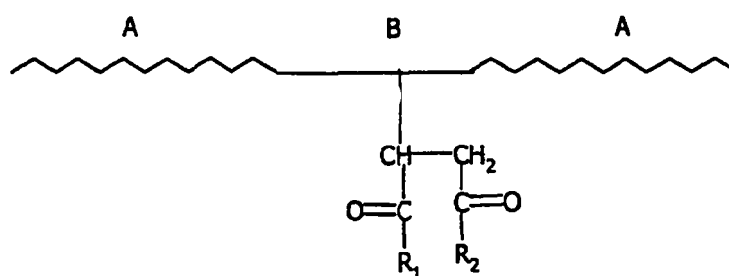
60

65

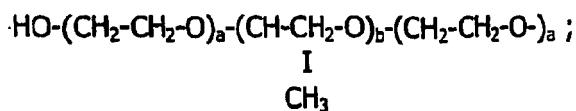
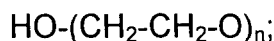
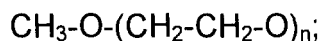
REIVINDICACIONES

1. Emulsión sólida **caracterizada** porque comprende:

- un elastómero termoplástico, seleccionado entre los copolímeros de secuencia poli(estireno-olefina-estireno), poli (estireno-olefina) y sus mezclas
- una fase oleosa compuesta por un plastificante líquido
- una fase acuosa y
- un copolímero anfífilo de bloques del tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli (estireno) y un bloque central elastómero B, en el que el bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero anfífilo ABA representarse esquemáticamente con la siguiente estructura:

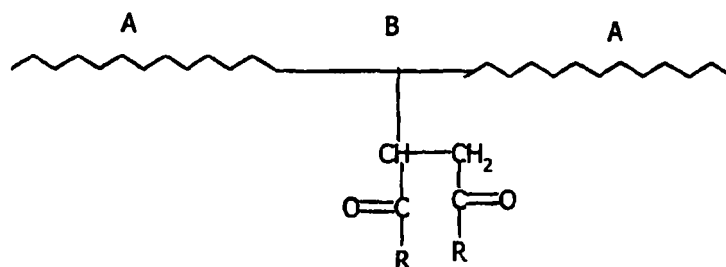


en la que R_1 y R_2 iguales o diferentes representan un grupo hidrófilo de masa molar media inferior a 10.000, seleccionado entre los siguientes grupos:



en las que n, a y b representan un número entero.

2. Emulsión sólida de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el copolímero anfífilo es un copolímero anfífilo de bloques de tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B, en el que el bloque central B es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo dicho copolímero anfífilo ABA representarse esquemáticamente con la siguiente estructura:



en la que R representa a un grupo $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$ de masa molar media igual a 2000, es decir $n = 45$.

3. Emulsión sólida de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque el copolímero anfífilo tiene una masa molar media medida por cromatografía de permeación en gel del orden de 50.000 dalton.

ES 2 291 654 T3

4. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende del 0,05 al 20% y preferentemente del 0,05 al 5% en peso de copolímero anfífilo con respecto al peso total de la emulsión sólida.

5. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el plastificante líquido que constituye la fase oleosa es un aceite plastificante o una mezcla líquida de hidrocarburos saturados compatible con la secuencia central de olefina del elastómero termoplástico y preferentemente un aceite plastificante mineral y en particular un aceite de parafina.

6. Emulsión sólida de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada** porque comprende del 25 al 90% en peso y preferentemente del 30 al 75% en peso de plastificante líquido con respecto al peso total de la emulsión sólida.

7. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el elastómero termoplástico es una mezcla de copolímero de poli(estireno-olefina-estireno) y de copolímero de poli(estireno-olefina).

8. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la secuencia de olefina del elastómero termoplástico mencionada anteriormente se selecciona entre las secuencias de isopreno, butadieno, etileno-butileno o etileno-propileno y preferentemente es una secuencia de isopreno o de etileno-butileno.

9. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el elastómero termoplástico está presente en una concentración del 2 al 20% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida.

10. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el elastómero termoplástico tiene una masa molar media superior a la del copolímero anfífilo y preferentemente superior o igual a 100.000 dalton y preferentemente porque está presente a una concentración del 2 a 10% en peso con respecto al peso total de la emulsión sólida.

11. Emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende del 5 al 60% en peso de agua y preferentemente del 10 al 50% con respecto al peso total de la emulsión sólida.

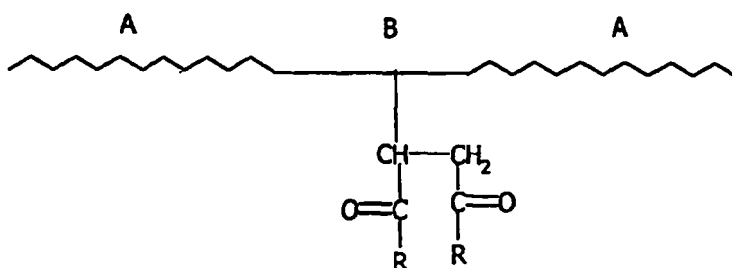
12. Emulsión sólida particularmente utilizable sobre la piel, heridas o mucosas, **caracterizada** porque comprende:

a. de 2 a 10 partes en peso de un elastómero termoplástico de masa molar media superior o igual a 100.000 dalton.

b. de 30 a 75 partes en peso de plastificante líquido.

c. de 2 a 50 partes en peso de agua y

d. de 0,05 a 5 partes en peso de un copolímeros anfífilo de bloques de tipo ABA que tiene dos bloques terminales termoplásticos A de poli(estireno) y un bloque central elastómero B en el que bloque central es una secuencia de poli(etileno-butileno) que tiene grupos hidrófilos injertados, pudiendo representarse dicho copolímero anfífilo ABA esquemáticamente con la siguiente estructura:



en la que R representa a un grupo $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$ de masa molar media igual a 2000, es decir $n = 45$ y que tiene una masa molar media medida por cromatografía de permeación en gel de 50.000 dalton.

