

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 657**

51 Int. Cl.:

A61K 8/37 (2006.01)
A61Q 1/08 (2006.01)
A61Q 1/10 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)
A61K 8/11 (2006.01)
A61K 8/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/EP2015/070177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17036540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15759765 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3344225**

54 Título: **Gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende microcápsulas que encapsulan una dispersión aceitosa de al menos un agente reflectante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2021

73 Titular/es:
L'OREAL (100.0%)
14 rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:
RICARD, AUDREY y
GOLDSTEIN, DANNY

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 808 657 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

Gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende microcápsulas que encapsulan una dispersión aceitosa de al menos un agente reflectante

5 La presente invención se refiere a una composición como se expone en las reivindicaciones que está en forma de un gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable,

a) una fase acuosa; y

b) al menos un gelificante hidrófilo, y

c) al menos microcápsulas que tienen un tamaño medio desde 10 μm hasta 400 μm y que comprenden:

10 - un núcleo interno que comprende al menos una dispersión de oxiclورو de bismuto en al menos un aceite elegido de hidroxistearato de 2-etilhexilo, etilhexanoato de etilhexilo, aceite de ricino, o cualquier combinación de los mismos, y más particularmente es hidroxistearato de 2-etilhexilo y

- al menos una envuelta externa formada de un material polimérico formador de pared que rodea dicho núcleo, comprendiendo dicha envuelta externa

15 i) al menos un polímero formador de pared, y

ii) opcionalmente al menos un plastificante y/o al menos una sustancia opaca y/o al menos una sal de ácido graso.

20 La presente invención también se refiere a un proceso cosmético para el cuidado y/o maquillaje de materiales queratínicos, que comprende la aplicación sobre dichos materiales queratínicos, en particular sobre la piel, de una composición como se definió anteriormente.

Los consumidores buscan nuevos productos cosméticos para mejorar el aspecto de los materiales de queratina y especialmente la piel, en particular el aspecto superficial (visible y/o táctil) y/o el tono de la piel, que incluye la luminosidad o un efecto de luz a la piel con un brillo natural y ventajosamente un brillo saludable.

25 Por 'luz' o 'efecto de luz' se indica según la invención la característica de reflexión de la luz, reflexión difusa y continúa en la piel. De hecho, la piel refleja naturalmente la parte de la luz incidente. El "efecto de luz" según la invención puede aumentar esta reflexión, que hace que el maquillaje se vuelva más brillante, más destellante.

Por 'brillo saludable' de una coloración de la piel natural se indica una mejora del cutis mate (efecto desaturante o cromático y cutis anti-mate).

30 El uso de agentes reflectantes como el oxiclورو de bismuto (CI 77163) en formulaciones cosméticas es bien conocido y en particular se describe en los documentos de patente WO 2004/041234, US703361 y US 2014/356403.

35 El uso de agentes reflectantes como el oxiclورو de bismuto (CI 77163) como polvo o aglomerados se conoce en bases como una carga para provocar cierta sensorial (blanda). Este compuesto también puede aportar un efecto satinado puntual y discontinuo, que en productos tales como fluidos, o incluso polvos compactos, se puede percibir como un brillo perlado. Sin embargo, debido a su capacidad para absorber la humedad y aceites, el oxiclورو de bismuto en forma de polvo o aglomerado tiene una tendencia a volverse blanco y a afectar la representación visual final del producto después de la aplicación sobre la piel y las propiedades sensoriales tales como la frescura. Además, la forma de polvo requiere limitaciones industriales de molienda a un tamaño de partículas más fino para obtener más brillo, más destello.

40 Para remediar estos problemas de blanqueamiento del rendimiento visual final y de limitación industrial del tamaño de partículas, se ha propuesto usar oxiclورو de bismuto (CI 77163) como dispersión de oxiclورو de bismuto en un aceite polar como, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE. UU. que tiene el N° de publicación 2012/0269752.

45 Sin embargo, esta dispersión aceitosa se usa en geles acuosos como una tendencia para modificar y alterar la reología y la textura gelatinosa por la presencia del aceite, para reducir la tonalidad, para alterar las propiedades sensoriales durante y/o después de la aplicación como el tiempo en juego, frescura, suavidad, un tacto no grasiento, la homogeneidad del maquillaje.

En el estado de la técnica, en particular en los documentos de patente US2010095868, US7622132, WO09079135, EP1518903B1, se ha propuesto usar un agente reflectante en microcápsula como pigmentos de nácar que contienen oxiclورو de bismuto u oxiclورو de bismuto.

50 En las formulaciones cosméticas es, en general, altamente deseable retener un agente cosméticamente activo que proporcione un efecto visual dentro de las cápsulas antes de la aplicación del mismo. Se cree que la encapsulación

- de dicho agente mantiene un efecto visual a largo plazo de la formulación cosmética; protege al agente encapsulado de la interacción con otros agentes en la formulación; enmascara el efecto visual del agente activo antes de la aplicación; mantiene la estabilidad del agente activo en una formulación y/o libera el agente activo encapsulado solo tras la aplicación. La eficacia de la protección / enmascaramiento por microencapsulación de capa única depende de la estructura química, el peso molecular y las propiedades físicas del ingrediente microencapsulado.
- Se han descrito en la técnica micropartículas que encapsulan una variedad de agentes cosméticamente activos, que incluyen colorantes y/o pigmentos y otros agentes que proporcionan un efecto visual.
- Las patentes de EE. UU. N° 5.320.835 y 5.382.433 desvelan partículas coloreadas durmientes "activables" o pigmentos y formulaciones cosméticas que las comprenden y que comprenden además una fase de base coloreada, y partículas de sustrato que atrapan colorante dispersadas en dicha fase de base. Se dice que los colorantes encapsulados se liberan en la fase de base cuando la acción mecánica se aplica a la formulación cosmética, y producen un tono intenso en el color de la fase de base, mientras que las partículas de sustrato que atrapan el colorante atrapan los colorantes liberados y producen un sutil tono en el color de la fase de base. Los pigmentos encapsulados se preparan por un método de coacervación.
- El documento de patente WO 98/5002 desvela formulaciones cosméticas de base de color sostenibles similares, que incluyen además disolventes volátiles para minimizar el tacto grumoso del material microencapsulado. El color obtenido de los pigmentos encapsulados liberados es exactamente el mismo que el color de la composición en sí. La liberación proporciona intensidad renovada del color de base original.
- La patente de EE. UU. N° 5.380.485 desvela composiciones cosméticas coloreadas que comprenden cargas en partículas recubiertas con polímero que se combinan con colorantes, y su aplicación en cosméticos decorativos.
- La solicitud de patente de EE. UU. que tiene los N° de publicación 2005/0031558 y 2005/0276774 desvela una composición de cuidado personal o cosmética que contiene micropartículas que comprende una mezcla resistente al desmenuzamiento de distintos colorantes microencapsulados dentro de una matriz de polímero, preferentemente una matriz de polímero reticulada que no permite que ninguno de los colorantes atrapados sea liberado incluso con uso prolongado. El polímero de matriz es preferentemente transparente o translúcido de forma que la mezcla de colorantes encapsulados proporcione la coloración del producto cosmético en sí y de la piel tras la aplicación de la composición cosmética. Las micropartículas desveladas en la solicitud de patente de EE. UU. que tiene el N° de publicación 2005/0276774 contienen además partículas secundarias (es decir, polímeros hidrófobos diferentes de los del polímero de matriz) que se distribuyen a través de la matriz.
- La patente de EE. UU. N° 4.756.906 desvela composiciones cosméticas decorativas que contienen un primer colorante y microcápsulas que contienen un segundo colorante solvatado, diferente del primer colorante. Tras la rotura de las microcápsulas, la coloración del pigmento encapsulado se añade a la composición, alterando así sus características de color.
- El documento de patente WO 2004/075679 desvela microcápsulas rígidas no rompibles que contienen una mezcla de al menos dos agentes colorantes y composiciones que las comprenden, que no cambian su color después de la aplicación sobre la piel. Las microcápsulas no son rompibles debido al uso de matriz polimérica reticulada que comprende polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 80 °C.
- La patente de EE. UU. N° 6.932.984 desvela microcápsulas de capa sencilla y doble y un método de microencapsulación de sustancias por el método de retirada de disolvente usando disolventes no clorados. El método se basa en procesos físicos que no provocan ningún cambio en las propiedades físicas y/o propiedades químicas originales, actividad biológica y seguridad de materiales de partida durante el proceso.
- La patente de EE. UU. N° 7.838.037 desvela microcápsulas de capa doble y/o triple, diseñadas para romper por una ligera acción mecánica tal como frotamiento o presión sobre la piel, y así liberan inmediatamente su contenido encapsulado. Estas microcápsulas se preparan por el método de retirada de disolventes usando disolventes no clorados. Este método proporciona estabilidad física a las microcápsulas, alta capacidad para atrapar los agentes activos, protección de los agentes activos dentro de las microcápsulas y prevención de la difusión de los agentes activos microencapsulados a la fase acuosa externa en una preparación basada en agua.
- El documento de patente WO 2009/138978 desvela composiciones cosméticas para administración dérmica/ tópica que comprenden microcápsulas rompibles de doble capa que contienen uno o más colorantes microencapsulados. Cuando se aplican a la piel, dichas composiciones producen un efecto de cambio de color inmediato que indica la administración a la piel de las sustancias activas contenidas en dichas composiciones.
- Así, existe una necesidad de encontrar nuevas composiciones en forma de geles acuosos basados en un agente reflectante que no tengan los inconvenientes que se han mencionado anteriormente.
- También existe la necesidad de usar en dichas composiciones un agente reflectante en una forma encapsulada apropiada que pueda enmascarar eficientemente el efecto visual del agente reflectante antes de la aplicación y/o liberación del agente activo encapsulado solo tras la aplicación.

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que este objetivo se puede lograr con un gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable,

a) una fase acuosa; y

b) al menos un gelificante hidrófilo, y

5 c) al menos microcápsulas que tienen un tamaño medio desde 10 μm hasta 400 μm y que comprenden:

- un núcleo interno que comprende al menos una dispersión de oxiclورو de bismuto en al menos un aceite elegido de hidroxistearato de 2-etilhexilo, etilhexanoato de etilhexilo, aceite de ricino, o cualquier combinación de los mismos, y más particularmente es hidroxistearato de 2-etilhexilo y

10 - al menos una envuelta externa formada de un material polimérico formador de pared que rodea dicho núcleo, comprendiendo dicha envuelta externa

i) al menos un polímero formador de pared, y

ii) opcionalmente al menos un plastificante y/o al menos una sustancia opaca y/o al menos una sal de ácido graso.

Los geles acuosos según la invención permiten dar una alta luminosidad y una alta frescura.

15 Las microcápsulas de la invención como se describen más adelante contienen al menos una dispersión de un agente reflectante que es oxiclورو de bismuto en al menos un aceite, y permiten encapsular dicha dispersión con alta carga (por ejemplo, superior a 50 %, 60 % e incluso superior a 70 %, del peso total de la microcápsula. Dichas microcápsulas son estables durante los procesos de fabricación y almacenamiento, mantienen la dispersión aceitosa encapsulada de agente reflectante dentro de las cápsulas con fuga mínima o anulada, y son rompibles bajo fuerzas de cizallamiento
20 suaves, permitiendo así una liberación inmediata del agente encapsulado tras la aplicación de las microcápsulas a la piel. Las microcápsulas obtenidas provistas de la misma pueden proporcionar además un efecto de enmascaramiento de la reflectancia de la luz del agente reflectante antes de la rotura, si se desea.

Este descubrimiento es la base de la invención.

25 La presente invención se refiere a una composición en forma de gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable,

a) una fase acuosa; y

b) al menos un gelificante hidrófilo, y

c) al menos microcápsulas que tienen un tamaño medio desde 10 μm hasta 400 μm y que comprenden:

30 - un núcleo interno que comprende al menos una dispersión de oxiclورو de bismuto en al menos un aceite elegido de hidroxistearato de 2-etilhexilo, etilhexanoato de etilhexilo, aceite de ricino o cualquier combinación de los mismos, y más particularmente es hidroxistearato de 2-etilhexilo, y

- al menos una envuelta externa formada de un material polimérico formador de pared que rodea dicho núcleo, comprendiendo dicha envuelta externa

i) al menos un polímero formador de pared, y

35 ii) opcionalmente al menos un plastificante y/o al menos una sustancia opaca y/o al menos una sal de ácido graso.

La presente invención también se refiere a un proceso cosmético para el cuidado y/o maquillaje de materiales queratínicos, que comprende la aplicación sobre dichos materiales queratínicos, en particular sobre la piel, de una composición como se definió anteriormente.

40 Definiciones

"Medio fisiológicamente aceptable" significa cualquier medio compatible con los materiales de queratina, que tiene un color, un sabor y un tacto agradable y que no genera molestia inaceptable (hormigueo, tirantez o rojez) responsable de disuadir al consumidor del uso de esta composición.

45 En el contexto de la presente invención, el término "materiales de queratina" significa la piel y especialmente áreas como la cara, las mejillas, las manos, el cuerpo, las piernas, alrededor de los ojos, los párpados y los labios.

El término "gel acuoso" significa una composición que comprende una fase acuosa continua que contiene una masa viscoelástica formada de suspensiones coloidales. La viscosidad de un gel de la invención se mide a 25 °C con una

máquina Rheomat RM180 (que se mueve de 2 o 3) de la empresa Rheometric Scientific y su valor, en general, es al menos 60 UD móviles 2 (unidades de desviación)

MICROCÁPSULAS

5 Las microcápsulas proporcionadas por las presentes realizaciones son partículas (por ejemplo, en general, partículas esféricas) que, en general, son estructuras cerradas que contienen al menos una dispersión aceitosa encapsulada (envuelta, atrapada) de un agente reflectante, en particular oxiclورو de bismuto. Las microcápsulas tienen, en general, una característica estructural de núcleo-envuelta, concretamente cada microcápsula comprende una envuelta polimérica y un núcleo que comprende al menos una dispersión aceitosa de agente reflectante envuelta por la envuelta.

10 La envuelta de la microcápsula normalmente se aplica como un material formador de pared y sirve de membrana para la sustancia encapsulada. En algunas realizaciones, la envuelta externa presenta cierta opacidad, o de otro modo un efecto de enmascaramiento del agente reflectante, en virtud de la inclusión de una sustancia opaca en la envuelta, opcionalmente en combinación con una sal de ácido graso.

La envuelta externa puede comprender además un plastificante para controlar su dureza, y se diseña de forma que las microcápsulas sean rompibles tras el frotado o la presión sobre la piel.

15 En algunas de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa, que comprenden una única envuelta externa que envuelve el núcleo interno.

En algunas otras realizaciones, las microcápsulas son microcápsulas de doble capa, de triple capa o multi-capa, que comprenden además una o más capas que envuelven la envuelta que envuelve el núcleo interno.

20 Una microcápsula multicapa se caracteriza por comprender una microcápsula de núcleo interno que comprende un núcleo que comprende una dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto, como se describe en el presente documento, que está envuelta por una primera envuelta que comprende un primer material formador de pared y al menos una envuelta adicional que comprende un segundo material formador de pared que envuelve dicha primera envuelta, que se puede considerar como que envuelve una microcápsula de una sola capa como se describe en el presente documento (que comprende el núcleo interno que contiene el agente reflectante y una primera envuelta de un primer material formador de pared).

25 Cada envuelta en las microcápsulas multicapa se aplica normalmente e independientemente como un material formador de pared (por ejemplo, un primer, segundo, tercer, etc., material formador de pared que forma la primera, segunda, tercera, etc., envueltas externas, respectivamente), y sirve de membrana para la sustancia encapsulada. En algunas realizaciones, una o más, o cada una, de las envueltas externas en las microcápsulas multicapa según estas realizaciones es opcionalmente opaca en virtud de una sustancia opaca comprendida en su interior, y/o contiene además una sal de ácido graso, como se describe en el presente documento.

30 Las microcápsulas de las presentes realizaciones, entre otros usos, son adecuadas para inclusión en aplicaciones tópicas, por ejemplo, cosméticas, cosmeceúticas y farmacéuticas (por ejemplo, dermatológicas). Cuando se aplican a la piel, las microcápsulas son capaces de romperse tras la aplicación de fuerzas de cizallamiento tales como frotando y presionando sobre la piel, pero permanecen intactas en la propia formulación antes de la aplicación. Las microcápsulas son lo suficientemente duras como para evitar la destrucción de las envueltas y la realización del contenido durante procesos de producción tales como aislamiento/filtración, secado, tamizado, etc., y/o durante el almacenamiento.

35 En algunas realizaciones, las microcápsulas que encapsulan una dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto como se describen en el presente documento se preparan por un método de retirada de disolvente, como se describe en el presente documento más adelante y se ejemplifica en la sección de ejemplos que sigue.

En algunas realizaciones, un tamaño medio de las microcápsulas como se describen en el presente documento es más preferentemente desde 50 μm hasta 350 μm , más particularmente desde 50 μm hasta 250 μm , ventajosamente desde 90 μm hasta 250 μm , más ventajosamente desde 100 μm desde 200 μm .

45 En todo el presente documento, un tamaño "medio" significa un tamaño promedio de las microcápsulas. El tamaño de las microcápsulas se puede medir por un método de distribución del tamaño por láser y particularmente midiendo los valores D[50] y D[90].

D50 significa el tamaño que no supera el 50 % de las microcápsulas, y D90 significa el tamaño que no supera el 90 % de las microcápsulas.

50 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la envuelta externa comprende, además del material formador de pared, una sal de ácido graso, y una sustancia opaca, como se describe en el presente documento.

Según alguna de cualquiera de las realizaciones de la presente invención, las microcápsulas descritas en el presente documento presentan el enmascaramiento del efecto luminoso de la dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto,

como se refleja por un desplazamiento positivo (delta) del valor de luminosidad (L^*) determinado en mediciones de X-Rite.

5 Según alguna de cualquiera de las realizaciones de la invención, una microcápsula como se describe en el presente documento es rompible o quebradiza cuando se aplica a la piel; es decir, una microcápsula como se describe en el presente documento sigue intacta en una formulación que contiene la misma y durante los procesos industriales, pero se rompe fácilmente cuando se presiona o frota sobre la piel. La irrompibilidad de las microcápsulas antes de la administración tópica de la misma se evalúa rutinariamente monitorizando (por ejemplo, usando un microscopio óptico) la capacidad de las microcápsulas en una crema o loción básica para mantener su tamaño y forma cuando se someten a mezcla de bajo cizallamiento a, por ejemplo, 40-600 (o 80-100) rpm durante 5-10 minutos a temperatura ambiente y a 40 °C. Un cambio de menos de 10 % en el tamaño de microcápsulas es indicativo de irrompibilidad de las microcápsulas tras los procesos industriales rutinarios.

EL NÚCLEO INTERNO:

El núcleo interno en las microcápsulas descritas en el presente documento comprende al menos una dispersión de al menos un agente reflectante en al menos un aceite.

15 a) Agente(s) reflectante(s)

Como se usa en el presente documento, un "agente reflectante" describe un agente que aumenta la reflexión de luz difusa de un sustrato sobre el que se aplica. Normalmente está previsto que un agente reflectante como se describe en el presente documento aumente la reflexión de la luz de sustratos queratinosos, particularmente la piel, y más particularmente la piel facial.

20 Según la invención, el agente reflectante es oxiclóruo de bismuto.

a) Aceite(s) usado(s) en la dispersión

Según la presente invención, el término "aceite" significa un compuesto no acuoso inmiscible en agua que es líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg).

Según una realización preferida, el aceite es un aceite polar.

25 El término "aceite polar", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier aceite que tenga, a 25 °C, un parámetro de solubilidad δ_d característico de interacciones dispersivas superior a 16 y un parámetro de solubilidad δ_p característico de interacciones polares estrictamente superiores a 0. Los parámetros de solubilidad δ_d y δ_p se definen según la clasificación de Hansen. Por ejemplo, estos aceites polares se pueden elegir de ésteres, triglicéridos y éteres.

30 La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio tridimensional de solubilidad de Hansen se describen en el artículo de C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Según este espacio de Hansen:

- δ_D caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducidos durante los impactos moleculares;
- 35 - δ_p caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes y también las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y dipolos permanentes;
- δ_h caracteriza las fuerzas de interacción específica (tales como enlace de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.); y
- δ_a se determina por la ecuación: $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

40 Los parámetros δ_p , δ_h , δ_D y δ_a se expresan en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Los aceites polares se elegirán preferentemente de aceites que tienen $\delta_a > 6$.

Estos aceites polares pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

Los aceites polares se elegirán preferentemente de aceites polares no volátiles basados en hidrocarburo.

45 El término "aceite polar basado en hidrocarburo" significa un aceite polar formado esencialmente a partir, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente átomos de oxígeno y nitrógeno, y que no contiene átomos de silicio o de flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

El término "aceite no volátil" significa un aceite que permanece sobre la piel o la fibra de queratina a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas, y que tiene especialmente una presión de vapor inferior a 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

El aceite basado en hidrocarburo polar no volátil se puede elegir especialmente de los siguientes aceites:

- 5 - aceites polares basados en hidrocarburo tales como triglicéridos que consiste en ésteres de ácidos grasos de glicerol, en particular los ácidos grasos que pueden tener longitudes de cadena que varían desde C_4 hasta C_{36} , y especialmente desde C_{18} hasta C_{36} , siendo posiblemente estos aceites lineales o ramificados, y saturados o insaturados; estos aceites pueden ser especialmente triglicéridos heptanoicos u octanoicos, aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de sésamo (820,6 g/mol), aceite de maíz, aceite de albaricoco, aceite de ricino, aceite de manteca de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, 10 aceite de almendra dulce, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de jojoba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de calabaza alargada, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de nuez de la India, aceite de pasionaria o aceite de rosa mosqueta; o 15 alternativamente triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, por ejemplo los comercializados por la empresa Stéarineries Dubois o los comercializados con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la empresa Dynamit Nobel;
- éteres sintéticos que contiene desde 10 hasta 40 átomos de carbono, tales como dicaprilil éter;
- ésteres basados en hidrocarburo de la fórmula RCOOR' en la que RCOO representa un residuo de ácido 20 carboxílico que comprende desde 2 hasta 40 átomos de carbono, y R' representa una cadena basada en hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, tal como octanoato de cetosteárido, ésteres de alcohol isopropílico, tales como miristato de isopropilo o palmitato de isopropilo, palmitato de etilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato o isoestearato de isopropilo, isoestearato de isoestearilo, estearato de octilo, hidroxiestearato de 2-etilhexilo, adipato de diisopropilo, heptanoatos, y especialmente heptanoato de isoestearilo, octanoatos, 25 decanoatos o ricinoleatos de alcohol o polialcohol, por ejemplo dioctanoato de propilenglicol, octanoato de cetilo, octanoato de tridecilo, 4-diheptanoato y palmitato de 2-etilhexilo, diheptanoato de polietilenglicol, 2-dietilhexanoato de propilenglicol, laurato de hexilo, ésteres de ácido neopentanoico, por ejemplo neopentanoato de isodecilo, neopentanoato de isotridecilo, neopentanoato de isoestearilo y neopentanoato de 2-octildodecilo, ésteres de ácido isononanoico, por ejemplo isononanoato de isononilo, isononanoato de isotridecilo y isononanoato de octilo, 30 erucato de oleílo, sarcosinato de isopropil lauroílo, sebacato de diisopropilo, estearato de isocetilo, neopentanoato de isodecilo, behenato de isoestearilo y miristato de miristilo;
- alcoholes grasos que contienen desde 12 hasta 26 átomos de carbono, por ejemplo, octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol oleico;
- ácidos grasos C_{12} - C_{22} superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y mezclas de los 35 mismos;
- ácidos grasos que contiene desde 12 hasta 26 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oleico;
- carbonatos de dialquilo, siendo las dos cadenas de alquilo posiblemente idénticas o diferentes, tales como el carbonato de dicaprililo comercializado con el nombre Cetiol CC® por Cognis; y
- ésteres aromáticos tales como trimelitato de tridecilo, benzoato de alcohol C_{12} - C_{15} , benzoato de 2-feniletilo y 40 salicilato de butiloctilo,
- ésteres hidroxilados tales como triisoestearato de poliglicerol-2,
- ésteres de ácidos grasos o alcoholes grasos C_{24} - C_{28} ramificados tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0 955 039, y especialmente citrato de triisoaraquidilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisoestearato de 45 glicerilo, tris(2-decil)tetradecanoato de glicerilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de poliglicerilo-2 o tetraquis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo,
- ésteres y poliésteres de diol dimérico y de ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como ésteres de diol dimérico y de ácido graso y ésteres de diol dimérico y de ácido dicarboxílico dimérico, tales como Lusplan DD-DA5® y Lusplan DD-DA7® comercializados por la empresa Nippon Fine Chemical y descritos en la solicitud de 50 patente US 2004-175 338,
- y mezclas de los mismos.

