

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 584**

51 Int. Cl.:

A61K 8/29 (2006.01)

A61K 8/36 (2006.01)

A61Q 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2016 PCT/EP2016/079451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2016 E 16804815 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3389603**

54 Título: **Composición de tipo gel/gel basada en pigmentos recubiertos hidrófobos y un ácido graso líquido y/o un compuesto de glicol**

30 Prioridad:

17.12.2015 FR 1562601

17.12.2015 FR 1562607

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

24.03.2021

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

14, rue Royale

75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

VALVERDE, ELODIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 813 584 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

Composición de tipo gel/gel basada en pigmentos recubiertos hidrófobos y un ácido graso líquido y/o un compuesto de glicol

- 5 La presente invención se refiere a proponer para el campo del cuidado y/o el maquillaje de materiales de queratina, especialmente la piel y/o los labios, y en particular la piel y las fibras de queratina, especialmente las cejas, una novedosa forma galénica que sea más particularmente ventajosa con respecto a su rendimiento técnico y las sensaciones que proporciona al usuario durante su aplicación, en particular a la piel.

- 10 El término "materiales de queratina" significa especialmente la piel, los labios, las cejas y/o las pestañas, en particular la piel y/o las cejas, y preferentemente la piel.

Las composiciones cosméticas, por ejemplo las bases, se usan comúnmente para dar a la piel un color estético, pero también para ocultar y/o unificar las imperfecciones del relieve de la piel, tales como arrugas y/o líneas finas y/o cicatrices. A este respecto, hasta la fecha se han desarrollado muchas formulaciones sólidas o fluidas, anhidras o no anhidras.

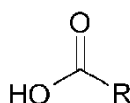
- 15 Actualmente existen composiciones multifásicas, que son ventajosas en lo que respecta a las propiedades de maquillaje que confieren, especialmente un efecto y cobertura mate, y persistencia del maquillaje.

- Las composiciones de "gel-gel" ya se han propuesto en el campo cosmético y son particularmente ventajosas como alternativas a las emulsiones, que tienen una tendencia a dar una sustancial sensación grasienta y pegajosa, ausencia de frescura y falta de luminosidad para las texturas obtenidas. Las formulaciones de este tipo combinan una fase acuosa gelificada con una fase aceitosa gelificada. Así, las formulaciones de gel/gel se describen en Almeida et al., Pharmaceutical Development and Technology, 2008, 13:487, Tablas 1 y 2, página 488; documentos de patente WO 99/65455; BRPI 0405758-9; WO 99/62497; JP 2005-112834 y WO 2008/081175, FR 2 984 736, FR 3 002 444, FR 3 004 343, WO 14/128 680, WO2014/128679 y WO 14/128 678. Sin embargo, estas formulaciones no son completamente satisfactorias. Específicamente, el uso de materiales particulares tales como pigmentos con tratamiento hidrófobo en altos contenidos en la fase grasa de composiciones de tipo gel/gel tiene una tendencia a aumentar la viscosidad de dicha fase grasa. Una diferencia sustancial en la viscosidad entre el gel de la fase acuosa y el gel de la fase grasa tiene una tendencia a conducir a composiciones de tipo gel/gel que son macroscópicamente no homogéneas: el gel aceitoso pigmentado altamente concentrado se dispersa en macrodominios que entonces son visibles a simple vista y da al producto un aspecto no estético como falta de uniformidad y/o falta de brillo. Estas heterogeneidades macroscópicas pueden conducir a la degradación de la percepción sensorial tras la aplicación (es decir: frescura, luminosidad, emolencia, comodidad, cobertura de imperfecciones) y también a una pérdida de estabilidad de la composición con el tiempo.

- 35 Así, sigue existiendo una necesidad de encontrar novedosas formulaciones de tipo gel-gel que den buenas propiedades de maquillaje tales como un efecto mate, buena cobertura, buenas propiedades sensoriales tales como frescura y luminosidad tras la aplicación y también buena persistencia con el tiempo sin los inconvenientes previamente mencionados como heterogeneidades macroscópicas.

- El solicitante ha descubierto, sorprendentemente, que este objetivo se puede lograr con una composición de **tipo gel-gel**, especialmente que comprende un medio fisiológicamente aceptable, especialmente para el recubrimiento de materiales de queratina, más particularmente para el maquillaje y/o el cuidado de materiales de queratina, que contiene:

- al menos una fase acuosa gelificada con al menos un gelificante hidrófilo **sintético** seleccionado de **polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico**; y
- al menos una fase aceitosa gelificada con al menos un gelificante lipófilo que es un **elastómero de organopolisiloxano**; formando dichas fases en su interior una mezcla macroscópicamente homogénea y comprendiendo también dicha composición:
- al menos un pigmento recubierto hidrófobo; y
- al menos un ácido graso líquido de la fórmula (1) a continuación:

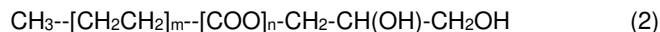


en la que R se elige de:

- 50 a) un grupo alquilo C₁₄-C₂₂, preferentemente C18, ramificado saturado, o

b) un grupo alquilo que comprende al menos un doble enlace C₁₄-C₂₂ lineal o ramificado, preferentemente C₁₈; y

- **opcionalmente** al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2) a continuación:



5 en la que:

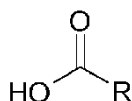
- m es entre 2 y 4
- n es igual a 0 o 1;

comprendiendo dicha fase aceitosa gelificada al menos un aceite polar cuando la composición comprende al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2).

10 Este descubrimiento forma la base de la invención.

Así, según uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una composición de **tipo gel-gel**, especialmente que comprende un medio fisiológicamente aceptable, especialmente para el recubrimiento de materiales de queratina, más particularmente para el maquillaje y/o el cuidado de materiales de queratina, que contiene:

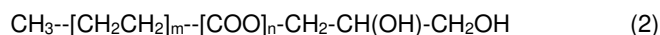
- 15 - al menos una fase acuosa gelificada con al menos un gelificante hidrófilo **sintético** seleccionado de **polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico**; y
- al menos una fase aceitosa gelificada con al menos un gelificante lipófilo que es **un elastómero de organopolisiloxano**; formando dichas fases en su interior una mezcla macroscópicamente homogénea y comprendiendo también dicha composición:
- al menos un pigmento recubierto hidrófobo; y
- 20 - al menos un ácido graso líquido de la fórmula (1) a continuación:



en la que R se elige de:

- a) un grupo alquilo C₁₄-C₂₂ saturado ramificado, preferentemente C₁₈, o
- b) un grupo alquilo que comprende al menos un doble enlace C₁₄-C₂₂ lineal o ramificado, preferentemente C₁₈; y

- 25 - **opcionalmente** al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2) a continuación:



en la que:

- m es entre 2 y 4
- n es igual a 0 o 1;

30 comprendiendo dicha fase aceitosa gelificada al menos un aceite polar cuando la composición comprende al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2).

La invención también se refiere a un proceso para el recubrimiento de materiales de queratina, más particularmente para el maquillaje y/o el cuidado de materiales de queratina, tal como la piel, caracterizado por que comprende la aplicación a los materiales de queratina de una composición como se define previamente.

35 Definiciones

En el contexto de la presente invención, el término "material de queratina" significa especialmente la piel (cuerpo, cara, área alrededor los ojos), los labios, las pestañas y las cejas. Más particularmente, el término "material de queratina" significa la piel.

40 El término "fisiológicamente aceptable" significa compatible con la piel y/o sus integumentos, que tiene un color, olor y tacto agradable, y que no provoca un malestar inaceptable (escozor, tirantez o rojez) responsable de desalentar al consumidor de usar esta composición.

El término "ácido graso líquido de la fórmula (1)" significa cualquier compuesto de la fórmula (1) que está en forma líquida a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (10⁵ Pa).

GEL-GEL

5 Para empezar, es importante señalar que una composición según la invención de tipo gel-gel es diferente de una emulsión.

Una emulsión está constituida, en general, por una fase líquida aceitosa y una fase líquida acuosa. Es una dispersión de gotitas de una de las dos fases líquidas en la otra. El tamaño de las gotitas que forman la fase dispersa de la emulsión es normalmente aproximadamente un micrómetro (0,1 a 100 µm). Además, una emulsión requiere la presencia de un tensioactivo o de un emulsionante para garantizar su estabilidad con el tiempo.

10 A diferencia, una composición según la invención consiste en una mezcla macroscópicamente homogénea de dos fases gelificadas inmiscibles. Estas dos fases tienen ambas una textura de tipo gel. Esta textura se refleja especialmente visualmente por un aspecto consistente y/o cremoso.

El término "*mezcla macroscópicamente homogénea*" significa una mezcla en la que cada una de las fases gelificadas no se puede individualizar a simple vista.

15 Con más precisión, en una composición según la invención, la fase acuosa gelificada y la fase aceitosa gelificada se interpenetran y así forman un producto coherente estable. Esta consistencia se logra mezclando macrodominios interpenetrados. Estos macrodominios interpenetrados no son objetos medibles. Así, por microscopio, la composición según la invención es muy diferente de una emulsión. Una composición según la invención no se puede caracterizar por tener un "*sentido*", es decir, un sentido O/W o W/O.

20 Así, una composición según la invención tiene una consistencia de gel tipo. La estabilidad de la composición es de larga duración sin tensioactivo. Por consiguiente, una composición, especialmente una composición cosmética, según la invención no requiere tensioactivo o emulsionante de silicona para garantizar su estabilidad con el tiempo.

Es práctica conocida del estado de la técnica observar la naturaleza intrínseca de una mezcla de geles acuosos y aceitosos en una composición de tipo gel-gel, por ejemplo, introduciendo un tinte ya sea en la fase gelificada acuosa o en la fase gelificada lipófila, antes de la formación de la composición de tipo gel-gel. Durante la inspección visual, en una composición de tipo gel-gel, el tinte parece uniformemente dispersado, aunque el tinte esté presente únicamente en la fase acuosa gelificada o en la fase aceitosa gelificada. Específicamente, si se introducen dos tintes diferentes de diferentes colores, respectivamente, en la fase aceitosa y en la fase acuosa, antes de la formación de la composición de tipo gel-gel, se puede observar que los dos colores se dispersan uniformemente en la composición de tipo gel-gel. Esto es diferente de una emulsión en la que, si un tinte, que es soluble en agua o soluble en aceite, se introduce, respectivamente, en las fases acuosas y aceitosas, antes de la formación de la emulsión, el color del tinte presente solo se observará en la fase externa (Remington: The Science and Practice of Pharmacy, 19ª Edición (1995), Capítulo 21, página 282).