13. Utilización de una emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, para la fabricación de un producto para fines médicos, dermatológicos, cosmetológicos, farmacéuticos o quirúrgicos.

14. Utilización de una emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, para la fabricación de un producto para aplicar sobre la piel, heridas o mucosas.

ES 2 291 654 T3

15. Utilización de una emulsión sólida de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizada** porque el producto es una tirita para el tratamiento o la protección de una herida, una ampolla, quemaduras o lesiones dermoepidérmicas superficiales, un parche para el suministro de principios activos por vía tópica o sistémica, un producto para el cuidado, para la limpieza o para la protección de la piel o las mucosas, un electrodo, una placa o una película conformable.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

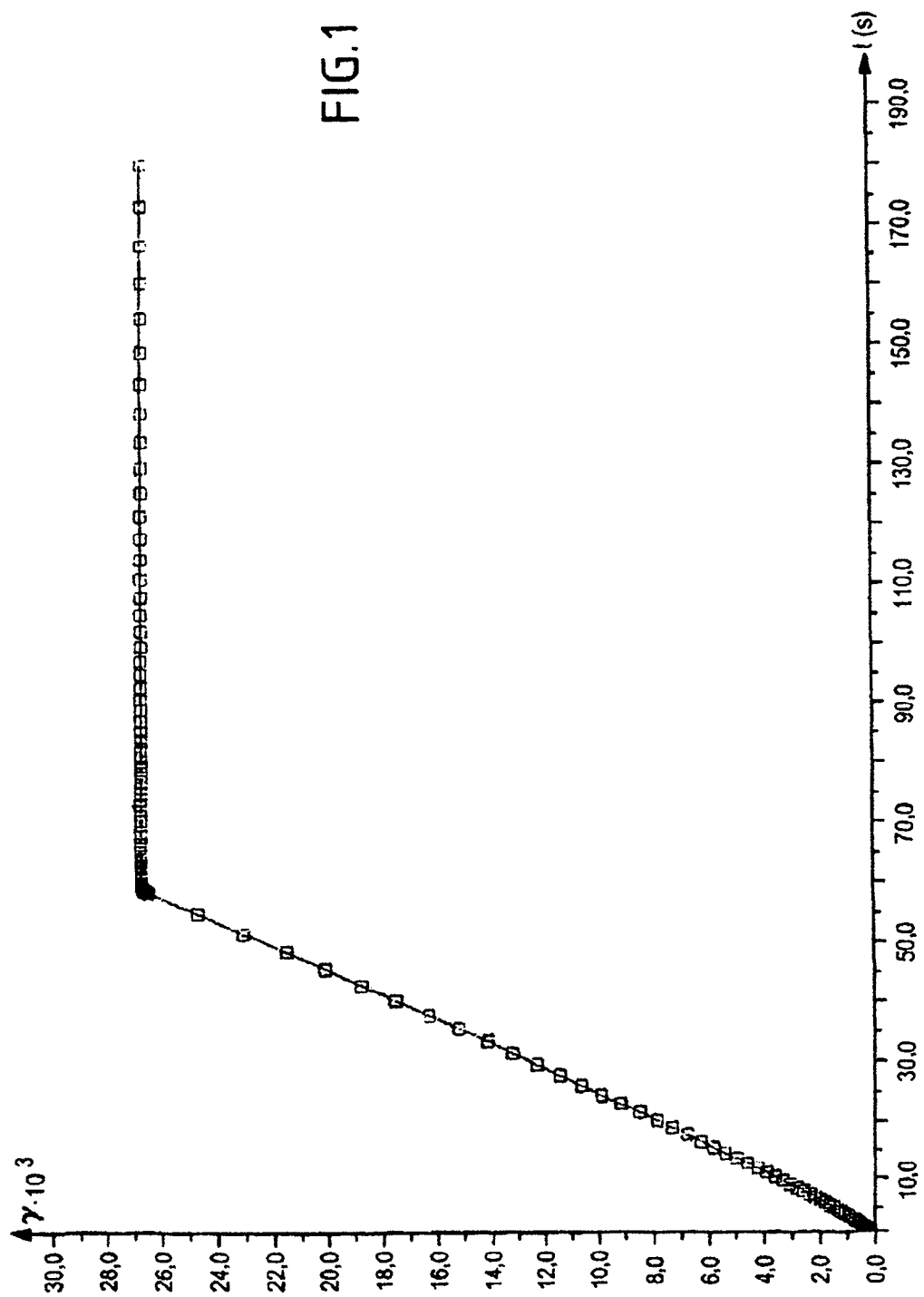


FIG.2