Según la invención, el aceite se selecciona de hidroxiestearato de 2-etilhexilo, (o hidroxiestearato de octilo), etilhexanoato de etilhexilo, aceite de ricino, o cualquier combinación de los mismos, y más particularmente es hidroxiestearato de 2-etilhexilo (o hidroxiestearato de octil).

5 En una realización preferida para la dispersión aceitosa del agente reflectante usado para la preparación del núcleo interno de la microcápsula, la cantidad de agente reflectante en la dispersión varía desde 50 % hasta 90 % en peso, más preferentemente desde 60 % hasta 80 % en peso, más particularmente desde 65 % hasta 75 % en peso del peso total de la dispersión. La cantidad de aceite está, por tanto, en el intervalo de desde 10 % hasta 50 % en peso, más preferentemente desde 20 % hasta 40 % en peso, más particularmente desde 25 % desde 35 % en peso con respecto al peso total de la dispersión, respectivamente.

En una realización preferida, la relación ponderal entre las partículas de agente reflectante y el (los) aceite(s) varía desde 1,5/1 hasta 5/1, más preferentemente desde 1,5/1 hasta 3/1, particularmente desde 2/1 hasta 4/1, y más particularmente desde 2/1 hasta 3/1.

10 Según una forma particular de la invención, la dispersión aceitosa de agente reflectante es una dispersión de oxiclورو de bismuto en hidroxiestearato de etilhexilo, más particularmente una dispersión que contiene desde 68 % hasta 72 % en peso de oxiclورو de bismuto en 28 % a 32 % en peso de hidroxiestearato de 2-etilhexilo con respecto al peso total de la dispersión.

15 Dicha dispersión se comercializa particularmente con el nombre comercial Biron Liquid Silver® o Timiron® Liquid Silver, por la empresa MERCK.

20 Según una realización preferida de la presente invención, la cantidad de núcleo interno de las microcápsulas constituidas por la dispersión aceitosa de agente reflectante está dentro de un intervalo de desde 20 % hasta 90 % %, en peso, más preferentemente desde 30 % hasta 90 % %, en peso, en particular desde 40 % hasta 90 % en peso, más particularmente desde 50 % hasta 90 % en peso, mucho mejor desde 60 % hasta 90 %, en peso, más ventajosamente desde 70 % hasta 90 % %, en peso, más ventajosamente desde 70 % hasta 80 %, en peso, más particularmente ventajosamente desde 60 % hasta 80 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

25 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la microcápsula solo contiene un tipo de un agente reflectante o una mezcla de dos o más agentes reflectantes, ya sea encapsulados individualmente, y/o una o más mezclas de agentes reflectantes se pueden encapsular dentro del núcleo interno de las microcápsulas. Un experto en la técnica conocerá como elegir el agente reflectante y las combinaciones de agentes reflectantes para producir un efecto deseado sobre la piel.

LOS MATERIALES FORMADORES DE PARED

a) Polímero formador de pared

30 El material formador de pared forma la(s) envuelta(s) externa(s) de las microcápsulas de las presentes realizaciones, y sirve de membrana para la sustancia encapsulada (el agente reflectante). Según realizaciones de la presente invención, el material formador de pared que forma la(s) envuelta(s) externa(s) comprende un polímero o copolímero formador de pared. En alguna de cualquiera de las realizaciones de la presente invención, una o más de las envueltas externas comprenden además al menos una sustancia opaca y/o al menos una sal de ácido graso, y pueden comprender opcionalmente además al menos un plastificante.

35 La expresión "polímero formador de pared", que también se denomina en el presente documento "material polimérico formador de pared", se refiere a un material polimérico (por ejemplo, un polímero o copolímero) o una combinación de dos o más materiales poliméricos diferentes, como se define en el presente documento, que forman un componente de la pared o capa o envuelta externa de microcápsulas de una sola capa, o, en el caso de microcápsulas multicapa, además de la una o más envueltas intermedias entre el núcleo interno y la capa externa (más externa). En el contexto de las microcápsulas de una sola capa, el término "envuelta de polímero" se refiere a una capa de polímero que comprende el (los) polímero(s) formador(es) de pared, que envuelve el núcleo interno. En el contexto de las microcápsulas multicapa, el término "envuelta de polímero" se refiere a cualquiera de las capas de polímero que envuelve el núcleo interno, o que envuelve la capa de polímero precedente.

45 En algunas realizaciones, el polímero formador de pared se selecciona de manera que soporte las fuerzas de cizallamiento aplicadas mientras se combina en los procesos industriales, pero, sin embargo, de manera que se proporcionen microcápsulas que son rompibles cuando se aplican (por ejemplo, frotran o presionan) sobre la piel.

En algunas realizaciones, el material polimérico formador de pared comprende un polímero que contiene una cantidad suficiente de grupos funcionales que son capaces de formar enlaces de hidrógeno.

50 En algunas realizaciones, el material polimérico que forma la una o más envueltas externas comprende independientemente grupos funcionales formadores de enlaces hidrógeno que caracterizan el 4-40 por ciento en peso del peso total del polímero. Los grupos funcionales formadores de enlaces hidrógeno incluyen, pero no se limitan a, grupos funcionales que comprenden uno o más átomo(s) donante(s) de electrones tal como oxígeno, azufre y/o nitrógeno.

55 En algunas realizaciones, los grupos formadores de enlaces hidrógeno incluyen ácido carboxílico, carboxilato, hidroxilo, o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más, o cada uno, de los materiales poliméricos formadores de pared que forman la(s) envuelta(s) externa(s) comprende un poliacrilato, un polimetacrilato, un éter o éster de celulosa, o cualquier combinación de los mismos.

5 Los materiales poliméricos formadores de pared a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(metacrilato de metilo)-co-(ácido metacrílico) de bajo peso molecular (por ejemplo, 1:0,16), poli(acrilato de etilo)-co-(metacrilato de metilo)-co-(cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo) (por ejemplo, 1/2/0,1) (también conocido como Eudragit® RSPO), poli(metacrilato de butilo)-co-(metacrilato de 2-dimetilaminoetilo)-co-(metacrilato de metilo) (por ejemplo, 1/2/1), poli(estireno)-co-(anhídrido maleico), copolímero de octilacrilamida, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), PLA (poli(ácido láctico), PGA (poli(glicolida), PLGA (poli(lactida)-co-poli(glicolida) o cualquier combinación de los mismos.

10 Se contempla cualquier combinación de polímeros y copolímeros como se describe en el presente documento para un material formador de pared, como se describe en el presente documento.

15 En algunas realizaciones, el material polimérico formador de pared de una envuelta externa comprende un éter o éster de celulosa tal como, pero no se limita a, metil celulosa, etil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, hidroxipropil celulosa, acetato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato-butilato de celulosa y acetato-ftalato de hidroxipropil metil celulosa. Cuando se usa un éter o éster de celulosa en el material polimérico, contiene preferentemente 4-20 % de grupos hidroxilo que están libres para formar enlaces de hidrógeno (por ejemplo, grupos hidroxilo que no están alquilados o acilados).

20 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el material formador de pared de una envuelta externa comprende un copolímero de acrilato/metacrilato de amonio tal como, por ejemplo, Eudragit® RSPO. En alguna de cualquiera de las otras realizaciones de la presente invención, el material formador de pared de una envuelta externa comprende una combinación de los polímeros anteriormente mencionados tales como, pero no se limitan a, combinaciones de copolímero de acrilato/metacrilato de amonio (por ejemplo, Eudragit® RSPO) con poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato), poli(metacrilato de metilo)-co-(ácido metacrílico) o acetato de celulosa.

25 Cuando se usan dos materiales poliméricos como material formador de pared, una relación ponderal entre ellos puede variar de 10/1 a 1/1, y puede ser, por ejemplo, 5/1, 4/1, 3/1, 2/1 o 3/2.

En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el material formador de pared es o comprende poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

30 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el material formador de pared es o comprende un poli(metacrilato de metilo)-co-(ácido metacrílico) (PMMA/MA).

En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el material formador de pared es o comprende un copolímero de acrilato/metacrilato de amonio (por ejemplo, Eudragit® RSPO). En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el material formador de pared es o comprende acetato de celulosa.

35 La cantidad (peso/peso) del (de los) polímero(s) formador(es) de pared de la envuelta externa con respecto al peso de microcápsula total puede estar dentro de un intervalo de desde 5 % hasta 30 % en peso, más preferentemente desde aproximadamente 5 % hasta 20 % en peso, particularmente desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 15 % en peso, más particularmente desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 10 % en peso.

40 En algunas realizaciones, cuando el material formador de pared es un éster de celulosa tal como acetato de celulosa, y la envuelta externa puede no comprender una sal de ácido graso, como se describe en el presente documento. En algunas de dichas realizaciones, la envuelta externa comprende una sustancia opaca, tal como TiO₂, en una cantidad superior a 10 % en peso, por ejemplo, en una cantidad que varía desde 20 % hasta 40 % en peso, más preferentemente desde 30 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

45 En realizaciones cuando el material formador de pared es acetato de celulosa, la cantidad de acetato de celulosa puede ser, por ejemplo, desde 5 % hasta 10 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 8 % en peso, y en particular 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

50 En realizaciones relacionadas con las microcápsulas multicapa, el material formador de pared en cada una de las envueltas externas en las microcápsulas descritas en el presente documento (por ejemplo, un primer material formador de pared del núcleo interno, un segundo material formador de pared de una primera envuelta externa que envuelve el núcleo interno, y opcionalmente un tercer material formador de pared de una segunda envuelta externa que envuelve la primera envuelta externa, etc.) puede ser igual o diferente.

b) Sustancia opaca:

La envuelta externa de las microcápsulas de una sola capa como se describe en el presente documento puede ser opaco, semiopaco o no opaco (transparente). En algunas realizaciones, la envuelta externa es opaca, y así enmascara la reflectancia de la luz conferida por el agente reflectante.

- 5 En algunas realizaciones, una o más de las envueltas externas de microcápsulas multicapa como se describen en el presente documento pueden ser opacas, semiopacas o no opacas (transparente). En algunas realizaciones, una o más de las envueltas externas (por ejemplo, la envuelta más externa) es opaca, y así enmascara la reflectancia de la luz conferida por el agente reflectante.

- 10 En algunas realizaciones de la presente invención, la opacidad de la envuelta externa de las microcápsulas se obtiene por la inclusión de una sustancia opaca.

Como se usa en el presente documento, una "sustancia opaca" es una sustancia que es no transparente y bloquea al menos el 70 % de la luz que pasa a través.

Así, una envuelta externa opaca bloquea del 70 % al 100 % de la luz. La envuelta externa semiopaca bloquea hasta el 50 % de la luz. La envuelta externa no opaca o transparente bloquea no más de 30 % de la luz que pasa a través.

- 15 Los términos "opacidad" y "opaco" se refieren en el presente documento a luz UV-vis, tal como, por ejemplo, luz del día.

Las sustancias opacas a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, TiO_2 , óxido de cinc, alúmina, nitruro de boro, talco, mica y cualquier combinación de los mismos.

- 20 La cantidad total de sustancia(s) opaca(s) en la envuelta externa está dentro de un intervalo de desde 1 % hasta 50 % en peso, más preferentemente desde 1 % hasta 40 % en peso, más particularmente desde 10 % hasta 40 % en peso, con respecto al peso total de la microcápsula.

En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la sustancia opaca es, o comprende, TiO_2 , y en algunas realizaciones, una cantidad de TiO_2 está dentro de un intervalo de desde 1 % hasta aproximadamente 30 % en peso, preferentemente desde 10 % hasta 40 %, en peso, del peso total de la microcápsula.

- 25 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la sustancia opaca es, o comprende, TiO_2 , y en algunas realizaciones, una cantidad de TiO_2 es aproximadamente 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

- 30 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la sustancia opaca es, o comprende, TiO_2 , y en algunas realizaciones, una cantidad de TiO_2 es aproximadamente 35 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

En algunas realizaciones, la envuelta externa no comprende una sustancia opaca como se describe en el presente documento.

c) Sal de ácido graso:

- 35 En alguna de cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, una envuelta externa comprende opcionalmente una sustancia opaca como se describe en el presente documento en una cualquiera de las realizaciones respectivas, y/o alternativamente, o, además, comprende además una sal de ácido graso como se describe en el presente documento en una cualquiera de las realizaciones respectivas.

Una sal de ácido graso comprende una cadena de hidrocarburo hidrófobo largo (por ejemplo, de 4 a 30 átomos de carbono de longitud), anión carboxilato (un acilo graso) y un catión, como se representa en la siguiente fórmula:

- 40
$$(\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O})_n\text{M}^{(n+)}$$

en donde R es una cadena de hidrocarburo sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, de 4 a 30 átomos de carbono, M^+ es un catión, preferentemente un catión metálico, y n es un número entero que representa el número de acilos grasos que interaccionan con el catión, y también representa el número de carga del catión (por ejemplo, 1, 2, 3, etc.).

- 45 Las sales de ácido graso que son utilizables en alguna de cualquiera de las realizaciones de la presente invención pueden contener 1 a 3 cadenas de acilo graso, comprendiendo cada cadena, independientemente, 4 a 30 o 8 a 24 átomos de carbono (C8-C24) de longitud. Así, la sal de ácido graso puede ser una sal de un ion metálico monovalente, divalente o trivalente o una sal de un catión orgánico.

- 50 Un ion metálico monovalente puede ser, por ejemplo, Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+ ; un ion metálico divalente se selecciona de Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Fe}(\text{II})$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} o Zn^{2+} ; un ion metálico trivalente puede ser, por ejemplo, $\text{Fe}(\text{III})$, La^{3+} , Eu^{3+} o Gd^{3+} ; un catión orgánico puede ser, por ejemplo, amonio, sulfonio, fosfonio o arsonio.

El ácido graso se puede obtener de ácidos grasos tales como, pero no se limitan a, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaídico, ácido araquidónico, ácido miristoleico y ácido erúxico. También se contemplan otros ácidos grasos.

5 Las sales de ácido graso a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, estearato de magnesio, oleato de magnesio, estearato de calcio, linoleato de calcio, estearato de sodio, araquidonato de magnesio, palmitato de magnesio, linoleato de magnesio, araquidonato de calcio, miristoleato de calcio, linoleato de sodio, linoleato de calcio, estearato de sodio, estearato de potasio, laurato de sodio, miristato de sodio, palmitato de sodio, laurato de potasio, miristato de potasio, palmitato de potasio, laurato de calcio, miristato de calcio, palmitato de calcio, laurato de cinc, miristato de cinc, palmitato de cinc, estearato de cinc, laurato de magnesio y miristato de magnesio.

10 En una realización preferida, la sal de ácido graso es estearato de magnesio.

15 La sal de ácido graso está normalmente en una cantidad dentro de un intervalo de desde 0,05 % hasta 5 % en peso, más preferentemente desde 0,1 % hasta 4,5 % en peso, particularmente desde 0,2 % hasta 4 % en peso, más particularmente desde 0,5 % hasta 4 %, ventajosamente desde 0,5 % hasta 3,0 % en peso, más ventajosamente desde 0,75 % hasta 3,0 % en peso, particularmente más ventajosamente desde 1,0 % hasta 3,0 % en peso, mucho mejor desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, y en particular es 1,0 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

20 Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, se supone que el catión de la sal de ácido graso atrae las partículas de una sustancia opaca y opcionalmente los grupos carboxílico y/o hidroxilo libres del polímero formador de pared, dando como resultado una mejor adherencia de la sustancia opaca y el material polimérico al núcleo interno, proporcionándose así el eficiente enmascaramiento de la dispersión aceitosa de oxiclورو bismuto presente en el núcleo interno.

25 Las sales de ácido graso se pueden usar en la preparación de microcápsulas de una sola capa mientras se añadan a la fase orgánica junto con el material encapsulado, y el polímero formador de pared, con o sin la sustancia opaca. Tras poner en contacto la fase orgánica con una fase acuosa, las cadenas grasas se envolverán espontáneamente alrededor de la sustancia encapsulada y sus cabezas polares/iónicas interaccionarán con la sustancia de carga opuesta, así como con grupos de carga opuesta en el polímero, mejorando así la formación de una envuelta polimérica opaca que rodea un núcleo que comprende el material encapsulado.

d) Plastificante:

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones de la presente invención, una envuelta externa de las microcápsulas comprende además un plastificante.

30 En el presente documento y en la técnica, un "plastificante" describe una sustancia que aumenta la plasticidad o fluidez de una composición. En el contexto de las presentes realizaciones, un plastificante se añade al material formador de pared para controlar las propiedades físicas y el nivel de elasticidad de las envueltas externas de las microcápsulas.

35 Los plastificantes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, citrato de trietilo, tricaprulina, trilaurina, tripalmitina, triacetina, citrato de acetiltriétilo, aceite de parafina, y cualquier combinación de los mismos. En realizaciones a modo de ejemplo, el plastificante es citrato de trietilo.

La cantidad de plastificante puede estar dentro de un intervalo de desde 0,5 % hasta aproximadamente 30 % en peso, preferentemente desde 0,5 % hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % hasta 20 % en peso, particularmente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente desde 5 % hasta 10 % en peso, ventajosamente es 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

40 Composiciones de microcápsulas a modo de ejemplo:

45 En una realización más preferida de la presente invención, las microcápsulas que se describen en el presente documento comprenden, como núcleo interno, oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo. En algunas de estas realizaciones, la cantidad de núcleo interno es al menos 50 % en peso, más preferentemente desde 60 hasta 80 % en peso (por ejemplo, 60 %, o 70 %, o 79 %, o 80 %) con respecto al peso total de la microcápsula.

En particular, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa, y la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, y TiO₂ en una cantidad dentro de un intervalo de desde 5 % hasta 15 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

50 En algunas de estas realizaciones, la cantidad de polímero(s) formador(es) de pared oscila desde 5 % hasta 15 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

En algunas de estas realizaciones, el polímero formador de pared se selecciona de un poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de ácido metilmetacrílico y ácido acrílico o copolímero de acrilato/metacrilato de amonio.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa, y la envuelta externa comprende TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de desde 30 % hasta 40 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula, y no comprende una sal de ácido graso. En algunas de estas realizaciones, el polímero formador de pared es un éster de celulosa tal como acetato de celulosa.

5 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, una microcápsula como se describe en el presente documento es una microcápsula de una sola capa y comprende un agente reflectante como se describe en el presente documento en una cantidad de aproximadamente 60-80 % en peso, un polímero formador de pared o copolímero en una cantidad de 5-10 % en peso, estearato de magnesio en una cantidad de 0-1 % en peso y TiO_2 en una cantidad de 0-35 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

10 En una realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa.

En una realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1 % hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente en una cantidad de 10 % en peso, y, como polímero formador de pared, PMMA, en una cantidad dentro de un intervalo de desde 5 % hasta 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso, con respecto al peso total de la microcápsula. Dicha composición a modo de ejemplo se presenta en el Ejemplo 1 en lo sucesivo. La cantidad de material de partida (dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto) usada para preparar las microcápsulas es 79 % en peso del peso total de la microcápsula.

En otra realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad de desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa no comprende estearato de magnesio, y comprende TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 10 % a 50 % en peso, más preferentemente desde 10 % hasta 40 %, más particularmente desde 20 % hasta 40 % en peso, ventajosamente desde 30 % hasta 40 % en peso, más ventajosamente en una cantidad de 25 % en peso, y, como polímero formador de pared, etilcelulosa, en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 10 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 5 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula. Dicha composición a modo de ejemplo se presenta en el Ejemplo 2 en lo sucesivo. La cantidad de material de partida (dispersión aceitosa de agente reflectante) usada para preparar las microcápsulas es 60 % en peso del peso total de la microcápsula.

En otra realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad de desde 60 hasta 80 % en peso, y la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 %, en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso, y, como polímero formador de pared EUDRAGIT® RS PO (poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo), en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % a 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula. Dicha composición a modo de ejemplo se presenta en el Ejemplo 3 en lo sucesivo. La cantidad de material de partida (dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto) usada para preparar las microcápsulas es 79 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

En otra realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad de desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente en una cantidad de 10 % en peso, y, como polímero formador de pared, PMMA/MA, en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % a 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula. Dicha composición a modo de ejemplo se presenta en el Ejemplo 4 en lo sucesivo. La cantidad de material de partida (dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto) usada para preparar las microcápsulas es 79 % en peso del peso total de la microcápsula.

En otra realización preferida de la invención, las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad de desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa no comprende estearato de magnesio ni TiO_2 , y comprende un plastificante, en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más preferentemente, en una cantidad de 10 % en peso, y, como material formador de pared, EUDRAGIT® RS PO (poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo), en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % a 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula. Dicha composición a modo de ejemplo se presenta en el Ejemplo 5 en lo sucesivo. La cantidad de material de partida (dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto) usada para preparar las microcápsulas es 80 % en peso del peso total de la microcápsula.

El proceso para la preparación de las microcápsulas:

El proceso usado para la preparación de las microcápsulas según realizaciones de la presente invención es una modificación del método de retirada de disolvente de la microencapsulación desvelado, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N° 6.932.984 y 7.838.037 y el documento de patente WO 2012/156965, que se incorporan como referencia como si se expusieran completamente en el presente documento. Según esta tecnología, el principio activo se encuentra en el núcleo de la microcápsula. Esta técnica conserva cada ingrediente en microcapas de reacciones químicas y de reticulación, degradación, cambio de color o pérdida de potencia durante la producción, y durante periodos prolongados en el almacenamiento.

El proceso de retirada de disolvente se basa en las cuatro siguientes etapas principales:

- 10 (i) preparar una disolución orgánica homogénea que comprende la dispersión aceitosa encapsulada de agente reflectante, y un material polimérico formador de pared, y opcionalmente una sustancia opaca y/o una sal de ácido graso, y un disolvente orgánico que es parcialmente miscible en agua;
- (ii) preparar una emulsión de una fase continua acuosa que contiene un emulsionante y saturada con el mismo disolvente orgánico de la disolución orgánica, y opcionalmente que comprende la sustancia opaca;
- 15 (iii) mezclar la disolución orgánica homogénea con la emulsión acuosa, con agitación con alto cizallamiento para así formar una emulsión; y
- (iv) extraer el disolvente orgánico añadiendo a la emulsión formada en la etapa (iii) una cantidad de agua que inicia la extracción del disolvente orgánico de la emulsión, obteniéndose así las microcápsulas.

20 Para microcápsulas multicapa (por ejemplo, de doble capa y de triple capa), las microcápsulas se forman modificando primero la superficie de las microcápsulas de una sola capa formada según las etapas (i)-(iv) y luego sometiendo las microcápsulas de núcleo interno modificadas en la superficie a uno o más ciclos de las etapas (i)-(iv), cuando las microcápsulas de núcleo interno se dispersan en la disolución orgánica junto con el material formador de pared.

En algunas realizaciones, las microcápsulas según las presentes realizaciones se pueden preparar por un método de retirada de disolvente modificado que comprende las siguientes etapas:

- 25 (a) poner en contacto una fase orgánica que comprende una dispersión aceitosa de agente reflectante, y un polímero o copolímero formador de pared, opcionalmente una sal de ácido graso, y opcionalmente una sustancia opaca y/o un plastificante, y un primer disolvente orgánico parcialmente miscible en agua, con una disolución acuosa saturada con dicho disolvente orgánico y que comprende un emulsionante, para así obtener una emulsión; y
- 30 (b) añadir a la emulsión formada una cantidad de agua que inicia la extracción del disolvente orgánico de la emulsión, obteniéndose así las microcápsulas.