35 También es práctica conocida distinguir una composición de tipo gel-gel de una emulsión realizando una "prueba de gota". Esta prueba consiste en demostrar la naturaleza bicontinua de una composición de tipo gel-gel. Específicamente, como se mencionó previamente, la consistencia de una composición se obtiene por medio de la interpenetración de los dominios gelificados acuoso y aceitoso. Por consiguiente, la naturaleza bicontinua de una composición de tipo gel-gel se puede demostrar por medio de una simple prueba con, respectivamente, disolventes hidrófilos e hidrófobos. Esta prueba consiste en depositar, en primer lugar, una gota de un disolvente hidrófilo sobre una primera muestra de la composición de prueba, y, en segundo lugar, una gota de un disolvente hidrófobo sobre una segunda muestra de la misma composición de prueba, y en analizar el comportamiento de las dos gotas de disolventes. En el caso de una emulsión O/W, la gota de disolvente hidrófilo difunde en la muestra y la gota de disolvente hidrófobo permanece en la superficie de la muestra. En el caso de una emulsión W/O, la gota de disolvente hidrófilo permanece sobre la superficie de la muestra y la gota de disolvente hidrófobo difunde a través de la muestra. Finalmente, en el caso de una composición de tipo gel-gel (sistema bicontinuo), las gotas hidrófilas e hidrófobas difunden a través de la muestra.

En el caso de la presente invención, la prueba que se preferirá para distinguir una composición de tipo gel-gel de una emulsión es una prueba de dilución. Específicamente, en una composición de tipo gel-gel, los dominios gelificados acuoso y aceitoso se interpenetran y forman una composición consistente y estable, en la que el comportamiento en agua y en aceite es diferente del comportamiento de una emulsión. Por consiguiente, se puede comparar el comportamiento durante la dilución de una composición de tipo gel-gel (sistema bicontinuo) con el de una emulsión.

Más específicamente, la prueba de dilución consiste en disponer 40 g de producto y 160 g de disolvente de dilución (agua o aceite) en un vaso de precipitados de plástico de 500 mL. La dilución se realiza con agitación controlada para evitar la emulsión. En particular, esto se realiza usando una mezcladora planetaria: Speed Mixer TM DAC400FVZ®. La velocidad de la mezcladora se establece en 1500 rpm durante 4 minutos. Finalmente, la observación de la muestra resultante se realiza usando un microscopio óptico a un aumento de $\times 100$ ($\times 10 \times 10$). Se puede observar que los

aceites tales como Parleam® y Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5CS® comercializados por Dow Corning son adecuados como disolvente de dilución, en el mismo respecto que uno de los aceites contenidos en la composición.

En el caso de una composición de tipo gel-gel (sistema bicontinuo), cuando se diluye en aceite o en agua, siempre se observa un aspecto heterogéneo. Cuando se diluye en agua una composición de tipo gel-gel (sistema bicontinuo), se observan trozos de gel aceitoso en la suspensión, y cuando se diluye una composición de tipo gel-gel (sistema bicontinuo) en aceite, se observan trozos de gel acuoso en la suspensión.

A diferencia, durante la dilución, las emulsiones tienen un comportamiento diferente. Cuando se diluye una emulsión O/W en un disolvente acuoso, se reduce gradualmente sin tener un aspecto heterogéneo y grumoso. Esta misma emulsión O/W, tras la dilución con aceite, tiene un aspecto heterogéneo (trozos de emulsión O/W suspensa en el aceite). Cuando una emulsión W/O se diluye con un disolvente acuoso, tiene un aspecto heterogéneo (trozos de emulsión W/O suspensa en el agua). Esta misma emulsión W/O, cuando se diluye en aceite, se reduce gradualmente sin tener un aspecto heterogéneo y grumoso.

Según la presente invención, la fase gelificada acuosa y la fase gelificada aceitosa que forman una composición según la invención están presentes en ella en una relación ponderal que varía desde 95/5 hasta 5/95. Más preferencialmente, la fase acuosa y la fase aceitosa están presentes en una relación ponderal que varía desde 30/70 hasta 80/20.

La relación entre las dos fases gelificadas se ajusta según las propiedades cosméticas deseadas.

Así, en el caso de una composición de maquillaje, en particular para la cara, será ventajoso favorecer una relación ponderal de fase gelificada acuosa/fase gelificada aceitosa superior a 1, especialmente que varía desde 60/40 hasta 90/10, preferentemente que varía desde 60/40 hasta 80/20, preferencialmente desde 60/40 hasta 70/30 e incluso más preferencialmente para favorecer una relación ponderal de fase gelificada acuosa/fase gelificada aceitosa de 60/40 o 70/30.

Estas relaciones preferidas son particularmente ventajosas para obtener composiciones frescas y luminosas.

Ventajosamente, una composición según la invención puede así estar en forma de un gel cremoso con un esfuerzo mínimo por debajo del cual no fluye a menos que se haya sometido a un esfuerzo mecánico externo.

Como se desprende del texto a continuación, una composición según la invención puede tener un esfuerzo umbral mínimo de 1,5 Pa y en particular superior a 10 Pa.

También puede tener ventajosamente un módulo de rigidez G^* de al menos igual a 400 Pa y preferentemente superior a 1000 Pa.

Según una variante de realización ventajosa, las fases gelificadas en consideración para formar una composición según la invención pueden tener, respectivamente, un esfuerzo umbral superior a 1,5 Pa y preferentemente superior a 10 Pa.

La caracterización de los esfuerzos umbral se realiza por mediciones de reología oscilante. La metodología se propone en el capítulo ilustrativo del presente texto.

En general, las mediciones correspondientes se toman a 25 °C usando un reómetro de esfuerzo impuesto Haake® RS600 equipado con un cuerpo de medición placa-placa (60 mm de diámetro) provisto de un dispositivo antievaporación (campana de cristal). Para cada medición, la muestra se dispone delicadamente en posición y las mediciones empiezan 5 minutos después de disponer la muestra en las mordazas (2 mm). Entonces, la composición de prueba se somete a una rampa de esfuerzo desde 10^{-2} hasta 10^3 Pa a una frecuencia fija de 1 Hz.

Una composición según la invención también puede tener una cierta elasticidad. Esta elasticidad se puede caracterizar por un módulo de rigidez G^* que, en este esfuerzo umbral mínimo, puede ser al menos igual a 400 Pa y preferentemente superior a 1000 Pa. El valor G^* de una composición se puede obtener sometiendo la composición en consideración a una rampa de esfuerzo desde 10^{-2} hasta 10^3 Pa a una frecuencia fija de 1 Hz.

GELIFICANTE HIDRÓFILO

Para los fines de la presente invención, el término "gelificante hidrófilo" significa un compuesto que es capaz de gelificar la fase acuosa de las composiciones según la invención.

El gelificante es hidrófilo y así está 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 gelifica con al menos un gelificante hidrófilo.

El gelificante hidrófilo se puede elegir de gelificantes poliméricos sintéticos, gelificantes poliméricos que son naturales o de origen natural, silicatos mixtos y sílices pirogénicas, y mezclas de los mismos.

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

Gelificantes poliméricos sintéticos

- 5 A efectos de la invención, el término "sintético" significa que el polímero ni existe naturalmente ni es un derivado de un polímero de origen natural.

El gelificante hidrófilo polimérico sintético en consideración según la invención puede o puede no ser una partícula.

A efectos de la invención, el término "partícula" significa que el polímero está en forma de partículas, preferentemente partículas esféricas.

- 10 Como se desprende del texto a continuación, el gelificante hidrófilo polimérico se selecciona de polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como se define a continuación.

Polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico

- 15 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 amoníaco acuoso, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

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

Estos polímeros de AMPS® según la invención pueden estar reticulados o sin reticular.

- 20 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.

- 25 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, trietilamina, cianurato de trialilo, maleato de dialilo, tetraaliletilendiamina, 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.

- 30 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 varía, 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. En este caso, son:

- 35 - u "homopolímeros" que comprenden solo monómeros de AMPS® y, si están reticulados, uno o más agentes de reticulación tales como los definidos anteriormente;
- o copolímeros obtenidos a partir de AMPS® y a partir 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. Cuando dichos copolímeros comprenden monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados, estos monómeros no comprenden una cadena grasa y preferentemente están presentes en pequeñas cantidades.

- 40 Para el fin de la presente invención, el término "cadena grasa" significa cualquier cadena basada en hidrocarburo que comprende al menos 7 átomos de carbono.

- 45 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:

- 50 (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 amoníaco acuoso NH_3 , en una cantidad que hace posible obtener un grado de neutralización de las funciones de ácido sulfónico del polímero que varía desde 90 % hasta 100 %;

(c) se añade(n) el (los) monómero(s) de reticulación a la disolución o dispersión obtenida en (b);

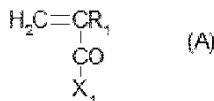
- 5 (d) se realiza una polimerización por radicales libres convencional en presencia de iniciadores de radicales libres a una temperatura que varía desde 10 hasta 150 °C; el polímero precipita en la disolución o dispersión basada en terc-butanol.

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

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

Entre los comonómeros iónicos solubles en agua, ejemplos que se pueden mencionar incluyen los siguientes compuestos, y sales de los mismos:

- ácido (met)acrílico,
- ácido estirenosulfónico,
- 15 - ácido vinilsulfónico y ácido (met)alilsulfónico,
- ácido vinilfosfónico,
- ácido maleico,
- ácido itacónico,
- ácido crotonico,
- 20 - monómeros vinílicos solubles en agua de la fórmula (A) a continuación:

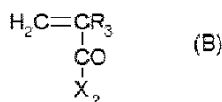


en la que:

- R_1 se elige de H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ y $-\text{C}_3\text{H}_7$,
- X_1 se elige de:
- 25 - óxidos de alquilo de tipo $-\text{OR}_2$ donde R_2 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 ($-\text{SO}_3^-$) y/o sulfato ($-\text{SO}_4^-$) y/o fosfato ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$).

Entre los comonómeros solubles en agua no iónicos, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

- (met)acrilamida,
- 30 - N-vinilacetamida y N-metil-N-vinilacetamida,
- N-vinilformamida y N-metil-N-vinilformamida,
- anhídrido maleico,
- vinilamina,
- N-vinil-lactamas que comprenden un grupo alquilo cíclico que contiene desde 4 hasta 9 átomos de carbono, tal como N-vinilpirrolidona, N-butirolactama y N-vinilcaprolactama,
- 35 - alcohol vinílico de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- monómeros vinílicos solubles en agua de la siguiente fórmula (B):



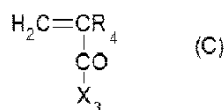
en la que:

- R_3 se elige de H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ y $-C_3H_7$;
- X_2 se elige de:
- óxidos de alquilo del tipo $-OR_4$ donde R_4 es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene 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 hace mención, por ejemplo, de (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxietilo y (met)acrilatos de etilenglicol, de dietilenglicol o de polialquilenglicol.