En etapas adicionales, las microcápsulas se aíslan después de la etapa (b), se secan y se tamizan para así obtener un polvo fluido de las microcápsulas.

Estas etapas se detallan adicionalmente del siguiente modo:

- 35 Se obtiene la disolución homogénea preparada en la etapa (a) preparando una disolución o dispersión orgánica de un material polimérico formador de pared como se describe en una cualquiera de las realizaciones respectivas descritas en el presente documento, en un disolvente orgánico que es parcialmente miscible en agua y es capaz de disolver o dispersar el polímero formador de pared. En realizaciones a modo de ejemplo, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico autorizado para administraciones tópicas, tales como, pero no se limitan a, acetato de etilo, etanol, formiato de etilo, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico es acetato de etilo.
- 40

La sal de ácido graso es como se describe en una cualquiera de las realizaciones respectivas descritas en el presente documento. La sustancia opaca es como se describe en una cualquiera de las realizaciones respectivas descritas en el presente documento. En realizaciones preferidas, la sustancia opaca es TiO₂.

- 45 Cuando se usa un plastificante, se selecciona normalmente de tricaprilina, trilaurina, tripalmitina, triacetina, citrato de trietilo, citrato de acetiltriétilo, aceite de parafina, o cualquier combinación de los mismos. Los componentes de la disolución orgánica se mezclan/agitan hasta que se obtiene una disolución o dispersión homogénea, opcionalmente transparente.

- 50 La fase continua acuosa se satura con el disolvente orgánico que forma la disolución orgánica, y normalmente comprende un emulsionante, y opcionalmente la sustancia opaca (si se incluye en la microcápsula y no se incluye en la fase orgánica).

La disolución o dispersión orgánica y la fase continua acuosa se mezclan con agitación de bajo cizallamiento para así formar una emulsión.

En la etapa (b), se añade una cantidad de agua a la emulsión preparada en (a), extrayéndose así el disolvente orgánico y dejando que se formen las microcápsulas.

En el contexto de las realizaciones de la invención, el término "agitación de bajo cizallamiento" se refiere a una mezcla a aproximadamente 100-800 rpm, preferentemente a aproximadamente 300-600 rpm.

- 5 En algunas realizaciones, cuando las microcápsulas son microcápsulas multicapa, el proceso comprende, además: (c) opcionalmente repetir las etapas (a) y (b), usar una segunda, tercera, etc., fases orgánicas y fases continuas acuosas, obteniéndose así las microcápsulas de múltiples capas.

GELIFICANTE HIDRÓFILO

- 10 El término "gelificante hidrófilo" dentro del significado de la presente invención, un compuesto capaz de gelificar la fase acuosa de las composiciones según la invención.

El gelificante es hidrófilo y está así presente en la fase acuosa de la composición.

El gelificante puede ser soluble en agua o dispersable en agua.

Como se ha establecido anteriormente, la fase acuosa de una composición según la invención se gelifica con al menos un gelificante hidrófilo.

- 15 El gelificante hidrófilo se puede elegir de gelificantes poliméricos sintéticos, gelificantes naturales o poliméricos de origen natural, silicatos mixtos y sílices pirógenas, y mezclas de los mismos.

Estos gelificante hidrófilos pueden ser catiónicos, aniónicos, anfóteros o no iónicos.

Preferentemente, el gelificante hidrófilo se puede elegir de gelificantes poliméricos sintéticos.

El gelificante hidrófilo polimérico sintético considerado según la invención puede ser o no particulados.

- 20 Dentro del significado de la invención, el término significa que el polímero particulado está en forma de partículas, preferentemente esféricas.

Gelificante natural polimérico o de origen natural

Los gelificantes hidrófilos poliméricos adecuados para la invención pueden ser naturales o de origen natural.

- 25 Dentro del significado de la invención, el término "que existen de forma natural" significa gelificantes poliméricos obtenidos por modificación de gelificantes poliméricos naturales.

Estos gelificantes pueden ser particulados o no particulados.

Específicamente, estos gelificantes están en la categoría de polisacáridos.

En general, los polisacáridos se pueden distinguir en varias categorías.

- 30 Y polisacáridos adecuados para la invención pueden ser homopolisacáridos la imagen glucanos, mananos y galactanos o heteropolisacáridos en la imagen de la hemicelulosa.

Similarmente, pueden ser polisacáridos lineales o ramificados en la imagen de la goma arábica y amilopectina, y la imagen compuesta del almidón.

En particular, se pueden distinguir polisacáridos adecuados para la invención dependiendo de si son almidón o no.

A. Polisacáridos de almidón

- 35 Como representantes de esta categoría se pueden citar particularmente almidones nativos, almidones modificados y almidones particulados.

Almidones nativos

- 40 Los almidones usados en la presente invención son más particularmente macromoléculas formadas de polímeros que consisten en unidades elementales que son unidades de anhidroglucosa (dextrosa), unidas por enlaces $\alpha(1,4)$, de la fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$. El número de estas unidades y su ensamblaje distinguen la molécula de amilosa formada desde aproximadamente 600 hasta 1.000 moléculas de glucosa encadenadas linealmente, y amilopectina, polímero ramificado cada 25 residuos de glucosa aproximadamente (enlace $\alpha(1,6)$). La cadena total puede ser entre 10.000 y 100.000 residuos de glucosa.

- 45 Los almidones se describen en particular en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical TECHNOLOGY, 3ª edición, volumen 21, páginas 492-507, Wiley Interscience, 1983'.

Las proporciones relativas de amilosa y amilopectina y su grado de polimerización varían en función del origen botánico de los almidones. En promedio, una muestra de almidón nativo comprende aproximadamente 25 % de amilosa y 75 % de amilopectina.

5 Algunas veces existe presencia de fitoglucógeno (entre 0 % y 20 % del almidón), un análogo de la amilopectina ramificada, pero cada 10-15 residuos de glucosa.

El almidón puede estar en forma de gránulos semicristalinos: la amilopectina se organiza en hojas, la amilosa forma una región amorfa menos organizada entre las diferentes capas.

10 La amiloidosis está organizada en una hélice dextrógira de seis glucosas por vuelta. Se disocia en glucosa asimilada por la acción de enzimas, amilasas, especialmente fácilmente si está en forma de amilopectina. De hecho, la formación helicoidal no promueve la accesibilidad del almidón con enzimas.

Los almidones están, en general, en forma de un polvo blanco insoluble en agua fría, el tamaño elemental de partículas es desde 3 hasta 100 micrómetros.

Tratándolo con agua caliente, se obtiene el almidón. Se explota en la industria para sus propiedades gelificantes y espesantes.

15 Las moléculas de almidón usadas en la presente invención pueden tener como origen botánico cereales o tubérculos. Así, los almidones se seleccionan, por ejemplo, de almidones de maíz, arroz, yuca, tapioca, cebada, patata, trigo, sorgo, guisantes.

20 Los almidones nativos se ejemplifican por los productos comercializados con los nombres C * Amilogel™, Cargill Gel™, C* Gel™, Cargill Gum™, DryGel™, C* Pharm Gel™ por Cargill, con el nombre Amidon, pero por Roquette, y con el nombre Pure Tapioca por National Starch.

Almidones modificados

Los almidones modificados usados en la composición de la invención se pueden modificar por una o más de las siguiente reacciones: pregelatinización, degradación (hidrólisis ácida, oxidación, dextrinización), sustitución (esterificación, eterificación), reticulación (esterificación), blanqueo.

25 Más particularmente, estas reacciones se pueden realizar del siguiente modo:

- Pregelatinización por rotura de los gránulos de almidón (por ejemplo, secado y cocción en un tambor de secado);
- Hidrólisis ácida que conduce a una degradación por enfriamiento muy rápida;
- Dextrinización en medio ácido a alta temperatura (hidrólisis, luego polimerización) ;
- Reticulación con agentes funcionales capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón, que así se unirán juntas (por ejemplo, con glicerilo y/o fosfato);

30 Esterificación de medio alcalino para el injerto de grupos funcionales, especialmente acilo C1-C6 (acetilo), hidroxialquilo C1-C6 (hidroxietilo, hidroxipropilo) carboximetilo, octenilo. Se pueden obtener en particular por reticulación con compuestos de fósforo, fosfatos de monoalmidón (del tipo $A_m-O-PO-(OX)_2$), los fosfatos de dialmidón (del tipo $A_m-O-PO-(OX)-O-A_m$) o incluso triamidón (tipo $A_m-O-PO-(O-A_m)_2$) o mezclas de los mismos.

35 X indica en particular el metal alcalino (por ejemplo, sodio o potasio), metales alcalinotérreos (por ejemplo, calcio, magnesio), sales de amonio, sales de amina tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, el 3-amino-1,2-propanodiol, amonios resultantes de aminoácidos básicos tales como lisina, arginina, sarcosina, ornitina o citrulina.

Los compuestos de fósforo pueden ser, por ejemplo, tripolifosfato de sodio, ortofosfato de sodio, oxiclورو de fósforo o trimetafosfato de sodio.

40 Las moléculas de almidón se pueden obtener de cualquier fuente vegetal, tal como almidón que incluye maíz, patata, avena, arroz, tapioca, sorgo, cebada o trigo. También se pueden usar hidrolizados de los almidones mencionados anteriormente.

45 Los almidones modificados se ejemplifican por los productos comercializados con las designaciones C*Tex-Instant (adipato pregelatinizado), C*StabiTex-Instant (fosfato pregelatinizado), C*PolarTex-Instant (pregelatinizado hidroxipropilado) *Set C (hidrólisis ácida, oxidación), C * size (oxidación), C * BatterCrisp (oxidación), C * DRYset (dextrinización), C*Tex™ (adipato de dialmidón acetilado), C*PolarTex™ (fosfato de hidroxipropildialmidón) , C * StabiTex™ (fosfato de dialmidón, fosfato de dialmidón acetilado) por Cargill, para fosfatos de dialmidón o compuestos ricos en fosfato de dialmidón como el producto proporcionado con las referencias PREJEL VA-70-T AGGL (fosfato de dialmidón de yuca pregelatinizado hidroxipropilado) o PREJEL TK1 (fosfato de dialmidón de yuca gelatinizado) o

PREJEL 200 (fosfato de dialmidón de yuca acetilado gelatinizado) por la empresa Avebe, o STRUCTURE ZEA de National Starch (fosfato de dialmidón de maíz gelatinizado).

Se usará preferentemente fosfato de dialmidón de maíz gelatinizado, en particular STRUCTURE ZEA de National Starch.

5 B. Polisacáridos no de almidón

En general, los polisacáridos no de almidón se pueden seleccionar de polisacáridos producidos por microorganismos; aislados de polisacáridos de algas, polisacáridos de plantas superiores, tales como polisacárido homogéneo, en particular celulosa y sus derivados, polisacáridos heterogéneos tales como goma arábica, galactomananos, glucomanano y derivados de los mismos; y mezclas de los mismos.

- 10 En particular, los polisacáridos se pueden elegir de glucanos, amilosa, amilopectina, glucógeno, celulosas y sus derivados, especialmente metilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, etilhidroxietilcelulosas y mananos, xilanos, ligninas, los arabanos, galactanos, galacturonanos, quitina, quitosanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, xiloglucanos, glucomananos, arabinogalactanos, los, los, los glucosaminoglicanos, gomas arábicas, gomas tragacanto, goma ghatti, las gomas karaya, gomas de algarroba, galactomananos tales como gomas guar y sus derivados no iónicos, en particular hidroxipropil guar, y gomas iónicas de biopolisacárido de origen microbiano, en particular goma de escleroglucano o de, mucopolisacáridos y particularmente sulfato de condroitina y mezclas de los mismos.

Estos polisacáridos pueden ser químicamente modificados, que incluyen grupo urea, uretano, o por reacción de hidrólisis, oxidación, esterificación, eterificación, sulfatación, fosfatación, aminación, amidación o alquilación o más de estos cambios.

- 20 Dicho gelificante se puede implementar en una cantidad de 0,1 % a 8 % en peso en sólidos con respecto al peso total de la fase acuosa, particularmente desde 0,1 % hasta 6 % en peso.

Más específicamente, estos polisacáridos adecuados para la invención se pueden distinguir dependiendo de si son de microorganismos, algas y plantas superiores, y se detallan a continuación.

Polisacáridos producidos por microorganismos

25 Succinoglicano

El succinoglicano es un polímero extracelular producido por fermentación bacteriana, de alto peso molecular y que consiste en unidades repetidas de octasacáridos (repeticiones de ocho azúcares). Los succinoglicanos se comercializan, por ejemplo, con el nombre Rheozan por Rhodia.

Escleroglucano

- 30 El escleroglucano es un homopolisacárido ramificado no iónico que consiste en unidades de β -D glucano. Las moléculas consisten en una cadena principal lineal compuesta de unidades de D-glucosa unidas por enlaces β (1,3) y que incluye una en tres unida a una unidad de D-glucosa lateral por un enlace β (1,6).

Se puede encontrar una descripción más completa de los escleroglucanos y su preparación en el documento de patente US 3.301.848.

- 35 El escleroglucano se vende, por ejemplo, con el nombre Amigum por Alban Muller Company, o con el nombre CS™ Actigum por Cargill.

Polisacáridos aislados de algas

Galactanos

El polisacárido de la invención se puede elegir especialmente de un agar de galactano.

- 40 Los galactanos de tipo agar son polisacáridos de galactosa contenidos en la pared celular de ciertas especies de algas rojas (Rhodophyceae). Están formadas de un grupo de polímeros cuyo esqueleto básico es una cadena de β (1,3)D-galactopiranososa y α (1,4)3-6-anhidrogalactosa, repitiéndose estas unidades regularmente y alternamente. Las diferencias dentro de la familia de agares son debidas a la presencia o ausencia de grupos carboxietilados metilados o solvatados. Estas estructuras híbridas están normalmente presentes en porcentajes variables, dependiendo de las especies de algas y la estación de recogida.

El agar-agar es una mezcla de polisacáridos (agarosa y agaropectina) de alto peso molecular entre 40000 y 300.000 g.mol⁻¹. Se obtiene fabricando jugo de extracción de algas, normalmente por esterilización en autoclave, y tratando estos jugos que incluyen aproximadamente 2 % de agar-agar para extraer el último.

- 50 El agar es dicho producto por el grupo B & V Agar Producers, con el nombre Gold Hagar Agarite y Grand Agar por la empresa Hispanagar, y con los nombres Agar-Agar, QSA (Quick Soluble Agar) y Puragar por la empresa Setexam.

Furcellarano

El furcellarano se obtiene comercialmente de las algas rojas *Furcellaria fastigiata*. El furcellarano se produce, por ejemplo, por la empresa East-Agar.

Polisacáridos de plantas superiores

5 Esta categoría de polisacáridos se puede dividir en polisacárido homogéneo (una especie de monosacáridos) y compuestos heterogéneos de varios tipos de monosacáridos.

a) Polisacárido homogéneo y sus derivados

El polisacárido según la invención se puede seleccionar de celulosas y derivados o fructanos.

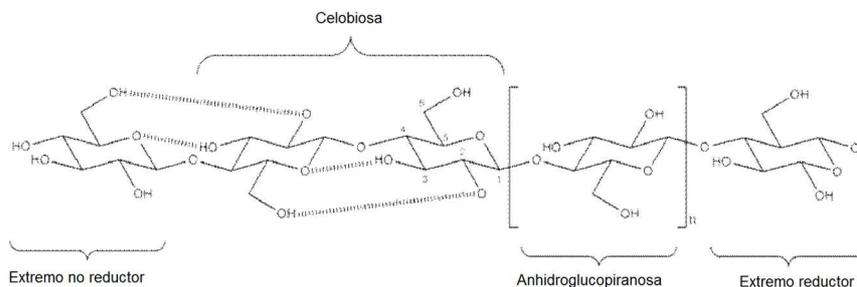
Celulosa y derivados

10 El polisacárido según la invención también puede ser una celulosa o un derivado de la misma, en particular ésteres o éteres de celulosa (por ejemplo, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroximetilpropilcelulosa, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, nitrocelulosa).

15 La invención también puede contener un polímero asociativo de celulosa. Por compuesto de celulosa se entiende cualquier compuesto de la invención que contiene polisacárido, en su estructura, cadenas lineales de residuos de anhidroglucopiranos (AGU) que se unen por enlaces glucosídicos $\beta(1,4)$. La unidad repetida es el dímero de celobiosa. Las AGU tienen conformación de silla y tienen 3 grupos hidroxilo : 2 alcoholes secundarios (en la posición 2 y 3) y un alcohol primario (posición 6). Los polímeros así formados se asocian entre sí por enlaces intermoleculares, tales como enlace de hidrógeno, confiriendo así estructura a la celulosa fibrilar (aproximadamente 1500 moléculas por fibra).

20 El grado de polimerización se diferencia enormemente dependiendo del origen de la celulosa; su valor puede variar de cientos a decenas de miles.

La celulosa tiene la siguiente estructura química:



25 Los grupos hidroxilo de celulosa pueden reaccionar con reactivos químicos parcialmente o totalmente diferentes para proporcionar derivados de celulosa con sus propias propiedades. Los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Entre estos derivados, existen los éteres de celulosa, ésteres de celulosas y éteres de ésteres de celulosa.

30 Entre los éteres no iónicos de celulosa se incluyen alquilcelulosas, tales como metilcelulosas y etilcelulosas; hidroxialquilo, tal como hidroximetilo, hidroxietilo e hidroxipropilo; hidroxialquilalquilcelulosas de celulosas mixtas, tales como hidroxipropilmetilcelulosa, las hidroxietilmetilcelulosas, las hidroxietiletilcelulosas y las hidroxibutilmetilcelulosas.

Entre los éteres aniónicos de celulosa se incluyen carboxialquilcelulosas y sus sales. Por ejemplo, se pueden mencionar carboximetilcelulosas, carboximetilmetilcelulosas y carboximetilhidroxietilcelulosas y sus sales de sodio.

Entre los éteres catiónicos de celulosa se incluyen hidroxietilcelulosas, reticuladas o no cuaternizadas.

35 La cuaternización puede ser especialmente cloruro de glicidiltrimetilamonio o una amina grasa, tal como laurilamina o estearilamina. Como otro éter catiónico de celulosa se puede mencionar hidroxietilcelulosa hidroxipropiltrimetilamonio.

Los derivados de celulosa cuaternizados son, en particular:

- Celulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que contienen al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de los mismos;
 - Hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que contienen al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.
- 40

Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores contienen preferentemente desde 8 hasta 30 átomos de carbono.

Los radicales arilo indican preferentemente fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

5 Se pueden mencionar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas los productos de cadenas grasas C8-C30 Quatrisoft LM 200, LM-X 529-18 QUATRISOFT-A, LM-X QUATRISOFT 529-18B alquilo (C12) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo C18) comercializados por la empresa Amerchol y los productos Crodacel QM, CRODACEL QL alquilo (C12) y CRODACEL QS (alquilo C 18) comercializados por la empresa Croda.

Entre los derivados de celulosa también se pueden mencionar:

10 - Celulosas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, por ejemplo, hidroxietilcelulosas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa tal como alquilo, en particular grupos aril C8-C22-alquilo o alquilarilo, tales como Natrosol Plus Grade 330CS (alquilos C16) comercializado por la empresa Aqualon, y

- Celulosas modificadas con grupos polialquilenglicol de alquil fenol éter, tal como el producto Amercell Polymer HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) comercializado por la empresa Amerchol.

15 Entre los ésteres de celulosa, existen ésteres inorgánicos de celulosa (nitratos, sulfatos, fosfatos o celulosa ...), ésteres orgánicos de celulosa (monoacetato, triacetato, amidopropionatos, acetatobutiratos, acetatopropionatos o acetatotrimelitatos de celulosa...) y ésteres mixtos orgánicos / inorgánicos de celulosa tales como acetatobutiratosulfatos y acetatopropionatosulfatos de celulosa. Entre los ésteres de éter de celulosa se incluyen ftalatos, hidroxipropilmetilcelulosa y sulfatos de etilcelulosa.

20 Los compuestos de celulosa de la invención se pueden elegir de celulosas sin sustituir y celulosas sustituidas.

25 Las celulosas y derivados se ejemplifican por los productos comercializados con los nombres Avicel (celulosa microcristalina, MCC) por FMC Biopolymers, con el nombre Cekol (carboximetilcelulosa) por la empresa Noviant (CP-Kelco), con el nombre Akucell AF (carboximetilcelulosa sódica) por Akzo Nobel, con el nombre Methocel™ (éteres de celulosa) y Ethocel™ (etilcelulosa) por Dow, con los nombres Aqualon® (carboximetilcelulosa y carboximetilcelulosa de sodio), Benecel® (metilcelulosa), Blanose™ (carboximetilcelulosa), Culminal® (metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa), Klucel (hidroxipropilcelulosa), Polysurf® (cetilhídroxietilcelulosa) y Natrosol® CS (hidroxietilo) de Hercules Aqualon.

b) Polisacáridos heterogéneos y sus derivados

30 Los polisacáridos usados según la invención pueden ser gomas tales como goma cassia, goma karaya, konjac, tragacanto, tara o goma arábiga.

Goma arábiga

La goma arábiga es un polisacárido ácido altamente ramificado que está en forma de sales de potasio de mezclas de magnesio y calcio. Los componentes monoméricos del ácido libre (ácido arábico) son D-galactosa, L-arabinosa, L-ramnosa y ácido D-glucurónico.

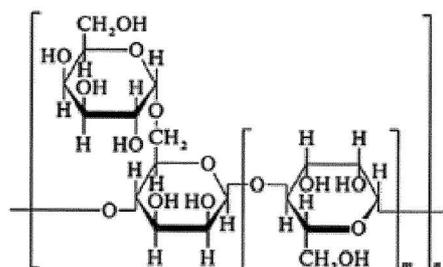
35 Los galactomananos (goma guar, de algarroba, fenogreco, tara) y derivados (fosfato guar, hidroxipropil guar ...)

Los galactomananos son polisacáridos no iónicos extraídos del albumen de semillas de plantas leguminosas que constituyen la reserva de glúcidos.

40 Los galactomananos son macromoléculas que consisten en una cadena principal de unidades de D-manopiranosas unidas en $\beta(1,4)$ en las ramas laterales constituidas de una única unidad de D-galactopiranosas unida en $\alpha(1,6)$ a la cadena principal. Se distinguen diferentes galactomananos en primer lugar por la proporción de unidades de α -D-galactopiranosas presentes en el polímero, y en segundo lugar por diferencias significativas en términos de distribución de las unidades de galactosa a lo largo de la cadena de manosa.

La relación manosa / galactosa (M / G) es del orden de 2 para goma guar, goma tara 3 y 4 para la goma de semilla de algarrobo.

45 Los galactomananos tienen la siguiente estructura química:



$m = 3$: Goma de algarroba
 $m = 1$: Goma guar
 $m = 2$: Goma tara

Guar

La goma guar se caracteriza por una relación manosa: galactosa en el intervalo de 2:1. El grupo galactosa se distribuye regularmente a lo largo de la cadena de manosa.

- 5 Las gomas guar usadas según la invención pueden ser no iónicas, catiónicas o aniónicas. Según la invención, se pueden usar gomas guar no iónicas químicamente modificadas o sin modificar.

Las gomas guar no iónicas sin modificar son, por ejemplo, los productos comercializados con el nombre Vidogum GH, G y Vidogum Vidocrem por la empresa Unipektin y con el nombre Jaguar por Rhodia con el nombre Meypro® Guar por la empresa Danisco con el nombre VISCOGUMTM por Cargill, y con el nombre goma guar Supercol® por Aqualon.

- 10 Las gomas guar no iónicas hidrolizadas usadas según la invención se representan, por ejemplo, por los productos comercializados con el nombre Meyprodor® por Danisco.

Las gomas guar no iónicas modificadas usadas en la invención se modifican preferentemente con grupos hidroxialquilo alquilo C1-C6, entre los que se pueden mencionar grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo y hidroxibutilo.

- 15 Dichas gomas guar no iónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales Jaguar HP 60, HP Jaguar 105 y Jaguar HP 120 (hidroxipropil guar), por Rhodia, o con el nombre N-Hance HP® (hidroxipropil guar) por Aqualon.

Las gomas catiónicas de galactomanano tienen preferentemente una densidad de carga catiónica inferior o igual a 1,5 meq / g y más particularmente entre 0,1 y 1 meq / g. La densidad de carga se puede determinar según el método de Kjeldahl. Normalmente corresponde a un pH de aproximadamente 3 a 9.

- 20 En general, dentro del significado de la presente invención, el término "goma catiónica de galactomanano" significa cualquier goma de galactomanano que contenga grupos catiónicos y/o se ionice en grupos catiónicos.

Los grupos catiónicos preferidos se eligen de los que comprenden primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios.

- 25 Las gomas catiónicas de galactomanano usadas tienen, en general, un peso molecular medio entre 500 y aproximadamente 5×10^6 , y preferentemente entre 10^3 y aproximadamente 3×10^6 . Las gomas catiónicas de galactomanano usadas en la presente invención son, por ejemplo, gomas que comprenden tri-(C1-C4)-amonio catiónico. Preferentemente, 2 % a 30 % por número de las funciones hidroxilo de estas gomas poseen grupos catiónicos trialquilamonio.

- 30 Entre estos grupos trialquilamonio, se pueden mencionar lo más particularmente grupos trimetilamonio y trietilamonio. Aún más preferentemente, estos grupos representan desde 5 % hasta 20 % en peso del peso total de la goma de galactomanano modificada.

Según la invención, la goma de galactomanano catiónica es preferentemente una goma guar que comprende grupos hidroxipropiltrimetilamonio, es decir, una goma guar modificada, por ejemplo, con 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

- 35 Estas gomas de galactomanano, en particular guar modificada con grupos catiónicos, son productos ya conocidos en sí mismos y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. 3.589.578 y US 4 031 307. Dichos productos también se comercializan con los nombres comerciales de EXCEL Jaguar, Jaguar C13 S, Jaguar C 15, Jaguar C 17 y Jaguar C162 (cloruro de guar hidroxipropiltrimonio) por Rhodia con el nombre Amilan® Guar (cloruro de guar hidroxipropiltrimonio) por Degussa y con el nombre N-Hance® 3000 (cloruro de guar hidroxipropiltrimonio) por Aqualon.

- 40 Las gomas guar aniónicas usadas en la invención son polímeros que comprenden grupos derivados de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfénico, fosfórico, fosfónico o pirúvico. Preferentemente, el grupo aniónico es un grupo ácido carboxílico. El grupo aniónico también puede estar en forma de una sal de ácido, especialmente un sodio, calcio, litio o potasio.

Las gomas guar aniónicas usadas según la invención son preferentemente derivados de guar carboximetilados (carboximetil guar o carboximetil hidroxipropil guar).

Gomas de algarroba

- 5 La goma de semilla de algarrobo se extrae de las semillas del algarrobo (*Ceratonia siliqua*). La goma de algarroba sin modificar usada en la presente invención se comercializa, por ejemplo, con el nombre Viscogum™ por Cargill con el nombre L Vidogum por la empresa Unipektin, con el nombre Grinsted® LBG por Danisco.

Las gomas de algarroba químicamente modificadas para su uso en la presente invención se pueden representar, por ejemplo, por algarrobas catiónicas comercializadas con el nombre Catinal CLB (cloruro de algarroba de hidroxipropiltrimonio) por Toho Company.

10 Goma tara

La goma tara usada en el contexto de la presente invención se comercializa, por ejemplo, con el nombre Vidogum SP por la empresa Unipektin.

Glucomanano (goma konjac)

- 15 El glucomanano es un polisacárido de alto peso molecular (500.000 <M glucomanano <2 millones), que consiste en D-manosa y D-glucosa con una ramificación a aproximadamente 50 o 60 unidades. Se encuentra en las maderas, pero también es el principal componente de la goma konjac. El konjac (*Amorphophallus konjac*) es una planta de la familia Araceae.

Los productos usados según la invención se comercializan, por ejemplo, con el nombre Propol® y Rheolex® por la empresa Shimizu.

20 Otros polisacáridos

Otros polisacáridos útiles según la invención, también se puede hacer mención de quitina (poli-N-acetil-D-glucosamina, β(1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa), quitosano y derivados (quitosano-beta-glicerofosfato, carboximetilquitina, etc.) como los comercializados por la empresa France-Chitin.

II. Gelificantes poliméricos sintéticos

- 25 Dentro del significado de la invención, el término significa que el polímero sintético no existe de forma natural o no se obtiene a partir de un polímero de origen natural.

- 30 El gelificante hidrófilo polimérico sintético se elige ventajosamente de homo- o copolímeros acrílicos reticulados; polímeros asociativos, especialmente polímeros asociativos de tipo poliuretano; poliacrilamidas; polímeros reticulados y/o neutralizados y copolímeros de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; reticulados modificados o sin modificar; polímeros de carboxivinilo, y mezclas de los mismos, especialmente como se define a continuación.

A. Gelificante polimérico sintético en partículas

Se eligen preferentemente de los polímeros reticulados.

Pueden ser especialmente homopolímeros o copolímeros acrílicos reticulados, preferentemente parcialmente neutralizados o neutralizados, que están en forma de partículas.

- 35 Según una realización, el gelificante en partículas según la presente invención se selecciona de poliacrilatos de sodio reticulados. Preferentemente, tiene, en un estado seco o no hidratado, un tamaño promedio que no supera 100 micrómetros, preferentemente inferior o igual a 50 micrómetros. El tamaño de partículas promedio es el diámetro medio en masa (D50) medido por granulometría láser u otro método similar conocido por los expertos en la técnica.

- 40 Así, preferentemente, el gelificante en partículas según la presente invención se selecciona de poliacrilatos de sodio reticulados, preferentemente en forma de partículas que tienen un tamaño promedio (diámetro medio) inferior o igual a 100 micrómetros, más preferentemente en forma de partículas esféricas.

- 45 Los ejemplos de poliacrilato de sodio reticulado incluyen los comercializados con los nombres Octacare X100, X110 y RM100 por Avecia, los comercializados con los nombres Flocare GB300 y Flosorb 500 por SNF, los comercializados con los nombres Luquasorb 1003, Luquasorb 1010, Luquasorb Luquasorb 1280 y 1110 por BASF, los comercializados con los nombres Water Lock G400 y G430 (nombre INCI: Copolímero de acrilamida / acrilato de sodio) por la empresa Grain Processing.

También microsferas de poliacrilato reticuladas a modo de ejemplo tales como, por ejemplo, las comercializadas con el nombre SH 10 AQUAKEEP® NF ofrecidas por Sumitomo Seika.

Dichos gelificantes se pueden implementar en una cantidad de 0,1 % a 5 % en peso en sólidos con respecto al peso total de la fase acuosa, en particular 0,3 % a 2 % en peso y en particular en una cantidad desde aproximadamente 0,5 % hasta 1,7 % en peso con respecto al peso total de la fase acuosa.

B. Gelificantes poliméricos sintéticos no particulados

5 Esta familia de gelificantes se puede detallar en las siguientes subfamilias:

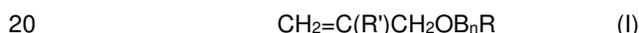
1. los polímeros asociativos,
2. las poliacrilamidas y polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2 metilpropanosulfónico, reticulados y/o neutralizados, y
3. carboxivinilpolímeros modificados o sin modificar.

10 1. Polímeros asociativos

Para los fines de la presente invención, el término "polímero asociativo" significa cualquier polímero anfífilo que comprende en su estructura al menos una cadena grasa y al menos una porción hidrófila. Los polímeros asociativos según la presente invención pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros.

B1. Polímeros aniónicos asociativos

15 Entre los polímeros aniónicos asociativos que se pueden mencionar están los que comprenden al menos una unidad hidrófila, y al menos una unidad de alil éter de cadena grasa, más particularmente aquellos cuya unidad hidrófila se forma por un monómero aniónico etilénico insaturado, más particularmente por un ácido vinilcarboxílico y lo más particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o mezclas de los mismos, y cuya unidad de alil éter de cadena grasa corresponde al monómero de la siguiente fórmula (I):



en la que R' indica H o CH₃, B indica el radical etilenoxi, n es cero o indica un número entero que varía desde 1 hasta 100, R indica un radical basado en hidrocarburo elegido de radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo y cicloalquilo, que comprenden desde 8 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente 10 a 24 e incluso más particularmente desde 12 hasta 18 átomos de carbono.

25 Los polímeros anfífilos aniónicos de este tipo se describen y preparan, según un proceso de polimerización en emulsión, en la patente EP 0 216 479.

Entre los polímeros aniónicos asociativos que también se pueden mencionar están los terpolímeros de anhídrido maleico/α-olefina C30-C38/maleato de alquilo, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/α-olefina C30-C38/maleato de isopropilo) comercializado con el nombre Performa V 1608 por la empresa Newphase Technologies.

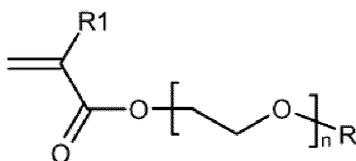
30 Entre los polímeros aniónicos asociativos es posible, según una realización preferida, usar copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol graso oxialquilenado. Preferencialmente, estos compuestos también comprenden como monómero un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol C1-C4.

35 Los ejemplos de compuestos de este tipo que se pueden mencionar incluyen Aculyn 22® comercializado por la empresa Rohm & Haas, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilenado (que comprende 20 unidades de OE) o Aculyn 28 (terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de behenilo oxietilenado (25 OE)).

40 Los ejemplos de polímeros aniónicos asociativos que también se pueden mencionar incluyen polímeros aniónicos que comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico olefínico insaturado, y al menos una unidad hidrófoba exclusivamente de tipo tal como un éster alquílico (C10-C30) de un ácido carboxílico insaturado. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen los polímeros aniónicos descritos y preparados según las patentes US 3 915 921 y 4 509 949.

Los polímeros aniónicos asociativos que también se pueden mencionar incluyen terpolímeros aniónicos.

45 El terpolímero aniónico usado según la invención es un terpolímero lineal o ramificado y/o reticulado de al menos un monómero (1) que lleva una función ácido en forma libre, que está parcialmente o totalmente salificada con un monómero no iónico (2) elegido de N,N-dimetilacrilamida y acrilato de 2-hidroxietilo y al menos un monómero de acrilato de alquilo polioxitilenado (3) de la siguiente fórmula (I):



(I)

en la que R₁ representa un átomo de hidrógeno, R representa un radical alquilo C2-C8 lineal o ramificado y n representa un número que varía desde 1 hasta 10.

5 El término "polímero ramificado" indica un polímero no lineal que posee cadenas laterales para obtener, cuando este polímero se disuelve en agua, un alto grado de enmarañamiento que conduce a viscosidades muy altas, a un bajo gradiente de velocidad.

El término "polímero reticulado" indica un polímero no lineal que está en forma de una red tridimensional que es insoluble en agua, pero hinchable en agua, que conduce a la producción de un gel químico.

10 La función ácido del monómero (1) es especialmente una función ácido sulfónico o ácido fosfónico, estando dichas funciones en forma libre o parcialmente o totalmente salificadas.

15 El monómero (1) se puede elegir de ácido estirenosulfónico, ácido etilsulfónico y ácido 2-metil-2-[(1-oxo-2-propenil)amino]-1-propanosulfónico (también conocido como taurato de acriloldimetilo), en forma libre o parcialmente o totalmente salificada. Está presente en el terpolímero aniónico, preferentemente en proporciones molares de entre 5 % en moles y 95 % en moles y más particularmente entre 10 % en moles y 90 % en moles. El monómero (1) será más particularmente ácido 2-metil-2-[(1-oxo-2-propenil)amino]-1-propanosulfónico en forma libre o parcialmente o totalmente salificado.

La función ácido en forma parcialmente o totalmente salificada será preferentemente una sal de metal alcalino tal como una sal de sodio o de potasio, una sal de amonio, una sal de aminoalcohol tal como una sal de monoetanolamina, o una sal de aminoácido tal como una sal de lisina.

20 El monómero (2) está presente preferentemente en el terpolímero aniónico en proporciones molares de entre 4,9 % en moles y 90 % en moles, más particularmente entre 9,5 % en moles y 85 % en moles, e incluso más particularmente entre 19,5 % en moles y 75 % en moles.

En la fórmula (I), los ejemplos de radicales alquilo C8-C16 lineales que se pueden mencionar incluyen octilo, decilo, undecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo y hexadecilo.

25 En la fórmula (I), los ejemplos de radicales alquilo C8-C16 ramificados que se pueden mencionar incluyen 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctilo, 2-pentilnonilo, 2-hexildecilo, 4-metilpentilo, 5-metilhexilo, 6-metilheptilo, 15-metilpentadecilo, 16-metilheptadecilo y 2-hexiloctilo.

Según una forma particular de la invención, en la fórmula (I), R indica un radical alquilo C12-C16.

30 Según una forma particular de la invención, en fórmula (I), n oscila desde 3 hasta 5. Se usará más particularmente acrilato de laurilo tetraetoxilado como monómero de la fórmula (I).

El monómero (3) de fórmula (I) está preferentemente presente en el terpolímero aniónico en proporciones molares de entre 0,1 % en moles y 10 % en moles y más particularmente entre 0,5 % en moles y 5 % en moles.

35 Según un modo particular de la invención, el terpolímero aniónico está reticulado y/o ramificado con un compuesto dietilénico o polietilénico en la proporción expresada con respecto a la cantidad total de monómeros usados, desde 0,005 % en moles hasta 1 % en moles, preferentemente desde 0,01 % en moles hasta 0,5 % en moles y más particularmente desde 0,01 % en moles hasta 0,25 % en moles.

El agente de reticulación y/o el agente de ramificación se eligen preferentemente de dimetacrilato de etilenglicol, ácido dialiloxiacético o una sal del mismo, tal como dialiloxiacetato de sodio, tetraaliloxietano, diacrilato de etilenglicol, dialilurea, trialilamina, triacrilato de trimetilolpropano y metilenbis(acrilamida), o mezclas de los mismos.

40 El terpolímero aniónico puede contener aditivos tales como agentes complejantes, agentes de transferencia o agentes limitantes de la cadena.

45 Se hará uso más particularmente de un terpolímero aniónico de ácido 2-metil-2-[(1-oxo-2-propenil)amino]-1-propanosulfónico parcialmente o totalmente salificado en forma de la sal de amonio, N,N-dimetilacrilamida y acrilato de laurilo tetraetoxilado reticulado con triacrilato de trimetilolpropano, de nombre INCI Polímero reticulado-6 de poliácrilato, tal como el producto comercializado con el nombre comercial Sepimax Zen® por la empresa SEPPIC.

Polímeros asociativos catiónicos

Los polímeros asociativos catiónicos que se pueden mencionar incluyen poliacrilatos que llevan grupos laterales amina.

5 Los poliacrilatos que llevan grupos laterales amina cuaternizada o no cuaternizada contienen, por ejemplo, grupos hidrófobos del tipo tales como steareth-20 (alcohol estearílico polioxietileno (20)).

Ejemplos de poliacrilatos que llevan cadenas laterales amino que se pueden mencionar son los polímeros 8781-121B o 9492-103 de la empresa National Starch.

Polímeros asociativos no iónicos

Los polímeros asociativos no iónicos se pueden elegir de:

- 10 - Copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos que contienen una cadena grasa;
- Copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilo C1-C6 y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa;
- Copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa tal como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol / metacrilato de laurilo;
- 15 - Poliuretanos asociativos.

Los poliuretanos asociativos son copolímeros de bloque no iónicos que comprenden en la cadena tanto secuencias hidrófilas casi siempre de naturaleza polioxietileno (los poliuretanos se pueden denominar poliéter poliuretanos) como secuencias hidrófobas que pueden ser cadenas alifáticas solas y/o secuencias cicloalifáticas y/o aromáticas.

20 En particular, estos polímeros comprenden al menos dos cadenas de hidrocarburo lipófilo, que tienen desde C6 hasta C30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, las cadenas del hidrocarburo pueden ser cadenas laterales o cadenas en el extremo de una secuencia hidrófila. En particular, es posible que se proporcionen una o más cadenas laterales. Además, el polímero puede comprender una cadena de hidrocarburo en un extremo o ambos extremos de una secuencia hidrófila.

25 Los poliuretanos asociativos se pueden secuenciar como tribloque o multibloque. El bloque hidrófobo puede estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero de tribloque con bloque central hidrófilo) o distribuido tanto en los extremos como en cadena (por ejemplo, copolímero de multibloque). Estos polímeros también pueden ser de injerto o estrella.

30 Preferentemente, los poliuretanos asociativos son copolímeros de tribloque cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietileno que comprende desde 50 hasta 1000 grupos oxietileno. En general, los poliuretanos asociativos comprenden un enlace uretano entre los bloques hidrófilos, de donde procede el nombre.

En una realización preferida, como gelificante se usa un polímero de poliuretano asociativo no iónico.

35 Como ejemplos de poliéteres de poliuretano de cadena grasa no iónicos usados en la invención, también se puede usar Rheolate® FX 1100 (copolímero de steareth-100 / PEG 136 / HDI (diisocianato de hexametil)), la función urea de Rheolate® 205, comercializado por Elementis o Rheolates® 208, 204 o 212, como Acrysol® RM 184 o RM 2020 Acrysol®.

También se puede citar el producto Elfacos® T210 cadena de alquilo C12-C14 y el producto Elfacos® T212 cadena de alquilo C16-18 (hexil dicarbamato de PPG-14-palmeth 60) de Akzo.

También se pueden usar el producto DW de Rohm & Haas 1206B® hasta cadena de alquilo C₂₀ y un enlace uretano, comercializado como 20 % de materia seca en agua.

40 También es posible usar disoluciones o dispersiones de estos polímeros, especialmente en agua o en un medio hidroalcohólico. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen Rheolate® 255 Rheolate® 278 y Rheolate 244 comercializados por Elementis. También se pueden usar el producto DW 1206F y DW 1206J comercializados por la empresa Rohm & Haas.

45 Los poliuretanos asociativos usados según la invención son en particular los descritos en el artículo por G. Fonnum, J. Bakke and Fk. Hansen, Colloid Polym. Sci, 271, 380-389 (1993).

Más particularmente, según la invención también se puede usar un poliuretano asociativo capaz de obtenerse por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que comprende desde 150 hasta 180 moles de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico, y (iii) al menos un diisocianato.

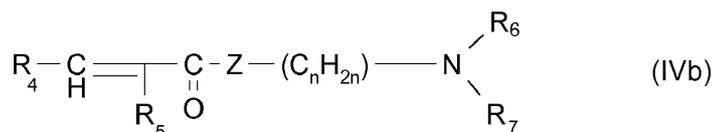
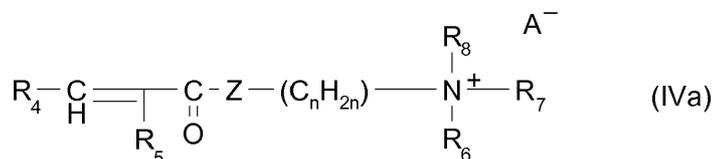
Dichos poliéteres de poliuretano se comercializan especialmente por la empresa Rohm & Haas con los nombres Aculyne® 46 y Aculyne® 44. Aculyne 46® es un policondensado de polietilenglicol de 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilen-bis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI), 15 % en peso en una matriz de maltodextrina (4 %) y agua (81 %), y Aculyne®44 es un policondensado de polietilenglicol que contiene 150 o 180 moles de óxido de etileno, alcohol decílico y metilenbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI), 35 % en peso en una mezcla de propilenglicol (39 %) y agua (26 %).

También es posible usar disoluciones o dispersiones de estos polímeros, especialmente en agua o en un medio hidroalcohólico. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen SER AD FX1010, SER AD FX1035 y SER AD 1070 de Elementis, Rheolate® 255, 278 y Rheolate® Rheolate® 244 comercializados por Elementis. También se pueden usar los productos Aculyne® 44, Aculyne® 46, DW 1206F y DW 1206J, y Acrysol® RM 184 de Rohm & Haas, o incluso Borch Gel LW 44 de Borchers, y mezclas de los mismos.

Polímeros asociativos anfóteros

Entre los polímeros anfóteros asociativos de la invención, se puede hacer mención de polímeros anfóteros reticulados o no reticulados, ramificados o sin ramificar, que se pueden obtener por copolimerización:

1) de al menos un monómero de la fórmula (IVa) o (IVb):



en las que R₄ y R₅, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

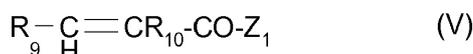
R₆, R₇ y R₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono;

Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno;

n es un número entero desde 2 hasta 5;

A⁻ es un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, tal como un anión metosulfato o un haluro tal como cloruro o bromuro;

2) de al menos un monómero de fórmula (V):



en la que R₉ y R₁₀, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

Z₁ representa un grupo OH o un grupo NHC(CH₃)₂CH₂SO₃H;

3) de al menos un monómero de fórmula (VI):



en la que R₉ y R₁₀, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X indica un átomo de oxígeno o de nitrógeno y R₁₁ indica un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono;

4) opcionalmente al menos un agente de reticulación o de ramificación; al menos uno de los monómeros de la fórmula (IVa), (IVb) o (VI) que comprende al menos una cadena grasa que contiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y estando dichos compuestos de los monómeros de las fórmulas (IVa), (IVb), (V) y (VI) posiblemente cuaternizados, por ejemplo con un haluro de alquilo C1-C4 o un sulfato de dialquilo C1-C4.

Los monómeros de las fórmulas (IVa) y (IVb) de la presente invención se eligen preferentemente del grupo formado por:

- metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo,
- metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo,
- 5 - metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dimetilaminopropilo,
- dimetilaminopropilmetacrilamida o dimetilaminopropilacrilamida, opcionalmente cuaternizadas, por ejemplo, con un haluro de alquilo C1-C4 o un sulfato de dialquilo C1-C4.

Más particularmente, el monómero de fórmula (IVa) se elige de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

- 10 Los compuestos de fórmula (V) de la presente invención se eligen preferentemente del grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-metilcrotonico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico. Más particularmente, el monómero de fórmula (V) es ácido acrílico.

Los monómeros de fórmula (VI) de la presente invención se eligen preferentemente del grupo formado por acrilatos o metacrilatos de alquilo C12-C22 y más particularmente C16-C18.

- 15 El agente de reticulación o de ramificación se elige preferentemente de N,N'-metilbisacrilamida, cloruro de trialilmetilamonio, metacrilato de alilo, n-metilolacrilamida, dimetacrilatos de polietilenglicoles, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol y alilsacarosa.

Los polímeros según la invención también pueden contener otros monómeros tales como monómeros no iónicos y en particular acrilatos o metacrilatos de alquilo C1-C4.

- 20 La relación entre el número de cargas catiónicas / cargas aniónicas en estos polímeros anfóteros es preferentemente igual a aproximadamente 1.

Los pesos moleculares medios ponderales de los polímeros anfóteros asociativos tienen una masa molecular promedio ponderal superior a 500, preferentemente entre 10.000 y 10.000.000, e incluso más preferencialmente entre 100.000 y 8.000.000.

- 25 Preferentemente, los polímeros anfóteros asociativos de la invención contienen desde 1 % en moles hasta 99 % en moles, más preferencialmente desde 20 % en moles hasta 95 % en moles, e incluso más preferencialmente desde 25 % en moles hasta 75 % en moles del (de los) compuesto(s) de la fórmula (IVa) o (IVb).