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

- estireno y derivados del mismo, tales como 4-butilestireno, α -metilestireno y viniltolueno;
- acetato de vinilo de la fórmula $CH_2=CH-OCOCH_3$;
- vinil éteres de la fórmula $CH_2=CHOR$ en la que R es un radical basado en hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene desde 1 hasta 6 carbonos;
- acrilonitrilo;
- 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, $-CH_3$, $-C_2H_5$ y $-C_3H_7$;
- X_3 se elige de:
- óxidos de alquilo del tipo $-OR_5$ 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 hace 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 hasta 10.000.000 g/mol, preferentemente desde 80.000 hasta 8.000.000 g/mol, e incluso más preferentemente desde 100.000 hasta 7.000.000 g/mol.

Como homopolímeros de AMPS® solubles en agua o dispersables en agua adecuados para su uso en 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: Sodium Polyacryloyldimethyl Taurate), polímeros de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio reticulados (nombre INCI: Ammonium Polyacryldimethyltauramide) 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:

- copolímeros reticulados de acrilamida/acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio, tales como los usados en el producto comercial Sepigel 305 (nombre CTFA: Polyacrylamide/C13-C14 Isoparaffin/ Laureth-7) o que se usaron en el producto comercial comercializado con el nombre Simulgel 600 (nombre CTFA: Acrylamide/Sodium acryloyldimethyltaurate/Isohexadecane/Polysorbate-80) por la empresa SEPPIC;

- 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: Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP copolymer) pero neutralizado con hidróxido sódico o hidróxido potásico;
- 5 - 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: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer);
- 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: Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer (y) squalane (y) polysorbate 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: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer).

Como copolímeros de AMPS® solubles en agua o dispersables en agua preferidos según la invención, se puede hacer
15 mención de copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo.

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

20 GELIFICANTE LIPÓFILO

Para los fines de la presente invención, el término "*gelificante lipófilo*" significa un compuesto que es capaz de gelificar la fase aceitosa de las composiciones según la invención.

El gelificante es lipófilo y así está presente en la fase aceitosa de la composición.

El gelificante es liposoluble o lipodispersable.

25 Como se desprende del texto a continuación, el gelificante lipófilo se elige ventajosamente de elastómeros de organopolisiloxano.

Elastómero de organopolisiloxano

El elastómero de organopolisiloxano que se puede usar como gelificante lipófilo tiene la ventaja de conferir buenas propiedades de aplicación a la composición según la invención. Proporciona un tacto muy suave y matificante después
30 de la aplicación, que es ventajoso en particular para la aplicación a la piel. También puede permitir el eficiente llenado de los huecos presentes en los materiales de queratina.

El término "*elastómero de organopolisiloxano*" o "*elastómero de silicona*" significa una organopolisiloxano deformable flexible con propiedades viscoelásticas y especialmente con la consistencia de una esponja o una esfera flexible. Su módulo de elasticidad es tal que este material resiste a la deformación y tiene una capacidad limitada para extenderse
35 y contraerse. Este material es capaz de recuperar su forma original después de estirarse.

Es más particularmente un elastómero de organopolisiloxano reticulado.

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

Preferentemente, el elastómero de organopolisiloxano se obtiene por reacción de adición de reticulación (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 (C) de un catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-295 886.

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

El compuesto (A) es la reactante base para la formación de organopolisiloxano elastomérico, y la reticulación tiene lugar por una reacción de adición del compuesto (A) con el compuesto (B) en presencia del catalizador (C).

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

- 5 El compuesto (A) puede tener cualquier estructura molecular, especialmente 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 de manera que sea fácilmente miscible con el compuesto (B).

- 10 Los grupos orgánicos unidos a los 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 o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, toliilo, xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos basados en hidrocarburo monovalente sustituido tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

- 15 Así, el compuesto (A) se puede elegir de metilhidrogenopolisiloxanos terminados en trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano/metilhidrogenosiloxano terminados en trimetilsiloxi y copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano/metilhidrogenosiloxano.

- 20 El compuesto (B) es ventajosamente un diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno inferior (por ejemplo, C₂-C₄); el grupo alqueno inferior se puede elegir de grupos vinilo, alilo y propenilo. Estos grupos alqueno inferior se pueden localizar en cualquier posición en 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, cadena lineal, cíclica o de red, pero se prefiere la estructura de cadena lineal. El compuesto (B) puede tener una viscosidad que varía del estado líquido al 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, los otros grupos orgánicos unidos a los 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 basados en hidrocarburo monovalente sustituido tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

- 30 Los organopolisiloxanos (B) se pueden elegir de metilvinilpolisiloxanos, copolímeros de metilvinilsiloxano-dimetilsiloxano, dimetilpolisiloxanos que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-difenilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales trimetilsiloxi, metil(3,3,3-trifluoropropil)polisiloxanos que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi y copolímeros de dimetilsiloxano-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi.

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

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

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

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

El catalizador (C) se añade preferentemente en una cantidad de desde 0,1 hasta 1000 partes en peso y mejor todavía desde 1 hasta 100 partes en peso, como platino metálico limpio, por 1000 partes en peso de la cantidad total de los compuestos (A) y (B).

- 50 El elastómero es ventajosamente un elastómero no emulsionante.

El término "no emulsionante" define elastómeros de organopolisiloxano que no contienen una cadena hidrófila y en particular que no contienen unidades de polioxialqueno (especialmente unidades de polioxietileno o polioxipropileno) o una unidad de poliglicerilo. Así, según una forma específica de la invención, la composición comprende un elastómero de organopolisiloxano que carece de unidades de polioxialqueno y de unidad de poliglicerilo.

En particular, el elastómero de silicona usado en la presente invención se elige de Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI) o Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI).

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

Los elastómeros no emulsionantes se describen especialmente en las patentes EP 242 219, EP 285 886 y EP 765 656 y en la solicitud de patente JP-A-61-194 009.

10 El elastómero de silicona se proporciona, en general, en forma de un gel, una pasta o un polvo, pero ventajosamente en forma de un gel en el que el elastómero de silicona se dispersa en un aceite de silicona lineal (dimeticona) o aceite de silicona cíclico (por ejemplo: ciclopentasiloxano), ventajosamente en un aceite de silicona lineal.

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

15 Según un modo particular, se hace uso de un gel de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona elegido de una lista no exhaustiva que comprende ciclopentadimetilsiloxano, dimeticonas, dimetilsiloxanos, metiltrimeticona, fenilmeticona, fenildimeticona, feniltrimeticona y ciclometicona, preferentemente un aceite de silicona lineal elegido de polidimetilsiloxanos (PDMS) o dimeticonas con una viscosidad a 25 °C que varía desde 1 hasta 500 cSt, opcionalmente modificado con grupos alifáticos opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol
20 y/o amina.

Se puede hacer mención especialmente de los compuestos que tienen los siguientes nombres INCI:

- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer, tal como USG-105® y USG-107A® de la empresa Shin-Etsu; DC9506® y DC9701® de la empresa Dow Corning;
- 25 - dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (y) dimethicone, tal como KSG-6® y KSG-16® de la empresa Shin-Etsu;
- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (y) cyclopentasiloxane, tal como KSG-15®;
- cyclopentasiloxane (y) dimethicone crosspolymer, tal como DC9040®, DC9045® y DC5930® de la empresa Dow Corning;
- dimethicone (y) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041® de la empresa Dow Corning.
- 30 - dimethicone (y) dimethicone crosspolymer, tal como Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la empresa Dow Corning (mezcla de polidimetilsiloxano reticulado con hexadieno/polidimetilsiloxano (2 cSt));
- C4-24 alkyl dimethicone/divinyl dimethicone crosspolyme, tal como NuLastic Silk MA® de la empresa Alzo.

Se puede hacer mención en particular, como ejemplos de elastómeros de silicona dispersados en un aceite de silicona lineal que se pueden usar ventajosamente según la invención, de las siguientes referencias:

- 35 - dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (y) dimethicone, tal como KSG-6® y KSG-16® de la empresa Shin-Etsu;
- dimethicone (y) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041®, Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la empresa Dow Corning.

40 Las partículas de elastómero de organopolisiloxano también se pueden usar en forma de polvo: se puede hacer mención especialmente de los polvos comercializados con los nombres Dow Corning 9505 Powder® y Dow Corning 9506 Powder® por la empresa Dow Corning, teniendo estos polvos el nombre INCI: dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer.

45 El polvo de organopolisiloxano también se puede recubrir con resina de silsesquioxano como se describe, por ejemplo, en la patente US 5 538 793. Dichos polvos elastoméricos se comercializan con los nombres KSP-100®, KSP-101®, KSP-102®, KSP-103®, KSP-104® y KSP-105® por la empresa Shin-Etsu, y tienen el nombre INCI: vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer.

Como ejemplos de polvos de organopolisiloxano recubiertos con resina de silsesquioxano que se pueden usar ventajosamente según la invención, se puede hacer mención especialmente de la referencia KSP-100® de la empresa Shin-Etsu.

Como gelificante lipófilo preferido de tipo elastómero de organopolisiloxano, se puede hacer mención especialmente de elastómeros de organopolisiloxano reticulados elegidos de Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI) y en particular Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI).

El elastómero de organopolisiloxano puede estar presente en una composición de la presente invención en un contenido que varía desde 0,1 % hasta 35 % en peso de sólidos, especialmente desde 1 % hasta 20 % y más particularmente desde 2 % hasta 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

SISTEMA DE GELIFICANTE HIDRÓFILO/GELIFICANTE LIPÓFILO

Como gelificantes hidrófilos poliméricos sintéticos preferidos, se puede hacer mención más particularmente de polímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, por ejemplo AMPS®, tal como el polímero de amonio 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato comercializado con el nombre comercial Hostacerin AMPS® por la empresa Clariant, y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y en particular copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo, por ejemplo el copolímero de AMPS®/acrilato de hidroxietilo tal como el usado en el producto comercial comercializado con el nombre Simulgel NS® por la empresa SEPPIC (nombre CTFA: Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer (y) squalane (y) polysorbate 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: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer).

Como gelificantes lipófilos preferidos, se puede hacer mención de elastómeros de organopolisiloxano elegidos preferentemente de Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI) y en particular Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI) y Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI).

Según un modo preferido, como gelificantes lipófilos preferidos, se puede hacer mención más particularmente de geles de elastómero de silicona dispersados en un aceite de silicona y/o polvos de elastómero de organopolisiloxano recubiertos con resina de silsesquioxano.