- 30 También contienen preferentemente desde 1 % en moles hasta 80 % en moles, más preferencialmente desde 5 % en moles hasta 80 % en moles e incluso más preferencialmente desde 25 % en moles hasta 75 % en moles del (de los) compuesto(s) de la fórmula (V). El contenido del (de los) compuesto(s) de la fórmula (VI) es preferentemente entre 0,1 % en moles y 70 % en moles, más preferencialmente entre 1 % en moles y 50 % en moles e incluso más preferencialmente entre 1 % en moles y 10 % en moles. El agente de reticulación o de ramificación, cuando está presente, es preferentemente entre 0,0001 % en moles y 1 % en moles e incluso más preferencialmente entre 0,0001 % en moles y 0,1 % en moles.

- 35 Preferentemente, la relación molar entre el (los) compuesto(s) de la fórmula (IVa) o (IVb) y el (los) compuesto(s) de fórmula (V) oscila desde 20/80 hasta 95/5 y más preferencialmente desde 25/75 hasta 75/25.

Los polímeros anfóteros asociativos según la invención se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/44012.

- 40 Los polímeros anfóteros que son particularmente preferidos según la invención se eligen de copolímeros de ácido acrílico/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/metacrilato de estearilo.

Según una realización preferida, el polímero asociativo se elige de polímeros asociativos no iónicos y más particularmente de poliuretanos asociativos, tales como el copolímero de steareth-100/PEG-136/HDI comercializado con el nombre Rheolate FX 1100 por Elementis.

- 45 Dicho polímero asociativo se usa ventajosamente en una proporción de desde 0,1 % hasta 8 % en peso de sólidos y preferentemente aproximadamente 3 % en peso, con respecto al peso total de la fase acuosa.

2. Poliacrilamidas y polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y/o neutralizados

Los polímeros usados que son adecuados como gelificante acuoso para la invención pueden ser homopolímeros o copolímeros reticulados o no reticulados que comprenden al menos el monómero de ácido 2-

acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS®), en una forma parcialmente o totalmente neutralizada con una base mineral distinta de amoniaco acuoso, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Están preferentemente totalmente o casi totalmente neutralizados, es decir, al menos 90 % neutralizados.

Estos polímeros de AMPS® según la invención pueden estar reticulados o no reticulados.

- 5 Cuando los polímeros están reticulados, los agentes de reticulación se pueden elegir de los compuestos poliolefinicamente insaturados comúnmente usados para reticular polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres.

10 Los ejemplos de agentes de reticulación que se pueden mencionar incluyen divinilbenceno, dialil éter, dialil éter de dipropilenglicol, dialil éteres de poliglicol, divinil éter de trietilenglicol, dialil éter de hidroquinona, di(met)acrilato de etilenglicol o tetraetilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, metilenbisacrilamida, metilenbismetacrilamida, trialilamina, cianurato de trialilo, maleato de dialilo, tetraaliletildiamina, tetraaliloxietano, dialil éter de trimetilolpropano, (met)acrilato de alilo, éteres alílicos de alcoholes de la serie del azúcar, u otros alil o vinil éteres de alcoholes polifuncionales, y también los ésteres alílicos de derivados de ácido fosfórico y/o vinilfosfónico, o mezclas de estos compuestos.

- 15 Según una realización preferida de la invención, el agente de reticulación se elige de metilenbisacrilamida, metacrilato de alilo y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). El grado de reticulación oscila, en general, desde 0,01 % en moles hasta 10 % en moles y más particularmente desde 0,2 % en moles hasta 2 % en moles con respecto al polímero.

Los polímeros de AMPS® que son adecuados para su uso en la invención son solubles en agua o dispersables en agua. Son en este caso:

- 20
- u "homopolímeros" que comprende solo monómeros de AMPS y, si están reticulados, uno o más agentes de reticulación tales como los definidos anteriormente;
 - o copolímeros obtenidos de AMPS® y de uno o más monómeros hidrófilos o hidrófobos etilénicamente insaturados y, si están reticulados, uno o más agentes de reticulación tales como los definidos anteriormente.

25 Cuando dichos copolímeros comprenden monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados, los últimos no comprenden una cadena grasa y preferentemente están presentes en pequeñas cantidades.

Con el fin de la presente invención, el término "cadena grasa" pretende significar cualquier cadena basada en hidrocarburo que contenga al menos 7 átomos de carbono.

30 El término "soluble en agua o dispersable en agua" significa polímeros que, cuando se introducen en una fase acuosa a 25 °C, a una concentración másica igual a 1 %, hacen posible obtener una disolución macroscópicamente homogénea y transparente, es decir, una disolución con un valor máximo de transmitancia de la luz, a una longitud de onda igual a 500 nm, a través de una muestra de 1 cm de espesor, de al menos 60 % y preferentemente de al menos 70 %.

Los "homopolímeros" según la invención están preferentemente reticulados y neutralizados, y se pueden obtener según el proceso de preparación que comprende las siguientes etapas:

- 35
- (a) el monómero tal como AMPS en forma libre se dispersa o disuelve en una disolución de terc-butanol o de agua y terc-butanol;
 - (b) la disolución o dispersión de monómero obtenida en (a) se neutraliza con una o más bases minerales o orgánicas, preferentemente amoniaco acuoso NH₃, en una cantidad que hace posible obtener un grado de neutralización de las funciones ácido sulfónico del polímero que varía desde 90 % hasta 100 %;
 - 40 (c) el (los) monómero(s) de reticulación se añaden a la disolución o dispersión obtenida en (b);
 - (d) se realiza una polimerización estándar por radicales libres en presencia de iniciadores de radicales libres a una temperatura que varía desde 10 hasta 150 °C; el polímero precipita en la disolución o dispersión basada en terc-butanol.

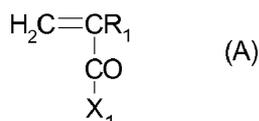
45 Los copolímeros de AMPS® solubles en agua o dispersables en agua según la invención contienen monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua, monómeros hidrófobos, o mezclas de los mismos.

Los comonómeros solubles en agua pueden ser iónicos o no iónicos.

Entre los comonómeros solubles en agua iónicos se puede hacer mención, por ejemplo, de los siguientes compuestos y sales de los mismos:

- ácido (met)acrílico,

- ácido estirenosulfónico,
- ácido vinilsulfónico y ácido (met)alilsulfónico,
- ácido vinilfosfónico,
- ácido maleico,
- 5 - ácido itacónico,
- ácido crotónico,
- monómeros vinílicos solubles en agua de la siguiente fórmula (A):

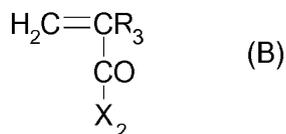


en la que:

- 10 - R₁ se elige de H, -CH₃, -C₂H₅ y -C₃H₇;
- X₁ se elige de:
- óxidos de alquilo del tipo -OR₂ donde R₂ es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, sustituido con al menos un grupo sulfónico (-SO₃⁻) y/o sulfato (-SO₄⁻) y/o fosfato (-PO₄H₂⁻).

15 Entre los comonómeros no iónicos solubles en agua, se puede hacer mención, por ejemplo, de:

- (met)acrilamida,
- N-vinilacetamida y N-metil-N-vinilacetamida,
- N-vinilformamida y N-metil-N-vinilformamida,
- anhídrido maleico,
- 20 - vinilamina,
- N-vinillactamas que comprenden un grupo alquilo cíclico que contiene desde 4 hasta 9 átomos de carbono, tal como N-vinilpirrolidona, N-butirolactama y N-vinilcaprolactama,
- alcohol vinílico de la fórmula CH₂=CHOH,
- monómeros vinílicos solubles en agua de la siguiente fórmula (B):



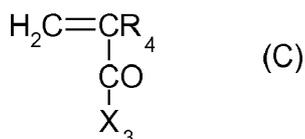
- 25 en la que:
- R₃ se elige de H, -CH₃, -C₂H₅ y -C₃H₇;
- X₂ se elige de:
- 30 - óxidos de alquilo del tipo -OR₄ donde R₄ es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxilo (-OH); éter.

Se puede hacer mención, por ejemplo, de (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxietilo y (met)acrilatos de etilenglicol, de dietilenglicol o de polialquilenglicol.

Entre los comonómeros hidrófobos sin una cadena grasa, se puede hacer mención, por ejemplo, de:

- 35 - estireno y derivados del mismo, tales como 4-butilestireno, α-metilestireno y viniltolueno;

- acetato de vinilo de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$;
- vinil éteres de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ en la que R es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene desde 1 hasta 6 carbonos;
- acrilonitrilo;
- 5 - caprolactona;
- cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno;
- derivados de silicona que, después de la polimerización, dan como resultado polímeros de silicona tales como metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano y metacrilamidas de silicona;
- monómeros vinílicos hidrófobos de la siguiente fórmula (C):



en la que:

- R_4 se elige de H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ y $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_3 se elige de:
- 15 - óxidos de alquilo del tipo $-\text{OR}_5$ donde R_5 es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

Se puede hacer mención, por ejemplo, de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Los polímeros de AMPS® solubles en agua o dispersables en agua de la invención tienen preferentemente una masa molar que varía desde 50.000 g/mol hasta 10.000.000 g/mol, preferentemente desde 80.000 g/mol hasta 8.000.000 g/mol, e incluso más preferentemente desde 100.000 g/mol hasta 7.000.000 g/mol.

Como homopolímeros de AMPS solubles en agua o dispersables en agua según la invención, se puede hacer mención, por ejemplo, de polímeros reticulados o no reticulados de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio, tal como los usados en el producto comercial Simulgel 800 (nombre CTFA: poliacriloildimetil laurato de sodio), polímeros de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio reticulados (nombre INCI: polidimetiltauramida de amonio) tales como los descritos en la patente EP 0 815 928 B1 y tales como el producto comercializado con el nombre comercial Hostacerin AMPS® por la empresa Clariant.

Como copolímeros de AMPS solubles en agua o dispersables en agua según la invención, ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

- 30 - copolímeros reticulados de acrilamida/acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio, tales como los usados en el producto comercial Sepigel 305 (nombre CTFA: poliacrilamida/isoparafina C13-C14/laureth-7) o que se usaron en el producto comercial comercializado con el nombre Simulgel 600 (nombre CTFA: acrilamida/acriloidimetiltaurato de sodio/isohehexadecano/polisorbato-80) por la empresa SEPPIC;
- 35 - copolímeros de AMPS® y de vinilpirrolidona o vinilformamida, tales como los usados en el producto comercial comercializado con el nombre Aristoflex AVC® por la empresa Clariant (nombre CTFA: copolímero de acriloidimetiltaurato de amonio / VP) pero neutralizado con hidróxido sódico o hidróxido potásico;
- copolímeros de AMPS® y de acrilato de sodio, por ejemplo, el copolímero de AMPS/ acrilato de sodio, tales como los usados en el producto comercial comercializado con el nombre Simulgel EG® por la empresa SEPPIC o con el nombre comercial Sepinov EM (nombre CTFA: copolímero de acrilato de hidroxietilo/ acriloidimetiltaurato de sodio);
- 40 - copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo, por ejemplo, el copolímero de AMPS®/acrilato de hidroxietilo, tales como los usados en el producto comercial comercializado con el nombre Simulgel NS® por la empresa SEPPIC (nombre CTFA: copolímero de acrilato de hidroxietilo/acriloidimetiltaurato de sodio (y) escualano (y) polisorbato 60), o tal como el producto comercializado con el nombre copolímero de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio/acrilato de hidroxietilo, tal como el producto comercial Sepinov EMT 10 (nombre INCI: copolímero de acrilato de hidroxietilo/acriloidimetiltaurato de sodio).
- 45

Preferentemente, el producto comercializado con el nombre copolímero de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio/acrilato de hidroxietilo, tal como el producto comercial Sepinov EMT 10 (nombre INCI: copolímero de acrilato de hidroxietilo/acriloidimetiltaurato de sodio) se usa como copolímeros de AMPS solubles en agua o dispersables en agua según la invención.

- 5 En general, una fase acuosa según la invención puede comprender desde 0,1 % hasta 8 % en peso de sólidos, preferentemente 0,2 % hasta 5 % en peso y más preferencialmente desde 0,7 % hasta 2,5 % en peso de poliacrilamida(s) y/o de polímero(s) y copolímero(s) de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y/o neutralizados con respecto a su peso total.

3. Polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar

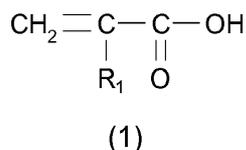
- 10 Los polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar pueden ser copolímeros derivados de la polimerización de al menos un monómero (a) elegido de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos, con al menos un monómero etilénicamente insaturado (b) que comprende un grupo hidrófobo.

El término "copolímeros" significa tanto copolímeros obtenidos de dos tipos de monómero como los obtenidos de más de dos tipos de monómero, tales como terpolímeros obtenidos de tres tipos de monómero.

- 15 Su estructura química comprende más particularmente al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad hidrófoba. El término "grupo o unidad hidrófobo" significa un radical con una cadena basada en hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 8 átomos de carbono, preferentemente desde 10 hasta 30 átomos de carbono, en particular desde 12 hasta 30 átomos de carbono y más preferencialmente desde 18 hasta 30 átomos de carbono.

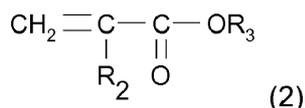
- 20 Preferentemente, estos copolímeros se eligen de copolímeros derivados de la polimerización:

- de al menos un monómero de la siguiente fórmula (1):



en la que R₁ indica H o CH₃ o C₂H₅, es decir, monómeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y

- 25 - de al menos un monómero de tipo éster alquílico (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado correspondiente al monómero de la siguiente fórmula (2):



en la que R₂ indica H o CH₃ o C₂H₅ (es decir, unidades acrilato, metacrilato o etacrilato) y preferentemente H (unidades acrilato) o CH₃ (unidades metacrilato), indicando R₃ un radical alquilo C₁₀-C₃₀ y preferentemente C₁₂-C₂₂.

- 30 Los ésteres alquílicos (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturados se eligen preferentemente de acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo y acrilato de dodecilo, y los metacrilatos correspondientes, tales como metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida, estos polímeros están reticulados.

- 35 Entre los copolímeros de este tipo, se hará uso más particularmente de polímeros derivados de la polimerización de una mezcla de monómeros que comprende:

- esencialmente ácido acrílico,
- un éster de la fórmula (2) descrita anteriormente en la que R₂ indica H o CH₃, indicando R₃ un radical alquilo que contiene desde 12 hasta 22 átomos de carbono,

- 40 (iii) y un agente de reticulación, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, tal como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol o metilenbisacrilamida.

5 Entre los copolímeros de este tipo, se hará uso más particularmente de los que consisten en desde 95 % hasta 60 % en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), 4 % a 40 % en peso de acrilato de alquilo C10-C30 (unidad hidrófoba) y 0 % a 6 % en peso de monómero polimerizable de reticulación, o alternativamente los que consisten en desde 98 % hasta 96 % en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), 1 % a 4 % en peso de acrilato de alquilo C10-C30 (unidad hidrófoba) y 0,1 % a 0,6 % en peso de monómero polimerizable de reticulación tal como los descritos previamente.

10 Entre los polímeros anteriormente mencionados, los que son más particularmente preferidos según la presente invención son copolímeros de acrilato/acrilato de alquilo C10-C30 (nombre INCI: polímero reticulado de acrilatos/acrilato de alquilo C10-30) tales como los productos comercializados por la empresa Lubrizol con los nombres comerciales Pemulen TR-1, Pemulen TR-2, Carbopol 1382, Carbopol EDT 2020 y Carbopol Ultrez 20 Polymer, e incluso más preferencialmente Pemulen TR-2.

Entre los polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar, también se puede hacer mención de poliacrilatos de sodio tales como los comercializados con el nombre Cosmedia SP® que contiene 90 % de sólidos y 10 % de agua, o Cosmedia SPL® como emulsión inversa que contiene aproximadamente 60 % de sólidos, un aceite (polideceno hidrogenado) y un tensioactivo (PPG-5 Laureth-5), ambos comercializados por la empresa Cognis.

15 También se puede hacer mención de poliacrilatos de sodio parcialmente neutralizados que están en forma de una emulsión inversa que comprende al menos un aceite polar, por ejemplo, el producto comercializado con el nombre Luvigel® EM por la empresa BASF.

Los polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar también se pueden elegir de homopolímeros de ácido (met)acrílico reticulado.

20 A efectos de la presente solicitud de patente, el término "(met)acrílico" significa "acrílico o metacrílico".

Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen los productos comercializados por Lubrizol con los nombres Carbopol 910, 934, 940, 941, 934 P, 980, 981, 2984, 5984 y Carbopol Ultrez 10 Polymer, o por 3V-Sigma con el nombre Synthalen® K, Synthalen® L o Synthalen® M.

25 Entre los polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar, se puede hacer mención en particular de Carbopol (nombre CTFA: carbomer) y Pemulen (nombre CTFA: polímero reticulado de acrilato/acrilato de alquilo C10-30) comercializado por la empresa Lubrizol.

Los polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar pueden estar presentes en una proporción de desde 0,1 % hasta 5 % en peso de sólidos con respecto al peso de la fase acuosa, en particular desde 0,3 % hasta 1 % en peso y preferentemente en una proporción de aproximadamente 1 % en peso, con respecto al peso de la fase acuosa.

30 Ventajosamente, el gelificante hidrófilo es al menos un gelificante polimérico sintético elegido de homopolímeros o copolímeros acrílicos reticulados; poliacrilamidas y polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y/o neutralizados; polímeros de carboxivinilo modificados o sin modificar, y mezclas de los mismos.

35 Más particularmente, es al menos un polímero o copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, un poliuretano asociativo y/o un poliacrilato de sodio reticulado.

III. Otros gelificantes hidrófilos

Estos gelificantes se eligen más particularmente de silicatos mixtos y sílices pirogénicas.

III.A Silicato mixto

40 Para los fines de la presente invención, el término "silicato mixto" significa cualquier silicato de origen natural o sintético que contiene varios (dos o más) tipos de cationes elegidos de metales alcalinos (por ejemplo, Na, Li, K) o metales alcalinotérreos (por ejemplo, Be, Mg, Ca), metales de transición y aluminio.

Según una realización particular, el (los) silicato(s) mixto(s) están en forma de partículas sólidas que contienen al menos 10 % en peso de al menos un silicato con respecto al peso total de las partículas. En el resto de la presente descripción, estas partículas se denominarán "partículas de silicato".

45 Preferentemente, las partículas de silicato contienen menos de 1 % en peso de aluminio con respecto al peso total de las partículas. Incluso más preferentemente, contienen desde 0 % hasta 1 % en peso de aluminio con respecto al peso total de las partículas.

50 Preferentemente, las partículas de silicato contienen al menos 50 % en peso y mejor todavía al menos 70 % en peso del silicato con respecto al peso total de las partículas. Se prefieren particularmente las partículas que contienen al menos 90 % en peso de silicatos, con respecto al peso total de las partículas.

En particular, es un silicato o una mezcla de silicatos y de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, de aluminio o de hierro.

Preferentemente, es silicato de sodio, magnesio y/o litio.

- 5 Para garantizar buenas propiedades cosméticas, estos silicatos están, en general, en forma finamente dividida, y en particular en forma de partículas con un tamaño medio que varía desde 2 nm hasta 1 μm (desde 2 nm hasta 1000 nm), preferentemente desde 5 nm hasta 600 nm e incluso más preferencialmente desde 20 hasta 250 nm.

Las partículas de silicato pueden tener cualquier forma, por ejemplo, la forma de esferas, escamas, agujas, plaquetas, discos u hojas, o formas totalmente aleatorias. Preferentemente, las partículas de silicato tienen la forma de discos u hojas.

- 10 Por tanto, el término "tamaño medio" de las partículas significa el tamaño promedio en número de la mayor dimensión (longitud) que es posible medir entre dos puntos diametralmente opuestos en una partícula individual. El tamaño se puede determinar, por ejemplo, por microscopía electrónica de transmisión o midiendo el área superficial específica por el método de BET o alternativamente por medio de un medidor de partículas láser.

- 15 Cuando las partículas están en forma de discos u hojas tienen, en general, un espesor que varía desde aproximadamente 0,5 nm hasta 5 nm.

Las partículas de silicato pueden consistir en una aleación con óxidos metálicos o de metaloides obtenidos, por ejemplo, por fusión térmica de sus diversos constituyentes. Cuando las partículas también comprenden dicho óxido metálico o de metaloide, se elige preferentemente de silicio, boro u óxido de aluminio.

- 20 Según una realización particular de la invención, los silicatos son filosilicatos, es decir, silicatos que tienen una estructura en la que los tetraedros de SiO_4 están organizados como hojas entre las que están encerrados los cationes metálicos.

Los silicatos mixtos que son adecuados para su uso en la invención se pueden elegir, por ejemplo, de montmorillonitas, hectoritas, bentonitas, beidellita y saponitas.

- 25 Según una realización preferida de la invención, los silicatos mixtos usados se eligen más particularmente de hectoritas y bentonitas, y mejor todavía de laponitas.

- 30 Una familia de silicatos que es particularmente preferida en las composiciones de la presente invención es así la de las laponitas. Las laponitas son silicatos de sodio y magnesio que posiblemente también contienen litio, que tienen una estructura en capas similar a la de las montmorillonitas. La laponita es la forma sintética del mineral natural conocido como hectorita. El origen sintético de esta familia de silicatos es de ventaja considerable con respecto a la forma natural, puesto que permite el buen control de la composición del producto. Además, las laponitas tienen la ventaja de tener un tamaño de partículas que es mucho más pequeño que el de los minerales naturales hectorita y bentonita.

- 35 Las laponitas que se pueden mencionar especialmente incluyen los productos comercializados con los siguientes nombres: Laponite® XLS, Laponite® XLG, Laponite® RD, Laponite® RDS y Laponite® XL21 (estos productos son silicatos de sodio y magnesio y silicatos de sodio, litio y magnesio) por la empresa Rockwood Additives Limited.

Dichos gelificantes se pueden usar en una proporción de desde 0,1 % hasta 8 % en peso de sólidos con respecto al peso total de la fase acuosa, especialmente desde 0,1 % hasta 5 % en peso y en particular desde 0,5 % hasta 3 % en peso, con respecto al peso total de la fase acuosa.

III.B Sílice pirogénica hidrófila

- 40 Las sílices pirogénicas según la presente invención son hidrófilas.

- 45 Las sílices pirogénicas hidrófilas se obtienen por pirólisis de tetracloruro de silicio (SiCl_4) en una llama continua a 1000 °C en presencia de hidrógeno y oxígeno. Entre las sílices pirogénicas de naturaleza hidrófila que se pueden usar según la presente invención, se puede hacer mención especialmente de los productos comercializados por la empresa Degussa o Evonik-Degussa con los nombres comerciales Aerosil® 90, 130, 150, 200, 300 y 380 o por la empresa Cabot con el nombre Carbosil H5.

Dichos gelificantes se pueden usar en una proporción de desde 0,1 % hasta 10 % en peso de sólidos con respecto al peso total de la fase acuosa, especialmente desde 0,1 % hasta 5 % en peso y en particular desde 0,5 % hasta 3 % en peso, con respecto al peso total de la fase acuosa.

COMPOSICIONES COSMÉTICAS

- 50 La composición según la invención puede ser lociones o sueros acuosos o hidroalcohólicos.

FASE ACUOSA

La fase acuosa de una composición según la invención comprende agua y opcionalmente un disolvente soluble en agua.

5 En la presente invención, el término "disolvente soluble en agua" indica un compuesto que es líquido a temperatura ambiente y miscible en agua (miscibilidad en agua superior a 50 % en peso a 25 °C y presión atmosférica).

Los disolventes solubles en agua que se pueden usar en la composición de la invención también pueden ser volátiles.

10 Entre los disolventes solubles en agua que se pueden usar en la composición según la invención, se puede hacer mención especialmente de monoalcoholes inferiores que contienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono, tales como etanol e isopropanol, glicoles que contienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol y dipropilenglicol, cetonas C3 y C4 y aldehído C2-C4.

Los geles según la presente invención comprenden una fase acuosa, en general, en una proporción superior o igual a 40 % en peso y preferentemente superior o igual a 50 % en peso y más particularmente superior o igual a 55 % en peso basado en el peso total.

15 Según otra variante de la realización, la fase acuosa de una composición según la invención puede comprender al menos un poliol C2-C32.

Para los fines de la presente invención, el término "poliol" se debe entender que significa cualquier molécula orgánica que comprende al menos dos grupos hidroxilo libres.

Preferentemente, un poliol según la presente invención está presente en forma líquida a temperatura ambiente.

20 Un poliol que es adecuado para su uso en la invención puede ser un compuesto de tipo alquilo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que lleva en la cadena de alquilo al menos dos funciones -OH, en particular al menos tres funciones -OH y más particularmente al menos cuatro funciones -OH.

Los polioles ventajosamente adecuados para la formulación de una composición según la presente invención son los que presentan en particular desde 2 hasta 32 átomos de carbono y preferentemente desde 3 hasta 16 átomos de carbono.

25 Ventajosamente, el poliol se puede elegir, por ejemplo, de etilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butilenglicol, isopropilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, glicerol, poligliceroles tales como oligómeros de glicerol, por ejemplo, diglicerol, y polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

Según una realización preferida de la invención, dicho poliol se elige de etilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, propilenglicol, glicerol, poligliceroles y polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

30 Según una realización particular, la composición de la invención puede comprender al menos propilenglicol.

Según otra realización particular, la composición de la invención puede comprender al menos glicerol.

Un agua adecuada para la invención puede ser un agua floral tal como agua de aciano y/o un agua mineral tal como agua de Vittel, agua de Lucas o agua de La Roche Posay, y/o agua térmica.

COMPOSICIONES CON ALCOHOL

35 Según una forma particular de la invención, la composición contiene al menos un monoalcohol que comprende desde 2 hasta 8 átomos de carbono.

Según una forma particular de la invención, la composición contiene desde 0,5 hasta 7 %, y preferentemente desde 1 hasta 5 % en peso con respecto al peso total de al menos un monoalcohol que comprende desde 2 hasta 8 átomos de carbono.

40 Las composiciones de la invención comprenden al menos un monoalcohol que tiene desde 2 hasta 8 átomos de carbono, especialmente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, y particularmente 2 a 4 átomos de carbono.

Las composiciones de la invención pueden incluir uno o más monoalcohol(es).

El monoalcohol se puede representar, por ejemplo, por la fórmula RaOH, en donde Ra es un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende 2 a 8 átomos de carbono.

45 Como alcohol monohidroxilado se incluyen etanol, isopropanol, propanol o butanol.

Según una realización, las composiciones de la invención incluyen etanol.

ADITIVOS

Las composiciones según la invención también pueden contener ingredientes cosméticos adicionales clásicamente usados para la formulación de formas galénicas particulares, en general, adaptadas al material queratinoso objetivo. Los ingredientes cosméticos adicionales se pueden elegir en particular de polímeros formadores de película, tensoactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos, gelificantes o espesantes hidrófilos o lipófilos, dispersantes, activos, filtros solares, conservantes, antioxidantes, disolventes, perfumes, cargas distintas de las partículas de la invención, bactericidas, absorbentes de los olores, colorantes (pigmentos, nácares, tintas solubles en agua), sales y sus mezclas.

AGENTES COLORANTES

Según un modo particular de la invención, la composición contiene al menos un colorante particulado o no particulado, soluble en agua o insoluble en agua, preferentemente en una proporción de al menos 0,01 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Por motivos obvios, esta cantidad se debe variar significativamente con respecto a la intensidad del efecto de color deseado y de la intensidad de color proporcionada por los colorantes en consideración, y su ajuste entra claramente dentro de la competencia de un experto en la técnica.

A efectos de la invención, el término "colorante soluble en agua" significa cualquier compuesto orgánico natural o sintético que, en general, es soluble en una fase acuosa o en disolventes miscibles en agua, y que es capaz de conferir color.

Como colorantes solubles en agua que son adecuados para su uso en la invención, se puede hacer mención especialmente de colorantes solubles en agua sintéticos o naturales, por ejemplo FDC Red 4, DC Red 6, DC Red 22, DC Red 28, DC Red 30, DC Red 33, DC Orange 4, DC Yellow 5, DC Yellow 6, DC Yellow 8, FDC Green 3, DC Green 5, FDC Blue 1, betanina (raíz de remolacha), carmín, clorofilina de cobre, azul de metileno, antocianinas (enocianina, zanahoria negra, hibiscus y saúco), caramelo y riboflavina.

Los colorantes solubles en agua son, por ejemplo, jugo de la raíz de la remolacha y caramelo.

Los agentes colorantes particulados pueden ser especialmente pigmentos, nácares y/o partículas con tintes metálicos.

El término "pigmentos" se debe entender como que significa partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, que son insolubles en una disolución acuosa, que pretenden colorear y/u opacificar la composición que los contiene.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y minerales y/u orgánicos.

Como pigmentos minerales que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de óxido de titanio, dióxido de titanio, óxido de circonio, dióxido de circonio, óxido de cerio o dióxido de cerio, y también óxido de cinc, óxido de hierro u óxido de cromo, azul férrico, violeta de manganeso, azul ultramarino e hidrato de cromo, y mezclas de los mismos.

También puede ser un pigmento que tiene una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo sericita/ óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice. Dicho pigmento se comercializa, por ejemplo, con la referencia Coverleaf NS o JS por la empresa Chemicals and Catalysts, y tiene una relación de contraste en la región de 30.

También pueden ser pigmentos que tienen una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo microesferas de sílice que contienen óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es el producto comercializado por la empresa Miyoshi con la referencia PC Ball PC-LL-100 P, estando este pigmento constituido de microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

Ventajosamente, los pigmentos según la invención son óxidos de hierro y/o dióxidos de titanio.

El término "nácares" se debe entender como que significa partículas coloreadas iridiscentes o no iridiscentes de cualquier forma, especialmente producidas por ciertos moluscos en su concha o sintetizadas alternativamente, que tienen un efecto de color por interferencia óptica.

Una composición según la invención puede comprender desde 0 % hasta 15 % en peso de nácares con respecto al peso total de dicha composición.

Los nácares se pueden elegir de pigmentos nacarados tales como mica de titanio recubierta con un óxido de hierro, mica de titanio recubierta con oxiclورو de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un colorante orgánico y también pigmentos nacarados basados en oxiclورو de bismuto. También pueden ser partículas de mica en cuya superficie se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de tintas orgánicas.

Los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar incluyen mica natural recubierta con óxido de titanio, con óxido de hierro, con pigmento natural o con oxiclورو de bismuto.

Entre los nácares disponibles a la venta, se puede hacer mención de los nácares Timica, Flamenco y Duochrome (basados en mica) comercializados por la empresa Engelhard, los nácares Timiron comercializados por la empresa Merck, los nácares basados en mica Prestige comercializados por la empresa Eckart y los nácares basados en mica sintética Sunshine comercializados por la empresa Sun Chemical.

5 Los nácares pueden tener más particularmente un color o tono amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marrón, oro y/o cobrizo.

Ventajosamente, los nácares según la invención son micas recubiertas con dióxido de titanio o con óxido de hierro, y también oxiclورو de bismuto.

10 Para los fines de la presente invención, el término "partículas con un tono metálico" significa cualquier compuesto cuya naturaleza, tamaño, estructura y acabado superficial permiten reflejar la luz incidente, especialmente en un modo no iridiscente.

Las partículas con un tono metálico que se pueden usar en la invención se eligen en particular de:

- partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado de metal;
- 15 - partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral de un solo material o multi-material, al menos parcialmente recubiertas con al menos una capa con un tono metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado de metal; y
- mezclas de dichas partículas.

20 Entre los metales que pueden estar presentes en dichas partículas, se puede hacer mención, por ejemplo, de Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te y Se, y mezclas o aleaciones de los mismos. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo y Cr, y mezclas o aleaciones de los mismos (por ejemplo, bronce y latones) son metales preferidos. El término "derivados de metal" indica compuestos derivados de metales, especialmente óxidos, fluoruros, cloruros y sulfuros.

25 Las ilustraciones de estas partículas que se pueden mencionar incluyen partículas de aluminio, tales como las comercializadas con los nombres Starbrite 1200 EAC® por la empresa Siberline y Metalure® por la empresa Eckart y partículas de vidrio recubiertas con una capa metálica, especialmente las descritas en los documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 y JP-A-05017710.

Tratamiento hidrófobo del agente colorante

30 Las tintas pulverulentas que se han descrito previamente pueden estar totalmente o parcialmente tratadas en la superficie, con un agente hidrófobo, para hacerlas más compatibles con la fase aceitosa de la composición de la invención, especialmente de manera que tengan buena humectabilidad con aceites. Así, estos pigmentos tratados se dispersan bien en la fase aceitosa. Los pigmentos tratados de forma hidrófoba se describen especialmente en el documento EP-A-1 086 683.

35 El agente de tratamiento hidrófobo se puede elegir de siliconas tales como meticonas, dimeticonas y perfluoroalquilsilanos; ácidos grasos, por ejemplo ácido esteárico; jabones metálicos, por ejemplo dimiristato de aluminio, la sal de aluminio de glutamato de sebo hidrogenado; fosfatos de perfluoroalquilo; poli(óxidos de hexafluoropropileno); perfluoropoliéteres; aminoácidos; N-acilaminoácidos o sales de los mismos; lecitina, titanato de isopropiltriisosteárico, sebacato de isoesteárico y mezclas de los mismos.

El término "alquilo" mencionado en los compuestos citados anteriormente indica especialmente un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono y preferentemente que contiene desde 5 hasta 16 átomos de carbono.

40 CARGAS

Según un modo particular de la invención, la composición contiene al menos una carga.

Para los fines de la presente invención, el término "cargas" se debe entender como que significa partículas sólidas incoloras o blancas de cualquier forma, que están en una forma insoluble y dispersada en el medio de la composición.

45 Estas cargas, de naturaleza mineral u orgánica, natural o sintética, dan a la composición que las contiene suavidad y dan al resultado del maquillaje un efecto mate y uniformidad.

Las cargas en la composición según la presente invención pueden estar en forma laminar (o plaqueta), esférica (o globular), fibra o cualquier otra forma intermedia entre estas formas definidas.

Cargas esféricas

50 Las cargas esféricas usadas según la invención tienen la forma o sustancialmente la forma de una esfera y pueden ser huecas o sólidas. Ventajosamente, las cargas esféricas de la invención tienen un tamaño de partículas (diámetro

promedio en número) de desde 0,1 μm hasta 250 μm , preferentemente desde 1 μm hasta 150 μm , más preferentemente desde 10 hasta 100 μm .

Las cargas esféricas pueden ser microesferas orgánicas o minerales. Como cargas esféricas orgánicas se incluyen, por ejemplo, polvos de poliamida y especialmente polvos de Nylon® tales como Nylon-12 o Polyamide 12, comercializados con los nombres ORGASOL por Arkema; polvos de polietileno; polvos de politetrafluoroetileno (Teflon®); microesferas basadas en copolímeros acrílicos, tales como copolímero de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol / metacrilato de laurilo comercializado por Dow Corning con el nombre Polytrap; polvos expandidos tales como microesferas huecas y especialmente las microesferas comercializadas con el nombre Expancel por Kemanord Plast o con el nombre Micropearl F 80 ED por Matsumoto; microperlas de resina de silicona tales como las comercializadas con el nombre Tospearl por Toshiba Silicone; microesferas de poli(metacrilato de metilo), comercializadas con el nombre Microsphere M-100 por Matsumoto o con el nombre Covabead LH85 por Wacker; polvos de copolímero de acrilato de etileno, tales como los comercializados con el nombre Flobeads por Sumitomo Seika Chemicals; polvos de materiales orgánicos naturales tales como polvos de almidón, especialmente de almidón de maíz, trigo o arroz, reticulados o de otro modo, tales como los polvos de almidón reticulados con anhídrido de succinato de octenilo, comercializados con el nombre Dry-FLO por National Starch; jabones metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos que tienen 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente desde 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo, estearato de cinc, laurato de magnesio o litio, cinc, miristato de magnesio, Polyporus L * 200 (Chemical Corporation), polvos de poliuretano, en particular, polvos de poliuretano reticulado que comprenden un copolímero, comprendiendo dicho copolímero trimetilol hexil lactona como el polímero de hexametildisocianato / trimetilol hexil lactona, comercializado con el nombre Plastic Powder D-400® o Plastic Powder D-800® por la empresa Toshiki, microceras de carnaúba, tales como las comercializadas con el nombre MicroCare 350® por la empresa Micro Powders, microceras de cera sintética tales como las comercializadas con el nombre MicroEase 114S® por la empresa Micro Powders, microceras que consisten en una mezcla de cera de carnaúba y cera de polietileno, tales como las comercializadas con los nombres Micro Care 300® y 310® por la empresa Micro Powders, microceras que consisten en una mezcla de cera de carnaúba y de cera sintética, tales como las comercializadas con el nombre Micro Care 325® por la empresa Micro Powders, microceras de polietileno tales como las comercializadas con los nombres Micropoly 200®, 220® y 220L® 250S® por la empresa Micro Powders.

Como carga inorgánica esférica, se pueden mencionar las partículas de aerogel de sílice hidrófobo.

Las partículas de aerogel de sílice hidrófobo presentan ventajosamente un área superficial específica por unidad de masa (MS) de desde 200 hasta 1500 m^2/g , preferentemente desde 600 hasta 1200 m^2/g y mejor todavía desde 600 hasta 800 m^2/g . El área superficial por unidad masa se puede determinar por el método de absorción de nitrógeno denominado el método de BET (Brunauer - Emmet - Teller) descrito en "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y correspondiente a la norma internacional ISO 5794/1 (Apéndice D). El área superficial de BET es el área superficial total de dichas partículas de aerogel de sílice.

Las partículas de aerogel de sílice hidrófobo tienen preferentemente un tamaño, expresado como diámetro medio (D [0,5]), y medidas según el método previamente descrito, inferior a 1500 micrómetros y preferentemente desde 1 hasta 30 μm , preferentemente desde 5 hasta 25 μm , preferentemente 5 a 20 μm y más preferentemente 5 a 15 μm .

Las partículas de aerogel de sílice hidrófobo pueden tener ventajosamente una densidad compactada ρ de 0,04 a 0,10 g/cm^3 , preferentemente 0,05 a 0,08 g/cm^3 .

En el contexto de la presente invención, la densidad compactada ρ se puede evaluar usando el siguiente protocolo, dicho protocolo de la densidad compactada:

Se vierten 40 g de polvo en una probeta de ensayo y luego se dispone el espécimen de ensayo en un dispositivo 2003 STAV STAMPF Volumenter. Entonces se somete el espécimen a una serie de 2500 asentamientos (esta operación se repite hasta que la diferencia en volumen entre dos pruebas sucesivas sea inferior a 2 %); entonces se mide directamente en el espécimen el volumen final V_f de polvo compactado. La densidad compactada se determina por la relación másica (m)/ V_f , concretamente $40/V_f$ (expresándose V_f en cm^3 y mg).

Según una realización, las partículas de aerogel de sílice hidrófobo tienen un área superficial específica por unidad volumen SV de 5 a 60 m^2/cm^3 , preferentemente 10 a 50 m^2/cm^3 y más preferentemente desde 15 hasta 40 m^2/cm^3 . El área superficial específica por unidad volumen se da por la ecuación: $SV = \rho * SM$ donde ρ es la densidad compactada en g/cm^3 y SM es el área superficial por unidad masa expresada en m^2/g , como se ha definido anteriormente.

Las partículas de aerogel de sílice hidrófobo son preferentemente partículas de aerogel de sílice sililadas (nombre INCI: SILILATO DE SÍLICE), especialmente partículas de aerogeles de sílice hidrófobos modificados en la superficie por grupos trimetilsililo (sílice trimetilsiloxilada).

Según una realización preferida, las partículas de aerogel de sílice hidrófobo se pueden elegir de:

- Aerogel comercializado con la marca registrada VM-2260 (nombre INCI Silicato de sílice), por Dow Corning, cuyas partículas tienen un tamaño promedio de aproximadamente 1000 micrómetros y un área superficial por unidad masa de desde 600 hasta 800 m²/g,
- Aerogeles comercializados por la empresa Cabot Aerogel TLD con las referencias 201, 201 y EMT Aerogel, Aerogel TLD 203, Enova Aerogel MT 1100, Aerogel Enova MT 1200.

En una realización preferida, las partículas de aerogel de sílice hidrófobas se seleccionarán de Aerogel comercializado con la marca registrada VM-2270 (nombre INCI Silicato de sílice), por Dow Corning, cuyas partículas tienen un tamaño medio que varía desde 5-15 micrómetros y un área superficial por unidad masa de desde 600 hasta 800 m²/g.

Como carga inorgánica esférica, también se pueden mencionar como sílices Sunsil 130 comercializada por Sunjin Chemical (nombre INCI: SÍLICE) Y ÓXIDOS (POLI)METÁLICOS tales como óxidos de (poli)bismuto.

Cargas laminares

Como se indica anteriormente, las cargas laminares son cargas de forma paralelepípeda (superficie rectangular o cuadrada), discoide (superficie circular) o elipsoide (área ovalada), caracterizadas por tres dimensiones: longitud, anchura y altura. Cuando la forma es circular, la longitud y la anchura son idénticas y corresponden al diámetro de un disco, mientras que la altura corresponde al espesor del disco. Cuando la superficie es ovalada, la longitud y la anchura corresponden respectivamente al eje principal y al eje secundario de una elipse y la altura corresponde al espesor del disco elíptico formado por la oblea. Cuando es un paralelepípedo, la longitud y la anchura pueden ser de dimensiones idénticas o diferentes cuando son del mismo tamaño, la forma de la superficie del paralelepípedo es cuadrada; de otro modo, la forma es rectangular. Al igual que para la altura, es el espesor del paralelepípedo.

Las cargas laminares usadas según la invención tienen una longitud que varía desde 0,01 hasta 100 µm, preferentemente desde 0,1 hasta 50 micrómetros y preferentemente desde 1 hasta 50 µm. Las plaquetas tienen una anchura que varía desde 0,01 hasta 100 µm, preferentemente desde 0,1 hasta 50 µm y preferentemente 1 a 10 µm. Las plaquetas tienen una altura (espesor) de desde 0,1 nm hasta 1 micrómetro, preferentemente 1 a 600 nm y preferentemente desde 1 hasta 500 nm.

Como cargas laminares usadas en la composición de la invención se incluyen filosilicatos, tales como talcos, micas, perlita y mezclas de los mismos.

Los talcos son silicatos de magnesio hidratados que comprenden principalmente silicato de aluminio. La estructura cristalina del talco consiste en capas repetidas de un sándwich de brucita entre las capas de sílice. Al igual que el talco, se pueden mencionar el producto comercializado con el nombre Micro Ace P3 por Nippon Talc (nombre INCI: talco), que se comercializa con el nombre Luzenac 00 Imerys (nombre INCI: TALCO), o el producto comercializado con el nombre Luzenac Pharma M por Imerys (nombre INCI: TALCO).

Las micas son silicatos de aluminio que opcionalmente comprenden hierro y/o metales alcalinos. Tienen la propiedad de que se pueden dividir en delgadas capas (aproximadamente 1 micrómetro). Normalmente tienen un tamaño de desde 5 hasta 150 µm, preferentemente desde 10 hasta 100 µm y más preferentemente desde 10 hasta 60 µm para la dimensión más larga (longitud) y una altura (espesor) de 0,1 a 0,5 µm. Entre las micas, se puede mencionar flogopita, moscovita, fluorflogopita, vermiculita y mezclas de las mismas. Como mica, se puede mencionar el producto comercializado con el nombre S-sericite-152 BC por Miyoshi Kasei (nombre INCI: mica), Mearlmica Treated SVA comercializada por BASF Personal Care Ingredients (nombre INCI: MICA (Y) LAUROIL-LISINA).

Entre los filosilicatos, también se puede mencionar perlita y preferentemente la perlita.

La perlita usada según la invención es, en general, aluminosilicato de origen volcánico y composición como:

- 70,0 a 75,0 % en peso de sílice SiO₂
- 12,0 a 15,0 % en peso de óxido de aluminio Al₂O₃ óxido
- 3,0-5,0 % de óxido de sodio Na₂O
- 3,0-5,0 % de óxido de potasio K₂O
- 0,5-2 % de óxido de hierro Fe₂O₃
- 0,2-0,7 % de óxido de magnesio MgO
- 0,5-1,5 % óxido de calcio CaO
- 0,05 a 0,15 % de óxido de titanio TiO₂

La perlita se tritura, se seca y luego se calibra en una primera etapa. El producto obtenido es dicho Perlite Ore de color gris y tamaño del orden de 100 micrómetros. Perlite Ore se expande entonces (1000 °C/2 segundos) dando partículas

más o menos blancas. Cuando la temperatura alcanza 850-900 °C, el agua atrapada en la estructura del material se vaporiza y provoca que se expanda el material con respecto a su volumen original. Las partículas de perlita expandidas según la invención se pueden obtener por el proceso de expansión descrito en la patente de EE. UU. 5.002.698.

5 Preferentemente, las partículas de perlita usadas se macharán; en este caso se denomina perlita expandida molida (EMP). Tienen preferentemente un tamaño de partículas definido por una mediana de diámetro D50 de desde 0,5 hasta 50 micrómetros y preferentemente desde 0,5 hasta 40 µm. Preferentemente, las partículas de perlita usadas tienen una densidad aparente suelta compactada a 25 °C que varía desde 10 hasta 400 kg/m³ (DIN 53468) y preferentemente 10 hasta 300 kg/m³.

10 Preferentemente, se usarán partículas de perlita expandidas comercializadas con los nombres comerciales OPTIMAT 1430 OR u OPTIMAT 2550 por la empresa WORLD MINERALS.

Se puede mencionar también nitruro de boro, sericita, sulfato de bario (BaSO₄), partículas de alúmina (Al₂O₃).

Según una realización preferida de la presente invención, la(s) carga(s) laminar(es) se eligen de talcos, micas, perlita, nitruro de boro y mezclas de los mismos.

15 En una realización preferida, la(s) carga(s) se selecciona(n) de polvos de poliamida, polvos de organopolisiloxano elastomérico, jabones metálicos, sílices, óxidos (poli)metálicos, partículas de aerogel de sílice hidrófobo, perlita, talcos, micas, nitruro de boro y una mezcla de los mismos, preferentemente una mezcla de los mismos.

20 En una realización preferida, las cargas se seleccionan de OPTIMAT 1430 OR u OPTIMAT 2550 por la empresa WORLD MINERALS comercializadas por Word Minerals, partículas finas de aerogel VM-2270 comercializadas por Dow Corning (nombre INCI: SILILATO DE SÍLICE); Micro Ace P3 comercializado por Nippon Talc (nombre INCI: TALCO); Sunsil 130 comercializado por Sunjin Chemical (nombre INCI: sílice); Luzenac 00 comercializado por Imerys (nombre INCI: TALCO); Orgasol 2002 comercializado por Arkema (nombre INCI: Nylon-12); nitruro de boro comercializado con el nombre comercial SOFTOUCH BORON NITRIDE POWDER CC6058 por Momentive Performance Materials, estearato de magnesio comercializado por Stearinerie Dubois; sericita S-152-BC comercializada por Miyoshi Kasei (nombre INCI: MICA); y mezclas de los mismos, preferentemente mezclas de los mismos.

25 La cantidad de carga(s) puede variar, por ejemplo, desde 0,05 hasta 10 % en peso y mejor todavía desde 0,1 hasta 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

ELASTÓMERO DE ORGANOPOLISILOXANO NO EMULSIONANTE

30 Según un modo particular de la invención, la composición contiene al menos un elastómero de organopolisiloxano no emulsionante.

35 El elastómero de organopolisiloxano, utilizable como gelificante lipófilo, tiene la ventaja de dar a la composición según la invención buenas propiedades de aplicación. Proporciona un efecto mate muy suave y después de la aplicación, particularmente ventajoso para aplicación a la piel. También puede permitir la eficaz ocultación de poros presentes sobre los materiales de queratina. Las composiciones de la invención tienen un buen mantenimiento de los poros que enmascaran.