Así, según un modo particular, se hace uso de un gel de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona elegido de una lista no exhaustiva que comprende ciclopentadimetilsiloxano, dimeticonas, dimetilsiloxanos, metiltrimeticona, fenilmeticona, fenildimeticona, feniltrimeticona y ciclometicona, preferentemente un aceite de silicona lineal elegido de polidimetilsiloxanos (PDMS) o dimeticonas con una viscosidad a 25 °C que varía desde 1 hasta 500 cSt a 25 °C, especialmente las siguientes referencias:

- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (y) dimethicone, tal como KSG-6® y KSG-16® de la empresa Shin-Etsu;
- dimethicone (y) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041® de la empresa Dow Corning; y
- dimethicone (y) dimethicone crosspolymer, tal como Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la empresa Dow Corning.

Como ilustraciones no limitantes de sistemas de gelificante hidrófilo/gelificante lipófilo que son los más particularmente adecuados para su uso en la invención, se puede hacer mención especialmente del sistema de polímeros o copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/elastómero de organopolisiloxano.

Así, una composición según la invención puede comprender ventajosamente como sistema de gelificante hidrófilo/gelificante lipófilo un sistema de polímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/elastómero(s) de organopolisiloxano o copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilato de hidroxietilo/elastómero(s) de organopolisiloxano.

Preferentemente, una composición según la invención puede comprender como sistema de gelificante hidrófilo/gelificante lipófilo un sistema de copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de polvo de acrilato de hidroxietilo/elastómero de organopolisiloxano.

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 con agua de 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 1 hasta 5 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 aldehídos C₂-C₄.

La fase acuosa (agua y opcionalmente el disolvente miscible en agua) puede estar presente en la composición en un contenido que varía desde 5 % hasta 95 %, mejor todavía desde 30 % hasta 80 % en peso y preferentemente desde 40 % hasta 75 % en peso con respecto al peso total de dicha composición.

- 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, se debe entender que el término "*poliol*" 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 que son ventajosamente adecuados para formular una composición según la presente invención son los que especialmente contienen desde 2 hasta 32 átomos de carbono y preferentemente 3 a 16 átomos de carbono.

- 25 Ventajosamente, el poliol se puede elegir, por ejemplo, de etilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butilenglicol, isoprenoglicol, 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, polietilenglicoles y mezclas de los mismos.

Según un modo particular, la composición de la invención puede comprender al menos propilenglicol.

- 30 Según otro modo particular, la composición de la invención puede comprender al menos glicerol.

FASE ACEITOSA

A efectos de la invención, una fase aceitosa comprende al menos un aceite.

El término "aceite" significa cualquier sustancia grasa que está en forma líquida a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (760 mmHg).

- 35 Una fase aceitosa que es adecuada para preparar las composiciones, especialmente composiciones cosméticas, según la invención puede comprender aceites basados en hidrocarburo, aceites de silicona, fluoroaceites o no fluoroaceites, o mezclas de los mismos.

Los aceites pueden ser volátiles o no volátiles.

- 40 Pueden ser de origen animal, planta, mineral o sintético. Según una variante de la realización, se prefieren aceites de origen de silicona.

Para los fines de la presente invención, el término "aceite no volátil" significa un aceite con una presión de vapor inferior a 0,13 Pa.

Para los fines de la presente invención, el término "aceite de silicona" significa un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y especialmente al menos un grupo Si-O.

- 45 El término "fluoroaceite" significa un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

El término "aceite basado en hidrocarburo" significa un aceite que contiene principalmente átomos de hidrógeno y de carbono.

Los aceites pueden comprender opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, por ejemplo en forma de radicales hidroxilo o ácido.

- 5 A efectos de la invención, el término "aceite volátil" significa cualquier aceite que es capaz de evaporarse en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El aceite volátil es un compuesto cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene una presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, especialmente que tiene una presión de vapor que varía desde 0,13 Pa hasta 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), en particular que varía desde 1,3 Pa hasta 13.000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y más particularmente que varía desde 1,3 Pa hasta 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

Aceites volátiles

Los aceites volátiles pueden ser aceites basados en hidrocarburo o aceites de silicona.

- 15 Entre los aceites volátiles basados en hidrocarburo que contienen desde 8 hasta 16 átomos de carbono, se puede hacer mención especialmente de alcanos C8-C16 ramificados, por ejemplo isoalcanos C8-C16 (también conocidos como isoparafinas), isododecano, isodecano, isohexadecano y, por ejemplo, los aceites comercializados con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres C8-C16 ramificados, por ejemplo neopentanoato de isohexilo, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el aceite volátil basado en hidrocarburo se elige de aceites volátiles basados en hidrocarburo que contienen desde 8 hasta 16 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, en particular de isododecano, isodecano e isohexadecano, y es en particular isohexadecano.

- 20 También se puede hacer mención de alcanos lineales volátiles que comprenden desde 8 hasta 16 átomos de carbono, en particular desde 10 hasta 15 átomos de carbono, y más particularmente desde 11 hasta 13 átomos de carbono, por ejemplo n-dodecano (C12) y n-tetradecano (C14) comercializados por Sasol con las referencias respectivas Parafol 12-97® y Parafol 14-97®, y también mezclas de los mismos, la mezcla de undecano-tridecano, mezclas de n-undecano (C11) y de n-tridecano (C13) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la empresa Cognis, y mezclas de los mismos.

Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona volátiles lineales tales como hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, tetradecametilhexasiloxano, hexadecametilheptasiloxano y dodecametilpentasiloxano.

- 30 Los aceites de silicona volátiles cíclicos que se pueden mencionar incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano.

Aceites no volátiles

Los aceites no volátiles se pueden seleccionar, en particular, de aceites no volátiles basados en hidrocarburo, fluoroaceites y/o aceites de silicona.

Los aceites no volátiles basados en hidrocarburo que se pueden mencionar especialmente incluyen:

- 35 - aceites basados en hidrocarburo de origen animal,
- aceites basados en hidrocarburo de origen vegetal, éteres sintéticos que contiene desde 10 hasta 40 átomos de carbono, tales como dicaprilil éter,
- 40 - ésteres sintéticos, por ejemplo, los aceites de la fórmula R_1COOR_2 , en la que R1 representa un resto de ácido graso lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R2 representa una cadena basada en hidrocarburo, que está especialmente ramificada, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2 \geq 10$. Los ésteres se pueden elegir especialmente de ésteres de ácidos grasos de alcohol, por ejemplo octanoato cetosteárico, ésteres de alcohol isopropílico, tales como miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, palmitato de etilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de isopropilo, estearato de octilo, ésteres hidroxilados, por ejemplo lactato de isoestearilo, hidroxiestearato de octilo, ricinoleatos de alcohol o polialcohol, laurato de hexilo, ésteres de ácido neopentanoico, por ejemplo neopentanoato de isodecilo, neopentanoato de isotridecilo y ésteres de ácido isononanoico, por ejemplo isononanoato de isononilo e isononanoato de isotridecilo,
- 45 - ésteres de poliol y ésteres de pentaeritritol, por ejemplo tetrahidroxiestearato/tetraisoestearato de dipentaeritritol,
- 50 - alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, con una cadena basada en carbono ramificada y/o insaturada que contiene desde 12 hasta 26 átomos de carbono, por ejemplo 2-octildodecanol, alcohol isoestearílico y alcohol oleico,

- ácidos grasos C12-C22 superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y mezclas de los mismos,
- aceites no de fenilsilicona, por ejemplo caprilmeticona, y
- aceites de fenilsilicona, por ejemplo feniltrimeticonas, fenildimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos, dimeticonas o feniltrimeticona con una viscosidad inferior o igual a 100 cSt, y trimetil-penta-fenil-trisiloxano, y mezclas de los mismos; y también mezclas de estos diversos aceites.

Preferentemente, una composición según la invención comprende aceites de silicona volátiles y/o no volátiles. Dichos aceites de silicona se aprecian particularmente cuando el gelificante lipófilo es un elastómero de organopolisiloxano.

- 10 Una composición según la invención puede comprender desde 5 % hasta 95 % en peso, mejor todavía desde 5 % hasta 40 % en peso y preferentemente desde 7 % hasta 35 % en peso de aceite(s) con respecto al peso total de dicha composición.

Como se ha mencionado anteriormente, la fase aceitosa gelificada según la invención puede tener un esfuerzo umbral superior a 1,5 Pa y preferentemente superior a 10 Pa. Este valor de esfuerzo umbral refleja una textura de tipo gel de esta fase aceitosa.

15

ACEITES POLARES

Según una forma particular de la invención, cuando la composición comprende al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2), la fase aceitosa gelificada comprende al menos un aceite polar.

- 20 El término "aceite polar" significa cualquier aceite que tenga parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad de Hansen tal que $13 < \delta_d < 22$.

La definición de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad tridimensional de Hansen se describe en el artículo por 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;
- 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: $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

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

Los parámetros de solubilidad se calculan con el software HSPiP v4.1.

Más preferencialmente, el (los) aceite(s) polar(es) según la invención también se caracterizarán por $1 < \delta_a < 10$.

El (Los) aceite(s) polar(es) según la invención pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

- 35 Se pueden elegir de aceites basados en hidrocarburo y aceites de silicona, y mezclas de los mismos.