"Elastómero de organopolisiloxano" o "elastómero de silicona" se refiere a un organopolisiloxano flexible deformable que tiene propiedades viscoelásticas, y especialmente la consistencia de una esponja o de una esfera flexible. Su módulo de elasticidad es tal que este material es resistente a la deformación y tiene una capacidad limitada de expansión y contracción. Este material es capaz de recuperar su forma original después de estirarse.

40 Esto es particularmente un elastómero de organopolisiloxano reticulado.

45 Así, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener por reacción de adición de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno unido a silicio y de diorganopolisiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio, especialmente en presencia de un catalizador de platino; o por reacción de condensación por reticulación por deshidrogenación entre un diorganopolisiloxano terminado con hidroxilo y un diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno unido a silicio, particularmente en presencia de un compuesto de organoestaño; o por reacción de condensación por reticulación de un diorganopolisiloxano con grupos terminales hidroxilo y de un organopolisilano hidrolizable; o por reticulación térmica de organopolisiloxano, especialmente en presencia de un catalizador de organoperóxido; o por reticulación de organopolisiloxano por radiación de alta energía, tal como rayos gamma, rayos ultravioleta o un haz de electrones.

50 Preferentemente, el elastómero de organopolisiloxano se obtiene por reacción de reticulación y adición (A) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos cada uno unido a un silicio, y (B) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio especialmente en presencia de (C) catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en el documento de patente EPA-295886.

En particular, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener haciendo reaccionar dimetilpolisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de un metilhidropolisiloxano que comprende terminales trimetilsiloxi en presencia de un catalizador de platino.

5 El compuesto (A) es el reactivo base para la formación de organopolisiloxano elastomérico y la reticulación se lleva a cabo por una reacción de adición del compuesto (A) con el compuesto (B) en presencia del catalizador (C).

El compuesto (A) es un organopolisiloxano que tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a diferentes átomos de silicio en cada molécula.

10 El compuesto (A) puede tener cualquier estructura molecular, en particular una estructura de cadena lineal o de cadena ramificada o una estructura cíclica. El compuesto (A) puede tener una viscosidad a 25 °C que varía desde 1 hasta 50.000 centistokes, especialmente tiene buena miscibilidad con el compuesto (B). Los grupos orgánicos unidos a átomos de silicio del compuesto (A) pueden ser grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tal como fenilo, toliilo, xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos de hidrocarburo monovalente sustituido tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

15 El compuesto (A) se puede seleccionar de metilhidrogenopolisiloxanos terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano terminado-metilhidrogenosiloxano que contiene trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano cíclico-metilhidrogenosiloxano.

20 El compuesto (B) es preferentemente un diorganopolisiloxano que tiene al menos dos grupos alqueno inferiores (por ejemplo, C2-C4); el grupo alqueno inferior se puede seleccionar de vinilo, alilo y propenilo. Estos grupos alqueno inferiores se pueden localizar en cualquier posición de la molécula de organopolisiloxano, pero preferentemente se localizan en los extremos de la molécula de organopolisiloxano. El organopolisiloxano (B) puede tener una estructura de cadena ramificada, una estructura lineal, cíclica o de red, pero se prefiere la estructura de cadena lineal. El compuesto (B) puede tener una viscosidad que varía desde el estado líquido hasta el estado de goma. Preferentemente, el compuesto (B) tiene una viscosidad de al menos 100 centistokes a 25 °C.

25 Además de los grupos alqueno anteriormente mencionados, otros grupos orgánicos unidos a átomos de silicio en el compuesto (B) pueden ser grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo u octilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, toliilo o xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos de hidrocarburo monovalente sustituido tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

30 El organopolisiloxano (B) se puede elegir de metilvinilpolisiloxanos, copolímeros de metilvinilsiloxano-dimetilsiloxano, dimetilpolisiloxanos que comprenden terminaciones de dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-difenilsiloxano-metilvinilsiloxano dimetilsiloxano terminados, grupos terminales dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano trimetilsiloxi, dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano-metilvinilsiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, terminaciones de metil(3,3,3-trifluoropropil) - polisiloxano dimetilvinilsiloxi y dimetilpolisiloxano terminado en dimetilsiloxano-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano.

En particular, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener haciendo reaccionar dimetilpolisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y polisiloxano de metilhidrogeno que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

40 Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula del compuesto (B) y el número de átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio por molécula del compuesto (A) es al menos 5.

Es ventajoso que el compuesto (A) se añada en una cantidad tal que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio en el compuesto (A) y la cantidad total de todos aquellos grupos etilénicamente insaturados del compuesto (B) esté en el intervalo de 1,5 / 1 a 20/1.

45 El compuesto (C) es un catalizador para la reacción de reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alquenoilsiloxano, ácido cloroplatínico-dicetona, negro de platino y platino sobre soporte.

50 El catalizador (C) se añade preferentemente desde 0,1 hasta 1000 partes en peso, más preferentemente desde 1 hasta 100 partes en peso, como metal de platino limpio por 1000 partes en peso de la cantidad total de compuestos (A) y (B). El elastómero es preferentemente un elastómero no emulsionante.

El término "no emulsionante" define elastómeros de organopolisiloxano que no contienen una cadena hidrófila, en particular que no contienen unidades de polioxiálqueno (en particular polioxi-etileno o polioxi-propileno) o unidad de poliglicerilo. Así, en una realización particular de la invención, la composición comprende un organopolisiloxano elastomérico que carece de unidades de polioxiálqueno y patrón de poliglicerilo.

En particular, el elastómero de silicona usado en la presente invención se selecciona de polímero reticulado de dimeticona (nombre INCI), polímero reticulado de vinildimeticona (nombre INCI), polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona (nombre INCI), polímero cruzado-3 de dimeticona (nombre INCI).

5 Las partículas de elastómero de organopolisiloxano se pueden transportar en forma de un gel que consiste en un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite de hidrocarburo y/o un aceite de silicona. En estos geles, las partículas de organopolisiloxano son frecuentemente partículas no esféricas.

10 Los elastómeros no emulsionantes se describen en las patentes EP 242 219, EP 285 886, EP 765 656 y en el documento de patente JP-A-61-194009. El elastómero de silicona está, en general, en forma de un gel, una pasta o un polvo, pero preferentemente como gel en el que el elastómero de silicona se dispersa en un aceite de silicona lineal (dimeticona) o cíclico (por ejemplo, ciclopentasiloxano), preferentemente en un aceite de silicona lineal.

Como elastómeros no emulsionantes que se pueden usar más particularmente, los comercializados con los nombres "KSG-6", "KSG-15", "KSG-16", "KSG-18", "KSG-41", "KSG-42", "KSG-43", "KSG-44" por la empresa Shin Etsu, "DC9040", "DC9041" por Dow Corning, "SFE 839" por la empresa General Electric.

15 En una realización particular, se usa un gel de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona seleccionado de una lista no exhaustiva que incluye ciclopentadimetilsiloxano, dimeticonas, el dimetilsiloxano, la metiltrimeticona, fenilmfeticona, fenildimeticona, feniltrimeticona y ciclometicona, de preferentemente un aceite de silicona lineal seleccionado de los polidimetilsiloxanos (PDMS) o dimeticonas de viscosidad a 25 °C que varía desde 1 hasta 500 cSt a 25 °C, opcionalmente modificados por grupos alifáticos, opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina.

20 Estos incluyen en particular los siguientes compuestos que tienen el nombre INCI:

- Polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona, tal como "USG-105" y "USG-107A" de Shin-Etsu; "DC9506" y "DC9701" por Dow Corning,
- Polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona (y) dimeticona, tal como "KSG-6" y "KSG-16" por la empresa Shin Etsu;
- 25 - Polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona (y) ciclopentasiloxano, tal como "KSG-15";
- Polímero reticulado de ciclopentasiloxano (y) dimeticona, tal como "DC9040", "DC9045" y "DC5930" de Dow Corning;
- Polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona, tal como "DC9041" de Dow Corning;
- 30 - Polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona, tal como "Dow Corning silicone elastomer EL-9240® Blend" de Dow Corning (mezcla de polidimetilsiloxano con hexadieno reticulado / polidimetilsiloxano (2 cSt));
- Polímero reticulado de alquil C4-24-dimeticona / divinildimeticona, tal como Silk NuLastic Alzo AM por la empresa.

Ejemplos de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona lineal ventajosamente usados en la invención, los presentes inventores pueden mencionar en particular las siguientes referencias:

- 35 - Polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona (y) dimeticona, tal como "KSG-6" y "KSG-16" por la empresa Shin Etsu;
- Polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona, tal como "DC9041" de Dow Corning; y
- Polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona, tal como "Dow Corning silicone elastomer EL-9240® Blend" de Dow Corning (mezcla de polidimetilsiloxano con hexadieno reticulado / polidimetilsiloxano (2 cSt));
- 40 - POLÍMERO RETICULADO de difenilsiloxi FENIL trimeticona (y) dimeticona (y) FENIL VINIL DIMETICONA (nombre INCI) tal como KSG 18A comercializado por Shin Etsu).

45 Las partículas de elastómero de organopolisiloxano también se pueden usar en forma de polvo, se puede hacer mención de los polvos comercializados con el nombre "Dow Corning 9505 Powder", "Dow Corning 9506 Powder" por Dow Corning, estos polvos tienen el nombre INCI: Polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona. El polvo de organopolisiloxano también se puede recubrir con resina de silsesquioxano, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. 5.538.793. Tales polvos elastoméricos se comercializan con los nombres "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" por la empresa Shin Etsu, y el nombre INCI: Polímero reticulado de vinildimeticona / meticona silsesquioxano.

50 Ejemplos de polvos de organopolisiloxano recubiertos con resina de silsesquioxano usados ventajosamente según la invención incluyen en particular elastómeros de organopolisiloxano de nombre INCI POLÍMERO RETICULADO de VINIL dimeticona / meticona SILSESQUIOXANO como los comercializados con el nombre de marca "KSP-100" de

5 Shin Etsu. Como elastómero de organopolisiloxano de tipo gelificante lipófilo preferido que se pueden mencionar especialmente están los elastómeros de organopolisiloxano reticulados elegidos de polímero reticulado de dimeticona (nombre INCI), polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona (nombre INCI), polímero reticulado de vinildimeticona (nombre INCI), polímero reticulado de dimeticona / vinildimeticona (nombre INCI), polímero reticulado-3 de dimeticona (nombre INCI), POLÍMERO RETICULADO DE VINIL dimeticona / meticona SILSESQUIOXANO, POLÍMERO RETICULADO de difenilsiloxi FENIL trimeticona (y) dimeticona (y) FENIL VINIL DIMETICONA (nombre INCI) y especialmente polímero reticulado de dimeticona (nombre INCI).

El organopolisiloxano está presente preferentemente en una concentración de 1 a 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

10 DISPERSANTE

Ventajosamente, una composición según la invención también puede comprender un dispersante.

Dicho dispersante puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero o una mezcla de varios de los mismos.

Según una realización particular, un dispersante según la invención es un tensioactivo.

AGENTE ACTIVO

15 Para una aplicación de cuidado particular, una composición según la invención puede comprender al menos una hidratante (también conocido como un humectante).

Preferentemente, dicha hidratante es glicerol.

20 La(s) hidratante(s) podrían estar presentes en la composición en un contenido que varía desde 0,1 % hasta 15 % en peso, especialmente desde 0,5 % hasta 10 % en peso o incluso desde 1 % hasta 6 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición.

25 Como otros agentes activos que se pueden usar en la composición de la invención, ejemplos que se pueden mencionar incluyen vitaminas, tales como vitaminas A, C, E, B3, B5, K y sus derivados, en particular sus ésteres, ácido hialurónico, filtros solares, urea y sus derivados hidroxilados, tales como la N-(2-hidroxietil)urea comercializada con el nombre Hydrovance por National Starch; ácido salicílico, ácido 5-n-octanoilsalicílico o ÁCIDO CAPRILOILSALICÍLICO comercializado con el nombre comercial MEXORYL SAB®; C-BETA-D-XILOPIRANÓSIDO-2-HIDROXI-PROPANO en particular en disolución al 30 % en una mezcla agua/1,2-propanodiol con el nombre comercial MEXORYL BB®; secuestrantes, tales como EDTA, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, una composición de la invención comprende al menos un agente activo.

30 Es cuestión rutinaria para los expertos en la técnica ajustar la naturaleza y la cantidad de los aditivos presentes en las composiciones según la invención de forma que las propiedades cosméticas deseadas de las mismas no se vean así afectadas.

35 Según otra realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para el cuidado de la piel, en particular el cuerpo, las piernas o la cara, como productos antienviejecimiento, productos autobronceadores, productos de protección solar, composiciones para adelgazar, composiciones para modular la pigmentación.

Según una realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para maquillar la piel y especialmente la cara, los párpados o alrededor de los ojos. Así, puede ser un iluminador facial, un gel BB ("Bálsamo para las imperfecciones") con color, un iluminador para los ojos.

40 Según otra realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de un producto para el cuidado de los labios, brillo.

Dichas composiciones se preparan especialmente según el conocimiento general de un experto en la técnica.

En toda la descripción, que incluyen las reivindicaciones, el término "que comprende a" se debe entender como que es sinónimo con "que comprende al menos uno", a menos que se especifique de otro modo.

45 Las expresiones "entre ... y ..." y "que varía desde ... hasta ..." se deben entender como que significan límites incluidos, a menos que se especifique de otro modo.

La invención se ilustra en mayor detalle por los ejemplos. A menos que se mencione lo contrario, las cantidades indicadas se expresan como porcentajes en peso.

EJEMPLOS

Ahora se hace referencia a los siguientes ejemplos, que junto con las descripciones anteriores ilustran algunas realizaciones de la invención en un modo no limitante.

MATERIALES Y MÉTODOS

- 5 - Se obtuvo acetato de etilo de Gadot, Israel.
- Se obtuvo estearato de magnesio de FACI ASIA PACIFIC PTE Ltd.
- Se obtuvo óxido de titanio, que también se refiere en todo el presente documento como dióxido de titanio o TiO₂ RC402, de Sachtleben Chemie GmbH.
- 10 - Se obtuvo oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo (comercializado como Timiron® Liquid Silver) de Merck KGaA, Darmstadt, Alemania.
- El poli(alcohol vinílico) (PVA) como se usó fue Mowiol 4-88, disolución al 4 % de KSE; Kuraray America, Inc., EE. UU.
- Se obtuvo acetato de celulosa 398-10NF de Eastman, EE. UU.
- 15 - Se obtuvo (poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de trimetilamonio metacrilato-etilo), EUDRAGIT® RS PO, de Evonik industries, Alemania).
- La distribución de tamaño de las microcápsulas se determinó usando HORIBA LA300. La densidad aparente a granel de las microcápsulas se determinó usando USP-NF <616>.

EJEMPLO 1: Preparación de microcápsulas de PMMA que contienen oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo

20 1.1 Preparación de fase orgánica/mezcla madre (MB)

Se preparó una fase orgánica (denominada indistintamente en el presente documento "mezcla madre" (MB)) añadiendo gradualmente 10 gramos del polímero formador de pared poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con agitación (10 minutos), en 300 gramos de acetato de etilo, calentando la mezcla obtenida hasta 50 °C y se agitó bien hasta que la mezcla fue homogénea y transparente (aproximadamente 20 minutos). La disolución de polímero obtenida se enfrió hasta 25 °C. Se añadió un gramo de estearato de magnesio (MgSt) a la disolución con agitación durante aproximadamente 5 minutos. Luego se añadieron diez gramos de dióxido de titanio (TiO₂) a la disolución con agitación durante aproximadamente 5 minutos y entonces la mezcla se homogeneizó durante aproximadamente 8 minutos.

Se añadió una mezcla de oxiclورو de bismuto predispersada en hidroxiestearato de 2-etilhexilo (79 gramos) a la suspensión previa con agitación durante aproximadamente 5 minutos.

30 En la Tabla 1 se presenta una lista de los componentes incluidos en la MB preparada.

Tabla 1. Constituyentes de la mezcla madre

Material	Carga para 100 gramos de MB
Poli(metacrilato de metilo)	10,0
TiO ₂ RC402	10,0
Estearato de magnesio	1,0
Oxicloruro de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo	79,0
Acetato de etilo	300,0

1.2 Preparación de la emulsión

35 Se preparó una disolución acuosa de 0,25 % de poli(alcohol vinílico) (PVA) mezclando agua (1013 gramos) con disolución al 4 % de PVA (68 gramos). Se añadió acetato de etilo (120 gramos) a la disolución acuosa y la mezcla madre de la etapa 1.1 anterior se añadió a partir de aquí gradualmente en la emulsión de acetato de etilo/agua con agitación a aproximadamente 400 rpm durante 2 minutos. La relación entre la mezcla madre y la emulsión (p/p) fue 1/3. En la Tabla 2 se presenta una lista de los componentes incluidos en la emulsión preparada.

Tabla 2. Constituyentes de la emulsión

Material	Carga (gramos)
Agua	1013
PVA (disolución al 4 %)	68
Acetato de etilo	120
MB	400

1.3 Extracción del disolvente orgánico

5 La disolución de extracción estuvo compuesta de una mezcla de 8775 gramos de agua y 225 gramos de disolución al 4 % de PVA (la concentración final de PVA en la disolución de extracción fue 0,10 % de PVA). Se añadió gradualmente la emulsión de la etapa 1.2 anterior (1600 gramos) a la disolución de extracción en un cubo de 15 L con agitación a 150 rpm usando una bomba manual, y la mezcla obtenida se agitó adicionalmente durante 15 minutos adicionales. Se dejó que la mezcla resultante sedimentara durante aproximadamente 24 horas a 25 °C. En la Tabla 3 se presenta una lista de los componentes incluidos en el medio de extracción.

10 Tabla 3. Constituyentes del medio de extracción

Material	Carga (gramos)
Emulsión	1600
Agua	8775
Disolución al 4 % de PVA	225

1.4 Lavado, secado y tamizado de las microcápsulas

Las microcápsulas obtenidas en la etapa 1.3 anterior se separaron mediante sedimentación o filtración a vacío, y luego se secaron y se tamizaron.

15 En el procedimiento de sedimentación, se decantó la fase líquida superior del cubo y se agitó la suspensión restante y se transfirió a un recipiente de secado.

En el procedimiento de filtración, se decantó la fase líquida superior del cubo, se agitó la suspensión restante y luego se filtró, y se aclaró el sedimento sobre el filtro con 400 mL de agua. La suspensión se transfirió a un recipiente de secado. En la etapa de secado, se secaron por congelación (liofilizaron) las microcápsulas durante 48 horas.

20 En la etapa de tamizado, se tamizaron las microcápsulas secadas usando un tamizador automático "Ari j-Levy", Sifter MIC. 100. Las microcápsulas tamizadas se almacenaron en un recipiente apropiado a temperatura ambiente o en un refrigerador.

EJEMPLO 2: Preparación de microcápsulas de acetato de celulosa que contienen oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo

25 2.1 Preparación de la etapa de fase orgánica/mezcla madre (MB)

Se preparó una fase orgánica (denominada indistintamente en el presente documento "mezcla madre" (MB)) añadiendo gradualmente 5 gramos del polímero formador de pared de acetato de celulosa 398-10NF (CA) con agitación (10 minutos), en 300 gramos de acetato de etilo, y agitación de la mezcla obtenida hasta que la mezcla fue homogénea y transparente (aproximadamente 20 minutos). Entonces se añadieron treinta gramos de dióxido de titanio (TiO₂) a la disolución obtenida con agitación durante aproximadamente 5 minutos y entonces la mezcla se homogeneizó durante aproximadamente 8 minutos. A partir de aquí se añadió una mezcla de oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo (60 gramos) a la suspensión con agitación durante aproximadamente 5 minutos.

En la Tabla 4 se presenta una lista de los componentes incluidos en la MB preparada.

Tabla 4. Constituyentes de la mezcla madre

Material	Carga para 100 gramos de MB
Acetato de celulosa 398-10NF	5,0
TiO ₂ RC402	35,0
Oxicloruro de bismuto dispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo	60,0
Acetato de etilo	300,0

2.2 Preparación de la emulsión

5 Se preparó una disolución acuosa de 0,4 % de poli(alcohol vinílico) (PVA) mezclando agua (972 gramos) con disolución al 4 % de PVA (108 gramos). Se añadió acetato de etilo (120 gramos) a la fase acuosa y la mezcla madre de la etapa 3.1 anterior se añadió gradualmente a partir de aquí en la emulsión de acetato de etilo/agua con agitación a aproximadamente 400 rpm durante 2 minutos. La relación entre la mezcla madre y la emulsión (p/p) fue 1/3. En la Tabla 5 se presenta una lista de los componentes incluidos en la emulsión preparada.

10

Tabla 5. Constituyentes de la emulsión

Material	Carga (gramos)
Agua	972
PVA (disolución al 4 %)	108
Acetato de etilo	120
MB	400

2.3 Extracción del disolvente orgánico

15

La disolución de extracción estuvo compuesta de una mezcla de 8550 gramos de agua y 450 gramos de disolución al 4 % de PVA (concentración final de PVA en el fluido de extracción 0,20 % de PVA). La emulsión de la etapa 3.2 anterior (1600 gramos) se añadió gradualmente a la disolución de extracción en un cubo de 15 L con agitación a 150 rpm usando una bomba manual, y la mezcla obtenida se agitó adicionalmente durante 15 minutos adicionales. Se dejó que la mezcla resultante sedimentara durante aproximadamente 24 horas a 25 °C. En la Tabla 6 se presenta una lista de los componentes incluidos en el medio de extracción preparado.

Tabla 6. Constituyentes del medio de extracción

Material	Carga (gramos)
Emulsión	1600
Agua	8550
Disolución al 4 % de PVA	450

20

2.4 Lavado, secado y tamizado de las microcápsulas

Las microcápsulas obtenidas en la etapa 3.3 anterior se separaron o mediante sedimentación o filtración a vacío, se secaron y se tamizaron, como se describe anteriormente en este documento, para el Ejemplo 1.

25

EJEMPLO 3: Preparación de microcápsulas de EUDRAGIT® que contienen oxicloruro de bismuto predispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo

3.1 Preparación de la etapa de fase orgánica/mezcla madre (MB)

Se preparó una fase orgánica (denominada indistintamente en el presente documento "mezcla madre" (MB)) añadiendo gradualmente 10 gramos del poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo) (EUDRAGIT® RS PO) formador de pared con agitación (10 minutos), en 300,0 gramos de acetato de etilo, calentando hasta 50 °C y agitando bien hasta que la mezcla fue homogénea y transparente (aproximadamente 20 minutos). La disolución de polímero obtenida se enfrió hasta 25 °C. Se añadió un gramo de estearato de magnesio (MgSt) a la disolución con agitación durante aproximadamente 5 minutos. Entonces se añadió oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo (79 gramos) a la suspensión con agitación durante aproximadamente 5 minutos. En la Tabla 7 se presentan los componentes de la MB.

Tabla 7. Constituyentes de la mezcla madre

Material	Carga para 100 gramos de MB
EUDRAGIT® RS PO (Poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo))	10,0
Estearato de magnesio	1,0
Oxicloruro de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo	79,0
Acetato de etilo	233

3.2 Preparación de la emulsión

Se preparó una disolución acuosa de 0,25 % de poli(alcohol vinílico) (PVA) mezclando agua (844 gramos) con disolución al 4 % de PVA (56 gramos). Se añadió acetato de etilo (100 gramos) a la fase acuosa. Se añadieron diez gramos de dióxido de titanio (TiO₂) a la etapa previa con agitación durante aproximadamente 5 minutos y entonces la mezcla se homogeneizó durante aproximadamente 8 minutos y luego la mezcla madre de la etapa 4.1 anterior se añadió gradualmente a la emulsión de acetato de etilo/agua con agitación a aproximadamente 400 rpm durante 2 minutos. La relación entre la mezcla madre y la emulsión (p/p) fue 1/3. En la Tabla 8 se presentan los componentes de la emulsión.