A) Aceite polares basados en hidrocarburo

Entre los aceites polares basados en hidrocarburo que se pueden usar en la fase aceitosa de las composiciones de la invención, se puede hacer mención de:

- ésteres de fitoestearilo, tales como oleato de fitoestearilo, isoestearato de fitoestearilo y glutamato de lauroílo/octildodecilo/fitoestearilo (Ajinomoto, Eldew PS203®),
- triglicéridos constituidos por ésteres de ácidos grasos de glicerol, en particular los ácidos grasos que pueden tener longitudes de cadena que varían desde C4 hasta C36, y en particular desde C18 hasta C36, siendo estos aceites posiblemente lineales o ramificados, y saturados o insaturados; estos aceites pueden ser en particular 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 albaricoque, aceite de ricino, aceite de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, 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,

40

45

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; aceite de karité; o 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 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, adipato de diisopropilo, heptanoatos, y en particular heptanoato de isoestearilo, octanoatos, 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, benzoato de alquilo, diheptanoato de polietilenglicol, 2-dietilhexanoato de propilenglicol y mezclas de los mismos, benzoatos de alcohol C12 a C15, laurato de hexilo, ésteres de ácido neopentanoico, por ejemplo neopentanoato de isodecilo, neopentanoato de isotridecilo, neopentanoato isoestearilo y neopentanoato de 2-octildodecilo, ésteres de ácido isononanoico, por ejemplo isononanoato de isononilo, isononanoato de isotridecilo e isononanoato de octilo, erucato de oleílo, lauroilsarcosinato de isopropilo, sebacato de diisopropilo, estearato de isocetilo, neopentanoato de isodecilo, behenato de isoestearilo y miristato de miristilo;
- poliésteres obtenidos por condensación de un dímero y/o trímero de ácido graso insaturado y de diol, tal como los descritos en la solicitud de patente FR 0 853 634, en particular tal como ácido dilinoleico y 1,4-butanodiol. Se puede hacer mención en particular a este respecto del polímero comercializado por Biosynthis con el nombre Viscoplast 14436H® (nombre INCI: Dilinoleic Acid/Butanediol Copolymer), o copolímeros de polioles y de dímeros de diácido, y ésteres de los mismos, tales como Hailuscent ISDA®,
- ésteres de poliol y ésteres de pentaeritritol, por ejemplo tetrahidroxiestearato/tetraisoestearato de dipentaeritritol,
- alcoholes grasos que contienen desde 12 hasta 26 átomos de carbono, por ejemplo octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol 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
- copolímeros de vinilpirrolidona tales como el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno Antaron V-216®, comercializados o fabricado por la empresa ISP,
- ésteres de ácidos grasos lineales con un número total de carbonos que varía desde 35 hasta 70, tal como tetrapelargonato de pentaeritritilo,
- ésteres hidroxilados tales como triisoestearato de poliglicerilo-2,
- ésteres aromáticos tales como trimelitato de tridecilo, benzoato de alcohol C₁₂-C₁₅, el éster 2-feniletílico de ácido benzoico y salicilato de butiloctilo,
- ésteres C₂₄-C₂₈ de alcoholes grasos ramificados o ácidos grasos tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0 955 039, y en particular citrato de triisoaraquidílico, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisoestearato de 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 los 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 patente US 2004-175 338, cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud como referencia,
- y mezclas de los mismos.

Según un modo particular, el aceite basado en hidrocarburo no volátil se puede elegir de agentes de protección de UV orgánicos lipófilos líquidos.

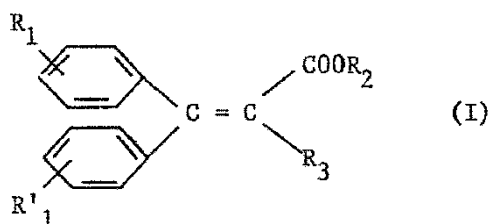
El término "agente de protección orgánico lipófilo líquido" significa cualquier molécula química orgánica que es capaz de absorber al menos radiación UV en el intervalo de longitud de onda entre 280 y 400 nm, estando dicha molécula en forma líquida a temperatura ambiente (20 - 25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg) y siendo capaz de ser miscible en una fase aceitosa.

Los agentes de protección UV orgánicos líquidos que se pueden usar según la invención se pueden elegir de

- compuestos de β,β -difenilacrilato lipófilos líquidos,
- compuestos de salicilato lipófilos líquidos,
- compuestos de cinamato lipófilos líquidos,
- y mezclas de los mismos.

5 i) Compuestos de β,β -difenilacrilato

Entre los agentes de protección de UV orgánicos lipófilos líquidos que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de los compuestos lipófilos líquidos de β,β -difenilacrilato de alquilo o de α -ciano- β,β -difenilacrilato de la fórmula (I) a continuación:



10 donde R_1 a R_3 pueden tener los siguientes significados:

- R_1 y R'_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi C_1 - C_8 de cadena lineal o cadena ramificada o un radical alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o cadena ramificada;
- estando R_1 y R'_1 en la posición para meta;
- R_2 representa un radical alquilo C_1 - C_{12} de cadena lineal o cadena ramificada;

15 - R_3 representa un átomo de hidrógeno o el radical CN.

Entre los radicales alcoxi C_1 - C_8 de cadena lineal o cadena ramificada, se puede hacer mención, por ejemplo, de radicales metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo y 2-etilhexilo.

20 Entre los radicales alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o cadena ramificada, se puede hacer mención más particularmente de radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo. Para los radicales alquilo C_1 - C_{12} , se puede hacer mención, a modo de ejemplo, además de los mencionados anteriormente, de radicales n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, decilo y laurilo.

Entre los compuestos de la fórmula general (I), son más particularmente preferidos los siguientes compuestos:

- 25 - α -ciano- β,β -difenilacrilato de 2-etilhexilo u octocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial UVINUL N539® por BASF;
- α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo tal como etocrileno, comercializado en particular con el nombre comercial UVINUL N35® por BASF;
- β,β -difenilacrilato de 2-etilhexilo;
- β,β -di(4'-metoxifenil)acrilato de etilo.

30 Entre los compuestos de la fórmula general (I), el compuesto 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo u octocrileno es incluso más particularmente preferido.

ii) Compuestos de salicilato

Entre los compuestos de salicilato lipófilo líquido que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de:

- Homosalato, comercializado con el nombre Eusolex HMS® por Rona/EM Industries,
- 35 - Salicilato de etilhexilo, comercializado con el nombre Neo Heliopan OS® por Symrise.

iii) Compuestos de cinamato

Entre los compuestos de cinamato lipófilo líquido que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de:

- Metoxicinamato de etilhexilo, comercializado en particular con el nombre comercial Parsol MCX® por DSM Nutritional Products,

5 - Metoxicinamato de isopropilo,

- Metoxicinamato de isoamilo, comercializado con el nombre comercial Neo Heliopan E 1000 por Symrise.

Entre los agentes de protección lipófilos líquidos según la invención, se hará uso más particularmente del compuesto metoxicinamato de etilhexilo.

Preferencialmente, el aceite polar basado en hidrocarburo será metoxicinamato de etilhexilo.

10 B) Aceite polares de silicona

Los aceites polares de silicona que se pueden usar en la fase aceitosa de las composiciones de la invención se pueden elegir de ciertos aceites no de fenilsilicona, aceites de fenilsilicona, y mezclas de los mismos.

El término "fenilsilicona" (también denominado aceite de fenilsilicona) se entiende que significa un organopolisiloxano sustituido con al menos un grupo fenilo.

15 a) Aceites no de fenilsilicona

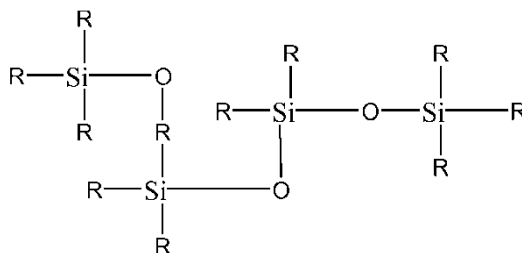
Entre los aceites no de fenilsilicona polares que se pueden usar en la fase aceitosa de las composiciones de la invención, se puede hacer mención de:

- aceites de silicona cíclicos volátiles que tienen una viscosidad a temperatura ambiente inferior a 8 cSt y que contienen en particular desde 4 hasta 7 átomos de silicona, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tales como hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano (ciclohexasiloxano);
- polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alifáticos, en particular grupos alquilo, o grupos alcoxi, que son laterales y/o en el extremo de la cadena de silicona; comprendiendo cada uno de estos grupos desde 6 hasta 24 átomos de carbono, por ejemplo caprilmeticona, tal como el producto comercial Dow Corning FZ-3196® de la empresa Dow Corning.

b) Aceites de fenilsilicona

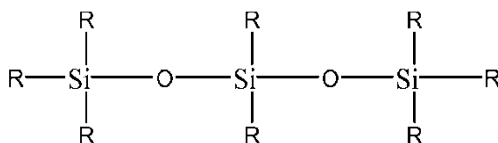
El aceite de fenilsilicona se puede elegir de feniltrimeticonas, fenildimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos, trimetilpentafeniltrisiloxano y 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos.

El aceite de silicona puede corresponder a la fórmula:



en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o un fenilo. Preferentemente, en esta fórmula, el aceite de silicona comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo al menos cuatro, al menos cinco o al menos seis.

Según otra realización, el aceite de silicona corresponde a la fórmula:

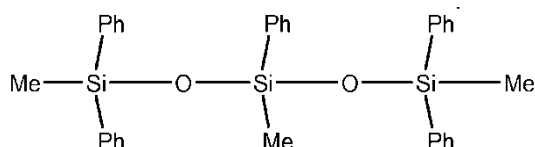


en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o a fenilo. Preferentemente, en esta fórmula, dicho organopolisiloxano comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo al menos cuatro o al menos cinco.

Se pueden usar mezclas de los fenilorganopolisiloxanos descritos anteriormente.

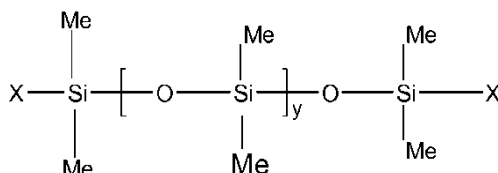
- 5 Se puede hacer mención, por ejemplo, de mezclas de organopolisiloxano trifenilado, tetrafenilado o penta fenilado.

Según otra realización, el aceite de silicona corresponde a la fórmula:



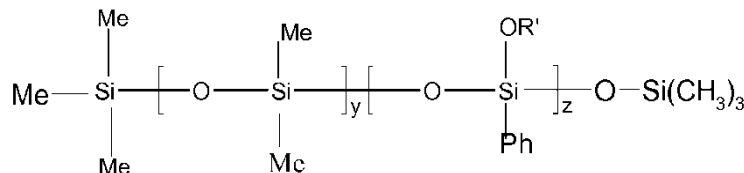
- 10 en la que Me representa metilo y Ph representa fenilo. Dicha fenilsilicona se fabrica especialmente por Dow Corning con la referencia Dow Corning 555 Cosmetic Fluid® (nombre INCI: trimethyl pentaphenyl trisiloxane). También se puede usar la referencia Dow Corning 554 Cosmetic Fluid®.

Según otra realización, el aceite de silicona corresponde a la fórmula:



en la que Me representa metilo, y es entre 1 y 1000 y X representa $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph})$.

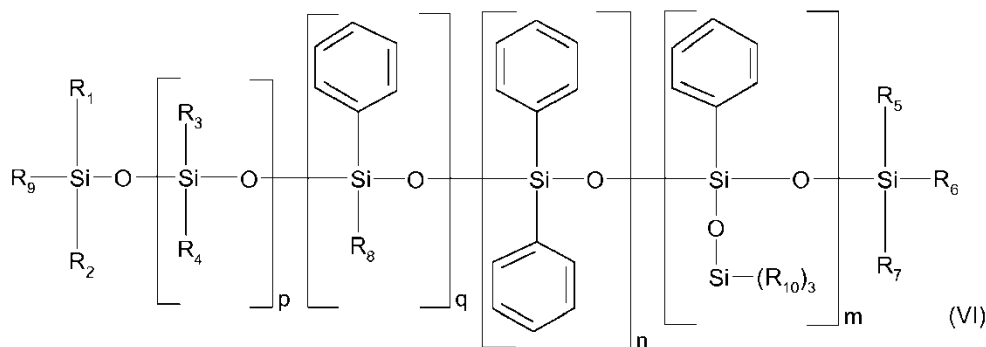
Según otra realización, el aceite de silicona corresponde a la fórmula:



15

en la que $-\text{OR}'$ representa $-\text{O}-\text{SiMe}_3$, y es entre 1 y 1000 y z es entre 1 y 1000.

El aceite de fenilsilicona se puede elegir de las fenilsiliconas de la siguiente fórmula (VI):

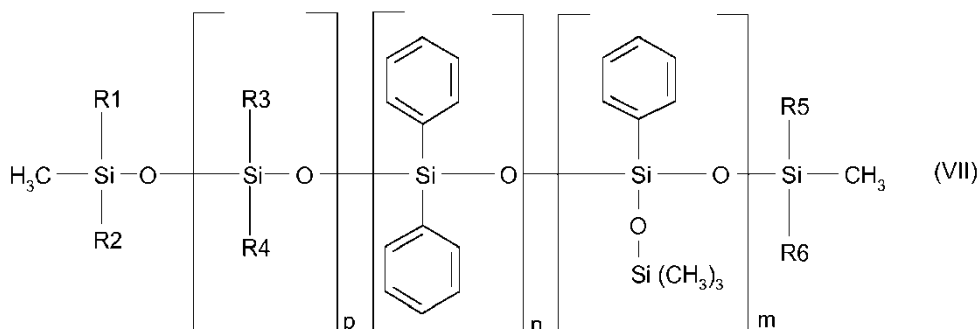


en la que:

- 20 - R_1 a R_{10} , independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C_1 - C_{30} saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
- m, n, p y q son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 900, con la condición de que la suma $m+n+q$ sea distinta de 0.

- 25 Preferentemente, la suma " $m+n+p+q$ " es entre 1 y 100. Preferentemente, la suma " $m+n+q$ " es entre 1 y 900 y mejor todavía entre 1 y 800. Preferentemente, q es igual a 0.

El aceite de fenilsilicona se puede elegir de las fenilsiliconas de la siguiente fórmula (VII):



en la que:

- 5
- R₁ a R₆, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
 - m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100.

Preferentemente, R₁ a R₆, independientemente entre sí, representan un radical basado en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturado, lineal o ramificado y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

- 10
- R₁ a R₆ pueden ser especialmente idénticos, y además, pueden ser un radical metilo.

Preferentemente, es posible tener m = 1 o 2 o 3, y/o n = 0 y/o p = 0 o 1, en la fórmula (VII).

Se puede hacer uso de un aceite de silicona fenilado de la fórmula (VI) que tiene una viscosidad a 25 °C de entre 5 y 1500 mm²/s (es decir, 5 a 1500 cSt) y preferentemente que tiene una viscosidad de entre 5 y 1000 mm²/s (es decir, 5 a 1000 cSt).

- 15
- Como aceites de fenilsilicona de la fórmula (VII) es especialmente posible usar feniltrimeticonas tales como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), el aceite Silbione 70663V30 de Rhone-Poulenc (28 cSt) o difenildimeticonas tales como los aceites Belsil, especialmente Belsil PDM1000® (1000 cSt), Belsil PDM 200® (200 cSt) y Belsil PDM 20 (20 cSt) de Wacker. Los valores entre paréntesis representan las viscosidades a 25 °C.

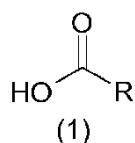
- 20
- Preferencialmente, el aceite polar se elegirá de metoxicinamato de etilhexilo, dodecametilciclohexasiloxano y caprilmeticona, y mezclas de los mismos.

El (Los) aceite(s) polar(es) están preferentemente presentes en la composición en concentraciones que varían desde 0,5 % hasta 60 % y más preferencialmente desde 2 % hasta 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

- 25
- El (Los) aceite(s) polar(es) están preferentemente presentes en la composición en concentraciones que varían desde 2 % hasta 95 % y más preferencialmente desde 5 % hasta 80 % en peso con respecto al peso total de la fase aceitosa.

ÁCIDO GRASO LÍQUIDO:

Los ácidos grasos líquidos según la invención corresponden a la fórmula (1) a continuación:



en la que R se elige de:

- 30
- a) un grupo alquilo C₁₄-C₂₂, preferentemente C₁₈, saturado, ramificado, o
 - b) un grupo alquilo que comprende al menos un doble enlace C₁₄-C₂₂, preferentemente C₁₈, lineal o ramificado.

Entre los compuestos de la fórmula (1) para los que R indica un alquilo C₁₄-C₂₂ ramificado saturado, se puede hacer mención en particular de ácido isoesteárico (C₁₈), tal como los productos comercializados con los nombres comerciales

- AEC Isostearic Acid® por la empresa A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.

- Isostearic Acid EX® por la empresa Kokyu Alcohol Kogyo Co., Ltd;
- Liponate ISA® por la empresa Lipo Chemicals, Inc.;
- Prisorine 3505® por la empresa Croda Europe, Ltd.

5 Entre los compuestos de la fórmula (1) para los que R representa un grupo alquilo C₁₄-C₂₂ lineal o ramificado que comprende al menos un doble enlace, se puede hacer mención en particular de:

- ácido oleico (C₁₈)
- ácido linoleico (C₁₈)
- ácido linolénico (C₁₈); y
- mezclas de los mismos.

10 Los ácidos grasos líquidos según la invención se eligen más particularmente de

- ácido isoesteárico (C₁₈)
- ácido oleico (C₁₈)
- ácido linoleico (C₁₈)
- ácido linolénico (C₁₈); y

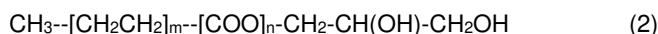
15 - mezclas de los mismos.

El ácido isoesteárico se usará más particularmente.

El (Los) ácido(s) graso(s) líquido(s) según la invención están presentes en las composiciones de la invención preferentemente en concentraciones que varían desde 0,1 % hasta 5 % en peso y más preferencialmente desde 0,2 % hasta 3 % en peso con respecto al peso total de la composición.

20 COMPUESTO DE GLICOL

Las composiciones de la invención pueden contener además al menos un compuesto de glicol correspondiente a la fórmula (2) a continuación:



en la que:

- 25
- m es entre 2 y 4
 - n es igual a 0 o 1.

Entre los compuestos preferenciales de la fórmula (2) que se pueden mencionar están:

- caprililglicol de la fórmula CH₃(CH₂)₄CH₂CH(OH)CH₂OH (m = 2 y n = 0) tal como los productos comerciales comercializados con los nombres comerciales

30 Botanistat CG® (Botanigenics, Inc.)

Dermosoft Octiol® (Dr. Straetmans)

Hydrolite-8 109169® (Symrise)

199602 Hydrolite CG® (Symrise)

Jeecide CAP® (Jeen International Corporation)

35 Lexgard O® (Inolex Inc.)

OriStar CPG® (Orient Stars LLC)

ParaPure (Paradigm Science, Inc;

- caprilato de glicerilo de la fórmula CH₃(CH₂)₆COOCH₂CH(OH)CH₂OH (m = 3, n = 1) tal como los productos comerciales comercializados con los nombres comerciales:

- AEC Glyceryl Caprylate (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.)
 Capmul 708G (Abitec Corporation)
 CremerCOOR GC 8 (Cremer Oleo)
 Dermosoft GMCY (Dr. Straetmans)
- 5 Dub 8G (Stearinerie Dubois Fils)
 Imwitor 308 (Cremer Oleo)
 Imwitor 988 (Cremer Oleo)
 Lexgard GMCY (Inolex Inc.)
 OriStar GCC (Orient Stars LLC)
- 10 Sunsoft 707 (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)
 Sunsoft 700 P-2 (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)
- caprato de glicerilo de la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 4$ y $n = 1$) tal como los productos comerciales comercializados con los nombres comerciales:
- AEC Glyceryl Caprate® (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.)
- 15 Capmul MCM C-10® (Abitec Corporation)
 Dermosoft GMC® (Dr. Straetmans)
 Lexgard GMC® (Inolex Inc.)
 Sunsoft 760® (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)
- y mezclas de los mismos.
- 20 También se puede hacer mención de mezclas de caprilato/caprato de glicerilo tales como los productos comerciales comercializados con los nombres comerciales:
- AEC Glyceryl Caprylate/Caprate® (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.) CremerCOOR GC810® (Cremer Oleo)
 Dub 810 G® (Stearinerie Dubois Fils)
- 25 Se hará uso más particularmente de caprililglicol, caprilato de glicerilo y mezclas de los mismos.
- El (Los) compuesto(s) de la fórmula (2) están presentes en las composiciones de la invención preferentemente en concentraciones que varían desde 0,1 % hasta 5 % en peso y más preferencialmente desde 0,2 % hasta 3 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- PIGMENTOS RECUBIERTOS HIDRÓFOBOS**
- 30 El término "*pigmentos*" significa partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, que son insolubles en un medio acuoso, y que pretenden colorear y/u opacificar la composición y/o película resultante. Estos pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y minerales y/u orgánicos.
- El término "pigmento recubierto hidrófobo" significa cualquier pigmento recubierto con al menos un compuesto lipófilo o hidrófobo.
- 35 El término "compuesto lipófilo" significa cualquier compuesto que es soluble o dispersable en una fase aceitosa.
- El término "compuesto hidrófobo" significa cualquier compuesto que es insoluble en agua.
- Según una realización particular, los pigmentos modificados hidrófobos usados según la invención se eligen de pigmentos minerales.
- 40 El término "*pigmento mineral*" significa cualquier pigmento que cumpla la definición en la enciclopedia Ullmann en el capítulo sobre Pigmentos inorgánicos. Entre los pigmentos minerales que son útiles en la presente invención, se puede hacer mención de óxido de circonio u óxido de cerio, y también óxido de cinc, óxido de hierro (negro, amarillo o rojo) u óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico, dióxido de titanio y polvos

metálicos, por ejemplo, polvo de aluminio o polvo de cobre. También se pueden usar los siguientes pigmentos minerales: Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ZrO_2 como una mezcla con TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , ZnS .

El tamaño particular de los pigmentos recubiertos es estrictamente superior a 100 nm.

- 5 Con el fin de la invención, el "tamaño" de una partícula significa su D50. El D50, o tamaño promedio en volumen, corresponde al tamaño de partículas definido tal que el 50 % en volumen de las partículas tenga un tamaño superior a D50.