Tabla 8. Constituyentes de la emulsión

Material	Carga (gramos)
Agua	844
PVA (disolución al 4 %)	56
Acetato de etilo	100
TiO ₂ RC402	10
MB	323

3.3 Extracción del disolvente orgánico

El fluido de extracción estuvo compuesto por una mezcla de 6923 gramos de agua y 178 gramos de disolución al 4 % de PVA (concentración final de PVA en el fluido de extracción 0,10 % de PVA). Se añadió gradualmente la emulsión de la etapa 4.2 anterior (1333 gramos) al fluido de extracción en un cubo de 15 L con agitación a 150 rpm usando una bomba manual, y se agitó adicionalmente durante 15 minutos adicionales. Se dejó que la mezcla resultante sedimentara durante aproximadamente 24 horas a 25 °C. En la Tabla 9 se presentan los componentes del medio de extracción.

Tabla 9. Constituyentes del medio de extracción

Material	Carga (gramos)
Emulsión	1333
Agua	6923
Disolución al 4 % de PVA	178

3.4 Lavado, secado y tamizado de las microcápsulas

Se separaron las microcápsulas obtenidas en la etapa 3.3 anterior o mediante sedimentación o filtración a vacío, secado y tamizado, como se describe anteriormente en este documento, para el Ejemplo 1.

5 **EJEMPLO 4:** Preparación de microcápsulas de PMMA/MA que contienen oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo

4.1 Preparación de la etapa de fase orgánica/mezcla madre (MB)

10 Se preparó una fase orgánica (denominada indistintamente en el presente documento "mezcla madre" (MB)) añadiendo gradualmente 10 gramos del polímero formador de pared poli(ácido metacrílico-co-metacrilato de metilo) (PMMA/MA) con agitación (10 minutos), en 300,0 gramos de acetato de etilo, calentando hasta 50 °C y agitando bien hasta que la mezcla fue homogénea y transparente (aproximadamente 20 minutos). Se enfrió la disolución de polímero obtenida hasta 25 °C. Se añadió un gramo de estearato de magnesio (MgSt) a la disolución con agitación durante aproximadamente 5 minutos. A partir de aquí se añadieron con agitación diez gramos de dióxido de titanio (TiO₂) durante aproximadamente 5 minutos y entonces la mezcla se homogeneizó durante aproximadamente 8 minutos. A partir de aquí, se añadió oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo (79 gramos) a la suspensión con agitación durante aproximadamente 5 minutos. En la Tabla 10 se presentan los componentes de la MB.

Tabla 10. Constituyentes de la mezcla madre

Material	Carga para 100 gramos de MB
Poli(ácido metacrílico-co-metacrilato de metilo) (PMMA/MA)	10,0
TiO ₂ RC402	10,0
Estearato de magnesio	1,0
Oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo	79,0
Acetato de etilo	300,0

4.2 Preparación de la emulsión

20 Se preparó una disolución acuosa de 0,25 % de poli(alcohol vinílico) (PVA) mezclando agua (1013 gramos) con disolución al 4 % de PVA (68 gramos). Se añadió acetato de etilo (120 gramos) a la fase acuosa, y entonces la mezcla madre de la etapa 1.1 anterior se añadió gradualmente a la emulsión de acetato de etilo/agua con agitación a aproximadamente 400 rpm durante 2 minutos. La relación entre la mezcla madre y la emulsión (p/p) fue 1/3. En la Tabla 11 se presentan los componentes de la emulsión.

25 Tabla 11. Constituyentes de la emulsión

Material	Carga (gramos)
Agua	1013
PVA (disolución al 4 % de KSE)	68
Acetato de etilo	120
MB	400

4.3 Extracción del disolvente orgánico

30 El fluido de extracción estuvo compuesto por una mezcla de 8775 gramos de agua y 225 gramos de disolución al 4 % de PVA (concentración final de PVA en el fluido de extracción 0,10 % de PVA). Se añadió gradualmente la emulsión de la etapa 1.2 anterior (1600 gramos) al fluido de extracción en un cubo de 15 L con agitación a 150 rpm usando una bomba manual, y se agitó adicionalmente durante 15 minutos adicionales. Se dejó que la mezcla resultante sedimentara durante aproximadamente 24 horas a 25 °C. En la Tabla 12 se presentan los componentes del medio de extracción.

Tabla 12. Constituyentes del medio de extracción

Material	Carga (gramos)
Emulsión	1600
Agua	8775
Disolución al 4 % de PVA	225

4.4 Lavado, secado y tamizado de las microcápsulas

5 Se separaron las microcápsulas obtenidas en la etapa 4.3 anterior mediante sedimentación o filtración a vacío, secado y tamizado, como se describe anteriormente en este documento, para el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5: Preparación de microcápsulas de EUDRAGIT® que contienen oxiclورو de bismuto predispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo

5.1 Preparación de la etapa de fase orgánica/mezcla madre (MB)

10 Se preparó una fase orgánica (denominada indistintamente en el presente documento "mezcla madre" (MB)) añadiendo gradualmente 10 gramos del polímero formador de pared poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo) (EUDRAGIT® RS PO) con agitación (10 minutos), en 185,7 gramos de acetato de etilo, calentando hasta 50 °C y agitando bien hasta que la mezcla fue homogénea y transparente (aproximadamente 20 minutos). Se enfrió la disolución de polímero obtenida hasta 25 °C. A partir de aquí se añadieron diez gramos de citrato de trietilo a la disolución con agitación durante aproximadamente 5 minutos. A partir de aquí se añadieron ochenta gramos de oxiclورو de bismuto (BiClO) a la mezcla con agitación durante aproximadamente 5 minutos y entonces la mezcla se homogeneizó durante aproximadamente 8 minutos. En la Tabla 13 se presentan los componentes de la MB.

Tabla 13. Constituyentes de la mezcla madre

Material	Carga para 100 gramos de MB
EUDRAGIT® RS PO (poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo))	10,0
Citrato de trietilo	10,0
Oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxistearato de 2-etilhexilo	80,0
Acetato de etilo	185,7

20 5.2 Preparación de la emulsión

25 Se preparó una disolución acuosa de 0,25 % de poli(alcohol vinílico) (PVA) mezclando agua (723,2 gramos) con disolución al 4 % de PVA (48,2 gramos). Se añadió acetato de etilo (85,7 gramos) a la fase acuosa y entonces la mezcla madre de la etapa 6.1 anterior se añadió gradualmente a la emulsión de acetato de etilo/agua con agitación a aproximadamente 400 rpm durante 10 minutos. La relación entre la mezcla madre y la emulsión (p/p) fue 1:3. En la Tabla 14 se presentan los componentes de la emulsión.

Tabla 14. Constituyentes de la emulsión

Material	Carga (gramos)
Agua	723,2
PVA (disolución al 4 %)	48,2
Acetato de etilo	85,7
MB	285,7

5.3 Extracción del disolvente orgánico

5 El fluido de extracción estuvo compuesto por una mezcla de 5599 gramos de agua y 144 gramos de disolución al 4 % de PVA (concentración final de PVA en el fluido de extracción 0,10 % de PVA). Se añadió gradualmente la emulsión de la etapa 6.2 anterior (1449,2 gramos) al fluido de extracción en un cubo de 15 L con agitación a 150 rpm usando una bomba manual, y se agitó adicionalmente durante 15 minutos adicionales. Se dejó que la mezcla resultante sedimentara durante aproximadamente 24 horas a 25 °C. En la Tabla 15 se presentan los componentes del medio de extracción.

Tabla 15. Constituyentes del medio de extracción

Material	Carga (gramos)
Emulsión	1449,2
Agua	5599
Disolución al 4 % de PVA	144

10 5.4 Lavado, secado y tamizado de las microcápsulas

Se separaron las microcápsulas obtenidas en la etapa 5.3 anterior mediante sedimentación o filtración a vacío, secado y tamizado, como se describe anteriormente en este documento, para el Ejemplo 1.

EJEMPLO 6: Caracterización

Distribución de tamaño:

15 Se midió la distribución del tamaño de las microcápsulas obtenidas en los Ejemplos 1-5 y los datos obtenidos se indican a continuación.

20 En todo el presente documento, un diámetro "medio" significa un tamaño promedio de las microcápsulas. El tamaño de las microcápsulas se puede medir por un método de tamaño de distribución láser y particularmente midiendo los valores D[50] y D[90]. D50 significa el tamaño que no supera el 50 % de las microcápsulas y D90 significa el tamaño que no supera el 90 % de las microcápsulas.

El diámetro de las microcápsulas obtenidas como se describe en el Ejemplo 1 está en el intervalo de desde aproximadamente 3 micrómetros hasta aproximadamente 600 micrómetros, siendo el diámetro medio aproximadamente 175 micrómetros, siendo D50 de las microcápsulas aproximadamente 155 micrómetros y siendo D90 de las microcápsulas aproximadamente 320 micrómetros.

25 El diámetro de las microcápsulas obtenidas como se describe en Ejemplo 3 está en el intervalo de desde aproximadamente 3 micrómetros hasta aproximadamente 500 micrómetros, siendo el diámetro medio aproximadamente 120 micrómetros, siendo D50 de las microcápsulas aproximadamente 96 micrómetros y siendo D90 de las microcápsulas aproximadamente 237 micrómetros.

30 El diámetro de las microcápsulas obtenidas como se describe en Ejemplo 4 está en el intervalo de desde aproximadamente 3 micrómetros hasta aproximadamente 400 micrómetros, siendo el diámetro medio aproximadamente 120 micrómetros, siendo D50 de las microcápsulas aproximadamente 106 micrómetros y siendo D90 de las microcápsulas aproximadamente 195 micrómetros.

35 El diámetro de las microcápsulas obtenidas como se describe en Ejemplo 5 está en el intervalo de desde aproximadamente 3 micrómetros hasta aproximadamente 250 micrómetros, siendo el diámetro medio aproximadamente 120 micrómetros, siendo D50 de las microcápsulas aproximadamente 96 micrómetros y siendo D90 de las microcápsulas aproximadamente 237 micrómetros.

Densidad aparente a granel:

40 Se determinó que la densidad aparente a granel de las microcápsulas obtenidas en el Ejemplo 1 variaba desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 450 gramos/litro (desde aproximadamente 0,30 hasta aproximadamente 0,45 gramo/cm³), o desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 380 gramos/litro (desde aproximadamente 0,30 hasta aproximadamente 0,38 gramo/cm³) o desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 340 gramos/litro (desde aproximadamente 0,30 hasta aproximadamente 0,4 gramo/cm³).

45 Se determinó que la densidad aparente a granel de las microcápsulas obtenidas en el Ejemplo 2 variaba desde aproximadamente 360 hasta aproximadamente 460 gramos/litro (desde aproximadamente 0,36 hasta aproximadamente 0,46 gramo/cm³), o desde aproximadamente 380 hasta 440 gramos/litro (desde aproximadamente

0,38 hasta aproximadamente 0,44 gramo/cm³), o desde aproximadamente 400 hasta 420 gramos/litro (desde aproximadamente 0,40 hasta aproximadamente 0,42 gramo/cm³).

5 Se determinó que la densidad aparente a granel de las microcápsulas obtenidas en el Ejemplo 3 variaba desde aproximadamente 140 hasta aproximadamente 360 gramos/litro (desde aproximadamente 0,14 hasta aproximadamente 0,36 gramo/cm³), o desde aproximadamente 200 hasta 300 gramos/litro (desde aproximadamente 0,20 hasta aproximadamente 0,30 gramo/cm³), o desde aproximadamente 240 hasta aproximadamente 260 gramos/litro (desde aproximadamente 0,24 hasta aproximadamente 0,26 gramo/cm³).

10 Se determinó que la densidad aparente a granel de las microcápsulas obtenidas en el Ejemplo 5 variaba desde aproximadamente 420 hasta aproximadamente 560 gramos/litro (desde aproximadamente 0,42 hasta aproximadamente 0,56 gramo/cm³), o desde aproximadamente 450 hasta aproximadamente 530 gramos/litro (desde aproximadamente 0,45 hasta aproximadamente 0,53 gramo/cm³), o desde aproximadamente 480 hasta aproximadamente 500 gramos/litro (desde aproximadamente 0,48 hasta aproximadamente 0,50 gramo/cm³).

Enmascarado:

15 Se usaron mediciones cuantitativas del efecto de enmascaramiento proporcionadas por la encapsulación de oxiclورو de bismuto, técnica de medición X-Rite usando el sistema de color CIE (basado en la escala de color CIE L*a*b*, en donde L* define la luminosidad, a* indica el valor rojo / verde y b* el valor amarillo / azul). El iluminante estándar aplicado para estas mediciones fue la luz del día.

20 Se obtuvieron valores cuantitativos integrando valores/datos medidos para tres elementos visuales de color: tono (concretamente, cómo los presentes inventores perciben el color de un objeto), croma (la intensidad o falta de brillo de un color, concretamente, cómo de próximo está el color al gris o al tono puro) y el grado de luminosidad (concretamente clasificando si un color es claro u oscuro).

25 La Tabla 16 a continuación presenta el desplazamiento en la luminosidad en la escala de luminosidad L* de las presentes microcápsulas con respecto al material de partida que contiene oxiclورو de bismuto Timiron® Liquid Silver (DL*). Los valores positivos de DL* presentados en la Tabla XXX indican un desplazamiento en la escala de luminosidad en la dirección de color más brillante sustancialmente más claro para las microcápsulas de la invención en comparación con el material de partida, que es indicativo del efecto de enmascaramiento.

Tabla 16

Ejemplo Nº	DL* con respecto al material de partida Timiron® Liquid Silver
1	8,45
2	5,71
3	9,96
5	13,47

Reflectancia de la luz:

30 Se mide la reflectancia de la luz usando un sistema de goniofotómetro polarizado con una lámpara halógena. Tanto la luz de entrada como la detectada están polarizadas. El ángulo de luz incidente es 45° y un ángulo convergente varía de 20-75°, con un detector de movimiento. Se puede girar el polarizador de la detección para recoger luz polarizada paralela o perpendicular. Se puede calcular cada cantidad de luz a partir de la cantidad de luz filtrada paralela y verticalmente filtrada.

35 La cantidad de luz internamente reflejada:

$$I_{\text{luz internamente reflejada}} = 2 \times I_{\text{vertical}}$$

La cantidad de luz reflejada por la superficie:

$$I_{\text{luz reflejada por la superficie}} = I_{\text{paralelos}} - I_{\text{verticales}}$$

La cantidad de luz totalmente reflejada:

40
$$I_{\text{total}} = I_{\text{internamente}} + I_{\text{superficie}} = I_{\text{paralelos}} + I_{\text{verticales}}$$

Icruzados: la cantidad de luz que pasa a través de los filtros polarizados cruzados

Iparalelos: la cantidad de luz que pasa a través de los filtros polarizados paralelos.

Ejemplos 6A y 6B: Geles acuosos

Fase	Ingredientes	Ejemplo 6A (comparativo)	Ejemplo 6B (invención)
A	AGUA	c.s.p.100	c.s.p.100
	GLICERINA	7	7
	FENOXIETANOL	1,2	1,2
B	MIRISTATO DE MYRETH-3	2	2
	OCTILDODECANOL	1,5	1,5
	ESTEARATO DE GLICERILO (y) ESTEARATO DE PEG-100	1,7	1,7
	PALMITATO DE ISOPROPILO	5	5
	CERA SINTÉTICA	1	1
	ALCOHOL CETÍLICO	2	2
	ALCOHOL ESTEARÍLICO	0,5	0,5
C	AGUA	c.s.	c.s.
D	CARBOMER	0,5	0,5
	DIMETICONA	1,5	1,5
E	AGUA	0,7	0,7
	HIDRÓXIDO SÓDICO	0,085	0,085
F	DIMETICONA (y) POLÍMERO RETICULADO DE DIMETICONA/VINILDIMETICONA KSG-16" por la empresa Shin Etsu	2	2
G	ALCOHOL DESNAT.	3	3
	DISPERSIÓN DE OXICLORURO DE BISMUTO EN HIDROXIESTEARATO DE ETILHEXILO (TIMIRON LIQUID SILVER®-MERCK)	6	0
	DISPERSIÓN ACEITOSA DE OXICLORURO DE BISMUTO ENCAPSULADO DEL EJEMPLO 1		6

PROCESO DE PREPARACIÓN:

- 5 Se pesaron los componentes de la fase B en un vaso de precipitados de 500 mL y se calentaron hasta 80 °C. Mientras tanto, se llevó la fase A a ebullición, entonces se añadió a la fase B. La mezcla resultante se agitó con un Morritz para enfriarse hasta 65 °C. En un vaso de precipitados de 1 litro, se pesó la fase D y se agitó (Rayneri). Entonces se añadió a la preparación previa. En una cápsula, se pesó la fase E, luego se añadió a la preparación previa para alcanzar un pH próximo a 5,3. Se añadió la fase C para enfriar con agitación hasta 55 °C. Entonces se dispersaron previamente en una cápsula separada F y G añadidos sucesivamente. Se agitó la mezcla resultante y se mantuvo durante 5 minutos (Raynerie). Las cantidades de los ingredientes se expresan en porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

EVALUACIÓN:

- 15 El Ejemplo 6A, a diferencia del Ejemplo 6B según la invención, presentó un aspecto visual no homogénea. Hubo muchas manchas grises. Los productos presentaron muchas volutas y no fue suficiente la homogeneidad del color. No es aceptable en comparación con el Ejemplo 6B que muestra una buena estabilidad, buena transformación del color y homogeneidad.

REIVINDICACIONES

1. Composición en forma de gel acuoso para el cuidado y/o maquillaje de materiales de queratina que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable,
- 5 a) una fase acuosa; y
- b) al menos un gelificante hidrófilo, y
- c) al menos microcápsulas que tienen un tamaño medio desde 10 µm hasta 400 µm y que comprenden:
- un núcleo interno que comprende al menos una dispersión de oxiclورو de bismuto en al menos un aceite elegido de hidroxiestearato de 2-etilhexilo, etilhexanoato de etilhexilo, aceite de ricino, o cualquier combinación de los mismos, y más particularmente es hidroxiestearato de 2-etilhexilo y
- 10 - al menos una envuelta externa formada de un material polimérico formador de pared que rodea dicho núcleo, comprendiendo dicha envuelta externa
- i) al menos un polímero formador de pared, y
- ii) opcionalmente al menos un plastificante y/o al menos una sustancia opaca y/o al menos una sal de ácido graso.
- 15 2. Composición según las reivindicaciones 1, en donde la cantidad de oxiclورو de bismuto varía desde 50 % hasta 90 % en peso, más preferentemente desde 60 % hasta 80 %, más particularmente desde 65 % hasta 75 % en peso del peso total de la dispersión.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la relación ponderal entre las partículas de oxiclورو de bismuto y el (los) aceite(s) varía desde 1,5/1 hasta 5/1, más preferentemente desde 1,5/1 hasta 3/1, particularmente desde 2/1 hasta 4/1, y más particularmente desde 2/1 hasta 3/1.
- 20 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto es una dispersión de oxiclورو de bismuto en hidroxiestearato de etilhexilo, más particularmente una dispersión que contiene desde 68 % hasta 72 % en peso de oxiclورو de bismuto en 28 % a 32 % en peso de hidroxiestearato de 2-etilhexilo con respecto al peso total de la dispersión.
- 25 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero formador de pared que forma la(s) envuelta(s) externa(s) se selecciona de un poli(acrilato), un poli(metacrilato), un éter o éster de celulosa, o cualquier combinación de los mismos.
6. Composición según la reivindicación 5, en donde el polímero formador de pared se selecciona de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(metacrilato de metilo)-co-(ácido metacrílico) (PMMA/MA), un copolímero de metacrilato de acrilato/amonio, acetato de celulosa.
- 30 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la sustancia opaca se selecciona de TiO₂, óxido de cinc, alúmina, nitruro de boro, talco, mica y cualquier combinación de los mismos y preferentemente es TiO₂.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sal de ácido graso es estearato de magnesio.
- 35 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las microcápsulas comprenden
- el núcleo interno constituido por la dispersión aceitosa de oxiclورو de bismuto en una cantidad dentro de un intervalo de desde 20 % hasta 90 % en peso, más preferentemente desde 30 % hasta 90 % en peso, en particular desde 40 % hasta 90 % en peso, más particularmente desde 50 % hasta 90 % en peso, mucho mejor desde 60 % hasta 90 % en peso, más ventajosamente desde 70 % hasta 90 % en peso, más ventajosamente desde 70 % hasta 80 % en peso, más particularmente ventajosamente desde 60 % hasta 80 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.
- 40 - el (los) polímero(s) formador(es) de pared de la envuelta externa está dentro de un intervalo de desde 5 % hasta 30 %, preferentemente desde 5 % hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, particularmente desde 5 % hasta 10 % en peso, en peso con respecto al peso total de la microcápsula; y
- 45 - opcionalmente, la cantidad de sustancia(s) opaca(s) en la envuelta externa está dentro de un intervalo de desde 1 % hasta 50 % en peso, más preferentemente desde 1 % hasta 40 % en peso, más particularmente desde 10 % hasta 40 % en peso, con respecto al peso total de la microcápsula y/o
- opcionalmente la sal de ácido graso en una cantidad dentro de un intervalo de desde 0,05 % hasta 5 %, en peso, más preferentemente desde 0,1 % hasta 4,5 % en peso, particularmente desde 0,2 % hasta 4 % en peso, más
- 50

particularmente desde 0,5 % hasta 4 % en peso, ventajosamente desde 0,5 % hasta 3,0 % en peso, más ventajosamente desde 0,75 % hasta 3,0 % en peso, particularmente más ventajosamente desde 1,0 % hasta 3,0 % en peso, mucho mejor desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, y en particular es 1,0 %, en peso, con respecto al peso total de la microcápsula; y/o

5 - opcionalmente el (los) plastificante(s) está(n) dentro de un intervalo de desde 0,5 % hasta aproximadamente 30 % en peso, preferentemente desde 0,5 % hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 1,0 % hasta 20 % en peso, particularmente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente desde 5 % hasta 10 % en peso, ventajosamente es 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1 % hasta 20 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente en una cantidad de 10 % en peso y, como un polímero formador de pared, PMMA, en una cantidad dentro de un intervalo de desde 5 % hasta 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa no comprende estearato de magnesio, y comprende TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 10 % a 50 % en peso, más preferentemente desde 10 % hasta 40 % en peso, más particularmente desde 20 % hasta 40 % en peso, ventajosamente desde 30 % hasta 40 % en peso, más ventajosamente en una cantidad de 25 % en peso y, como un polímero formador de pared, etilcelulosa, en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 10 %, más preferentemente en una cantidad de 5 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso y, como un polímero formador de pared, poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo), en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % al 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa comprende estearato de magnesio en una cantidad dentro de un intervalo de desde 1,0 % hasta 2,0 % en peso, TiO_2 en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, más preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más particularmente en una cantidad de 10 % en peso, y, como polímero formador de pared, PMMA/MA, en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % a 20 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 %, en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las microcápsulas son microcápsulas de una sola capa que comprenden el núcleo interno constituido por oxiclورو de bismuto dispersado en hidroxiestearato de 2-etilhexilo en una cantidad de desde 60 hasta 80 % en peso, la envuelta externa no comprende estearato de magnesio ni TiO_2 , y comprende un plastificante, en una cantidad dentro de un intervalo de 1 % a 20 % en peso, preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso, y, como material formador de pared, poli(acrilato de etilo-co-metacrilato de metilo-co-cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo), en una cantidad dentro de un intervalo de 5 % a 20 %, más preferentemente en una cantidad de 10 % en peso con respecto al peso total de la microcápsula.

16. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el gelificante hidrófilo se elige de gelificantes poliméricos sintéticos, gelificantes naturales o poliméricos de origen natural, silicatos mixtos y sílices pirogénicas, y mezclas de los mismos.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un agente colorante.

18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un monoalcohol que comprende desde 2 hasta 8 átomos de carbono, preferentemente etanol.

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos una carga.
20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un elastómero de organopolisiloxano no emulsionante.
- 5 21. Proceso cosmético para el cuidado y/o maquillaje de materiales queratínicos, que comprende la aplicación sobre dichos materiales queratínicos en particular sobre la piel de una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.