El tamaño promedio en volumen se puede evaluar por difracción de la luz usando un analizador del tamaño de partículas láser Malvern MasterSizer, siendo dichas partículas a evaluar dispersadas en un medio líquido, por ejemplo, neopentanoato de octildodecilo.

- 10 Según una realización, el tamaño de las partículas de pigmento según la invención varía desde 100 nm hasta 25 μm , preferentemente desde 200 nm hasta 10 μm .

En el contexto de la presente invención, los pigmentos minerales modificados hidrófobos son más particularmente pigmentos modificados hidrófobos de óxido de hierro y/o dióxido de titanio.

También pueden ser nácares y/o partículas con reflejos metálicos.

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

- 20 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 tinte 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 tintes orgánicos.

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

- 25 Los nácares pueden tener más particularmente un color o reflejo amarillo, rosa, rojo, bronce, naranja, marrón, oro y/o cobrizo.

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

- 30 Para los fines de la presente invención, el término "*partículas con un reflejo metálico*" significa cualquier compuesto cuya naturaleza, tamaño, estructura y acabado superficial permiten que refleje la luz incidente, especialmente en un modo no iridiscente.

Las partículas con un reflejo 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;
 - partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral de monomaterial o multimaterial, al menos parcialmente recubierto con al menos una capa con un reflejo metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado de metal, y
 - mezclas de dichas partículas.
- 35

- 40 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, V, 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*" indican compuestos derivados de metales, especialmente óxidos, fluoruros, cloruros y sulfuros.

Recubrimiento del pigmento

- 45 La composición según la invención comprende ventajosamente al menos un pigmento recubierto con al menos un compuesto lipófilo o hidrófobo.

El recubrimiento también puede comprender al menos un compuesto no lipófilo adicional.

A efectos de la invención, el "*recubrimiento*" de un pigmento según la invención indica, en general, el tratamiento superficial total o parcial del pigmento con un agente superficial, absorbido, adsorbido o injertado sobre dicho pigmento.

Los pigmentos tratados superficialmente se pueden preparar según técnicas de tratamiento superficial de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica o mecánica que se conocen bien por los expertos en la técnica. También se pueden usar productos comerciales.

- 5 El agente superficial se puede absorber, adsorber o inyectar sobre los pigmentos por evaporación de disolvente, reacción química y creación de un enlace covalente.

Según una variante, el tratamiento superficial está constituido de un recubrimiento de los pigmentos.

El recubrimiento puede representar desde 0,1 % hasta 20 % en peso y en particular desde 0,5 % hasta 5 % en peso con respecto al peso total del pigmento recubierto.

- 10 El recubrimiento se puede realizar, por ejemplo, por adsorción de un agente superficial líquido sobre la superficie de las partículas sólidas por mezcla simple con agitación de las partículas y de dicho agente superficial, opcionalmente con calentamiento, antes de la incorporación de las partículas en los otros componentes de la composición de maquillaje o de cuidado.

- 15 El recubrimiento se puede realizar, por ejemplo, por reacción química de un agente superficial con la superficie de las partículas de pigmento sólido y creación de un enlace covalente entre el agente superficial y las partículas. Este método se describe especialmente en la patente US 4 578 266.

El tratamiento superficial químico puede consistir en diluir el agente superficial en un disolvente volátil, dispersar los pigmentos en esta mezcla y luego evaporar lentamente el disolvente volátil, de manera que el agente superficial se deposite en la superficie de los pigmentos.

Agente de tratamiento lipófilo o hidrófobo

- 20 Según una realización particular de la invención, los pigmentos se pueden recubrir según la invención con al menos un compuesto elegido de agentes superficiales de silicona; agentes superficiales de flúor; agentes superficiales fluorosilicona; jabones metálicos; N-acilaminoácidos o sales de los mismos; lecitina y derivados de los mismos; titanato de isopropiltriisoestearilo; sebacato de isoestearilo; ceras vegetales o animales naturales; ceras sintéticas polares; ésteres grasos; fosfolípidos; y mezclas de los mismos.

25 Agente superficial de silicona

Según una realización particular, los pigmentos pueden ser tratados en la superficie totalmente o parcialmente con un compuesto de naturaleza de silicona.

Los agentes superficiales de silicona se pueden elegir de organopolisiloxanos, derivados de silano, copolímeros de silicona-acrilato, resinas de silicona y mezclas de los mismos.

- 30 El término "*compuesto de organopolisiloxano*" significa un compuesto que tiene una estructura que comprende una alternancia de átomos de silicio y átomos de oxígeno y que comprende radicales orgánicos unidos a átomos de silicio.

i) Organopolisiloxano no elastomérico

Los organopolisiloxanos no elastoméricos que se pueden mencionar en particular incluyen polidimetilsiloxanos, polimetilhidrogenosiloxanos y polialcoxidimetilsiloxanos.

- 35 El grupo alcoxi se puede representar por el radical R-O- de forma que R representa radicales metilo, etilo, propilo, butil u octilo, 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo, radicales arilo tales como fenilo, toliilo o xililo, o radicales arilo sustituidos tales como feniletilo.

- 40 Un método para el tratamiento superficial de pigmentos con un polimetilhidrogenosiloxano consiste en dispersar los pigmentos en un disolvente orgánico y luego añadir el compuesto de silicona. Al calentar la mezcla, se crean enlaces covalentes entre el compuesto de silicona y la superficie del pigmento.

Según una realización preferida, el agente superficial de silicona puede ser un organopolisiloxano no elastomérico, especialmente elegido de polidimetilsiloxanos. Según una forma particular, se puede hacer uso de trietoxisililetil-polidimetilsiloxietil-dimeticona, tal como el producto comercial comercializado con el nombre KF9908® de Shin-Etsu.

ii) Alquilsilanos y alcoxisilanos

Los silanos que llevan funcionalidad alcoxi se describen especialmente por Witucki en "A silane primer, Chemistry and applications of alkoxy silanes, Journal of Coatings Technology, 65, 822, páginas 57-60, 1993".

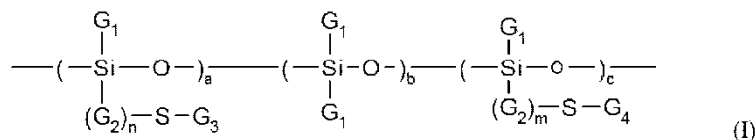
- 5 Se pueden usar alcoxisilanos tales como los alquiltriatoxisilanos y los alquiltrimetoxisilanos comercializados con las referencias Silquest A-137 (OSI Specialities) y Prosil 9202 (PCR) para el recubrimiento de los pigmentos.

El uso de alquilpolisiloxanos que lleva un grupo terminal reactivo tal como alcoxi, hidroxilo, halógeno, amino o imino se describe en la solicitud de patente JP H07-196946. También son adecuados para tratar los pigmentos.

iii) Polímeros de silicona-acrilato

- 10 Se pueden usar polímeros acrílicos injertados con silicona que tienen un esqueleto de silicona como se describe en las patentes US 5 725 882, US 5 209 924, US 4 972 037, US 4 981 903, US 4 981 902 y US 5 468 477 y en las patentes US 5 219 560 y EP 0 388 582.

Otros polímeros de silicona-acrilato pueden ser polímeros de silicona que comprenden en su estructura la unidad de la fórmula (I) a continuación:



- 15 en la que los radicales G_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ o alternativamente un radical fenilo; los radicales G_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquileo $\text{C}_1\text{--C}_{10}$; G_3 representa un residuo polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado; G_4 representa un residuo polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado; m y n son iguales a 0 o 1; a es un número entero que varía desde 0 hasta 50; b es un número entero que puede ser entre 10 y 350, c es un número entero que varía desde 0 hasta 50; con la condición de que uno de los parámetros a y c sea distinto de 0.

Preferentemente, la unidad de la fórmula (I) anterior tiene al menos una, e incluso más preferencialmente todas, de las siguientes características:

- los radicales G_1 indican un radical alquilo, preferentemente un radical metilo;
- 25 - n es distinto de cero, y los radicales G_2 representan un radical $\text{C}_1\text{--C}_3$ divalente, preferentemente un radical propileno;
- G_3 representa un radical polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico;
- 30 - G_4 representa un radical polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo (met)acrilato de alquilo ($\text{C}_1\text{--C}_{10}$), preferentemente tal como (met)acrilato de isobutilo o metilo.

Los ejemplos de polímeros de silicona correspondientes a la fórmula (I) son especialmente polidimetilsiloxanos (PDMS) en los que se injertan, por una unidad de cadena de conexión de tipo tiopropileno, unidades de polímero mixto del tipo ácido poli(met)acrílico y del tipo poli((met)acrilato de metilo).

- 35 Otros ejemplos de polímeros de silicona correspondientes a la fórmula (I) son especialmente los polidimetilsiloxanos (PDMS) en los que se injertan, por una unidad de cadena de conexión de tipo tiopropileno, unidades de polímero del tipo poli((met)acrilato de isobutilo).

iv) Resinas de silicona

El agente superficial de silicona se puede elegir de resinas de silicona.

El término "resina" significa una estructura tridimensional.

- 40 Las resinas de silicona pueden ser solubles o hinchables en aceites de silicona. Estas resinas son polímeros de poliorganosiloxano reticulados.

La nomenclatura de resinas de silicona se conoce con el nombre "MDTQ", siendo la resina descrita en función de las diversas unidades de monómero de siloxano que comprende, caracterizando cada una de la letras "MDTQ" un tipo de unidad.

La letra M representa la unidad monofuncional de la fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, estando el átomo de silicio conectado a solo un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

La letra D significa una unidad difuncional $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno.

- 5 La letra T representa una unidad trifuncional de la fórmula $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$.

En las unidades M, D y T definidas anteriormente, al menos uno de los grupos metilo se puede sustituir con un grupo R distinto de un grupo metilo, tal como un radical basado en hidrocarburo (especialmente alquilo) que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono o un grupo fenilo, o alternativamente un grupo hidroxilo.

- 10 Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional $\text{SiO}_{4/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de hidrógeno, que están ellos mismos unidos al resto del polímero.

Se pueden obtener diversas resinas con diferentes propiedades a partir de estas unidades diferentes, variando las propiedades de estos polímeros en función del tipo de monómeros (o unidades), del tipo y del número de radicales sustituidos, de la longitud de la cadena de polímero, del grado de ramificación y del tamaño de las cadenas laterales.

Los ejemplos de estas resinas de silicona que se pueden mencionar incluyen:

- 15 - siloxisilicatos, que pueden ser trimetilsiloxisilicato de la fórmula $[(\text{CH}_3)_3\text{XSiXO}]_x\text{X}(\text{SiO}_{4/2})_y$ (unidades MQ) en la que x e y son números enteros que varían desde 50 hasta 80;
- polisilsesquioxanos de la fórmula $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_x$ (unidades T) en la que x es mayor que 100 y al menos uno de los radicales metilo que la cual se puede sustituir con un grupo R como se ha definido anteriormente;
- 20 - polimetilsilsesquioxanos, que son polisilsesquioxanos en los que ninguno de los radicales metilo está sustituido con otro grupo. Dichos polimetilsilsesquioxanos se describen en el documento US 5 246 694.

Como ejemplos de resinas de polimetilsilsesquioxano comercialmente disponibles, se puede hacer mención de las comercializadas:

- 25 - por la empresa Wacker con la referencia Resin MK®, tal como Belsil PMS MK®: polímero que comprende unidades repetidas de $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unidades T), que también puede comprender hasta 1 % en peso de unidades de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unidades D) y que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 10.000;
- 30 - por la empresa Shin-Etsu con las referencias KR-220L®, que están compuestas de unidades T de la fórmula $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y contienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR-242A, que comprenden 98 % de unidades T y 2 % de unidades de dimetilo D y contienen grupos terminales Si-OH, o también con la referencia KR-251, que comprende 88 % de unidades T y 12 % de unidades de dimetilo D y contienen grupos terminales Si-OH.

Las resinas de siloxisilicato que se pueden mencionar incluyen resinas de trimetilsiloxisilicato (TMS), opcionalmente en forma de polvos. Dichas resinas se comercializan con las referencias SR1000®, E 1170-002® o SS 4230® por la empresa General Electric o con las referencias TMS 803®, Wacker 803® y 804® por la empresa Wacker Silicone Corporation.

- 35 También se puede hacer mención de las resinas de trimetilsiloxisilicato comercializadas en un disolvente tal como ciclometicona, comercializada con el nombre KF-7312J® por la empresa Shin-Etsu o DC 749® y DC 593® por la empresa Dow Corning.

Como ejemplos de referencias comerciales de pigmentos tratados con un compuesto de silicona se puede hacer mención de:

- 40 - óxido de hierro rojo/dimeticona comercializado con la referencia SA-C 338075-10® por la empresa Miyoshi Kasei; y

Agente superficial de flúor

Los pigmentos pueden ser tratados en la superficie totalmente o parcialmente con un compuesto de naturaleza flúor.

- 45 Los agentes superficiales de flúor se pueden elegir de fosfatos de perfluoroalquilo, perfluoropoliéteres, politetrafluoropoliétilenos (PTFE), perfluoroalcanos, perfluoroalquilsilazanos, poli(óxido de hexafluoropropilenos) y poliorganosiloxanos que comprenden grupos perfluoroalquil perfluoropoliéter.

El término "radical perfluoroalquilo" significa un radical alquilo en el que todos los átomos de hidrógeno se han sustituido con átomos de flúor.

Los perfluoropoliéteres se describen en particular en la solicitud de patente EP 0 486 135, y se comercializan con el nombre comercial Fomblin® por la empresa Montefluos.

Los perfluoroalquifosfatos se describen en particular en la solicitud de patente JP H05-86984. Se pueden usar los fosfatos de perfluoroalquildietanolamina comercializados por Asahi Glass con la referencia AsahiGuard AG530®.

- 5 Entre los perfluoroalcanos lineales que se pueden mencionar están los perfluorocicloalcanos, perfluoro(alquilocicloalcanos), perfluoropolicicloalcanos, perfluorohidrocarburos aromáticos (perfluoroarenos) y compuestos orgánicos de flúor basados en hidrocarburo que comprenden al menos un heteroátomo.

Entre los perfluoroalcanos, se puede hacer mención de la serie de los alcanos lineales tales como perfluorooctano, perfluorononano o perfluorodecano.

- 10 Entre los perfluorocicloalcanos y perfluoro(alquilocicloalcanos), se puede hacer mención de la perfluorodecalina comercializada con el nombre Flutec PP5 GMP® por la empresa Rhodia, perfluoro(metildecilina) y perfluoro(alquil C₃-C₅-ciclohexanos) tales como perfluoro(butilociclohexano).

Entre los perfluoropolicicloalcanos, se puede hacer mención de derivados de biciclo[3.3.1]nonano tales como perfluorotrimetilbiciclo[3.3.1]nonano, derivados de adamantano tales como perfluorodimetiladamantano y derivados de perfluorofenantreno hidrogenado tales como tetracosafuorotetradecahidrofenantreno.

- 15 Entre los perfluoroarenos, se puede hacer mención de derivados de perfluoronaftaleno, por ejemplo perfluoronaftaleno y perfluorometil-1-naftaleno.

Como ejemplos de referencias comerciales de pigmentos tratados con un compuesto de flúor, se puede hacer mención de:

- 20 - óxido de hierro amarillo/perfluoroalquifosfato comercializado con la referencia PF 5 Yellow 601® por la empresa Daito Kasei;
- óxido de hierro rojo/perfluoroalquifosfato comercializado con la referencia PF 5 Red R 516L® por la empresa Daito Kasei;
- 25 - óxido de hierro negro/perfluoroalquifosfato comercializado con la referencia PF 5 Black BL100® por la empresa Daito Kasei;
- dióxido de titanio/perfluoroalquifosfato comercializado con la referencia PF 5 TiO₂ CR 50® por la empresa Daito Kasei;
- óxido de hierro amarillo/perfluoropolimetil isopropil éter comercializado con la referencia Iron oxide yellow BF-25-3® por la empresa Toshiki;
- 30 - DC Red 7/perfluoropolimetil isopropil éter comercializado con la referencia D&C Red 7 FHC® por la empresa Cardre Inc.; y
- DC Red 6/PTFE comercializado con la referencia T 9506® por la empresa Warner-Jenkinson.

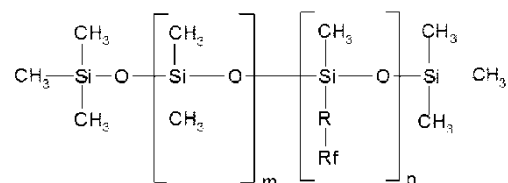
Agente superficial de fluorosilicona

- 35 Los pigmentos pueden ser tratados en la superficie totalmente o parcialmente con un compuesto de naturaleza de fluorosilicona.

El compuesto de fluorosilicona se puede elegir de perfluoroalquildimeticonas, perfluoroalquilsilanos y perfluoroalquiltrialcoxisilanos.

Los perfluoroalquilsilanos que se pueden mencionar incluyen los productos LP-IT® y LP-4T® comercializados por Shin-Etsu Silicone.

- 40 Las dimeticonas de perfluoroalquilo se pueden representar por la siguiente fórmula:



en la que:

- R representa un grupo alquilo divalente lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo divalente;
 - Rf representa un radical perfluoroalquilo que contiene 1 a 9 átomos de carbono y preferentemente 1 a 4 átomos de carbono;
- 5 - m se elige entre 0 y 150 y preferentemente desde 20 hasta 100; y
- n se elige entre 1 y 300 y preferentemente desde 1 hasta 100.

Como ejemplos de referencias comerciales de pigmentos tratados con un compuesto de fluorosilicona, se puede hacer mención de dióxido de titanio/fluorosilicona comercializado con la referencia Fluorosil Titanium dioxide 100TA® por la empresa Advanced Dermaceuticals International Inc.

10 Otros agentes superficiales lipófilos

El agente de tratamiento hidrófobo también se puede elegir de:

- i) jabones metálicos tales como dimiristato de aluminio y la sal de aluminio de glutamato de sebo hidrogenado;

Los jabones metálicos que se pueden mencionar especialmente incluyen jabones metálicos de ácidos grasos que contiene desde 12 hasta 22 átomos de carbono y en particular los que contienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono.

El metal del jabón metálico puede ser especialmente cinc o magnesio.

Los jabones metálicos que se pueden usar incluyen laurato de cinc, estearato de magnesio, miristato de magnesio y estearato de cinc, y mezclas de los mismos;

- ii) ácidos grasos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido esteárico y ácido palmítico;

- iii) N-acilaminoácidos o sales de los mismos, que pueden comprender un grupo acilo que contiene desde 8 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo un grupo 2-etilhexanoílo, caproílo, lauroílo, miristoílo, palmitoílo, estearoílo o cocoílo.

El aminoácido puede ser, por ejemplo, lisina, ácido glutámico o alanina.

Las sales de estos compuestos pueden ser las sales de aluminio, magnesio, calcio, circonio, cinc, sodio o de potasio.

Así, según una realización particularmente preferida, un derivado de N-acilaminoácido puede ser especialmente un derivado de ácido glutámico y/o una sal del mismo, y más particularmente un estearoilglutamato, por ejemplo estearoilglutamato de aluminio. Es, por ejemplo, el tratamiento superficial de NAI comercializado por Miyoshi;

- iv) lecitina y derivados de la misma, tales como lecitina hidrogenada, por ejemplo el tratamiento superficial HLC comercializado por LCW;

- v) titanato de isopropiltriisostearilo (nombre INCI: Isopropyl Titanium Triisostearate).

Como ejemplos de pigmentos tratados con triisostearato de isopropiltitanio (ITT), se puede hacer mención de los comercializados con las referencias comerciales BTD-401® (dióxido de titanio CI177891 y triisostearato de isopropiltitanio), BBO-12® (óxido de hierro CI77499 y triisostearato de isopropiltitanio), BYO-12® (óxido de hierro CI77492 y triisostearato de isopropiltitanio) y BRO-12® (óxido de hierro CI77491 y triisostearato de isopropiltitanio) por la empresa Kobo;

- vi) sebacato de isoestearilo;

- vii) ceras vegetales o animales naturales o ceras sintéticas polares;

- viii) ésteres grasos, en particular ésteres de jojoba;

- ix) fosfolípidos; y

- x) mezclas de los mismos.

Las ceras mencionadas en los compuestos mencionados previamente pueden ser las usadas, en general, en cosméticos, como se define a continuación.

Pueden ser especialmente ceras de hidrocarburo, de silicona y/o fluoroceras, opcionalmente que comprenden funciones éster o hidroxilo. También puede ser de origen natural o sintético.

El término "*cera polar*" significa una cera que contiene compuestos químicos que comprenden al menos un grupo polar. Los grupos polares se conocen bien por los expertos en la técnica; pueden ser, por ejemplo, grupos alcohol, éster o ácido carboxílico. Las ceras de polietileno, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ozoquerita y ceras de Fischer-Tropsch no están incluidas entre las ceras polares.

- 5 En particular, las ceras polares tienen un parámetro de solubilidad medio de Hansen δ_a a 25 °C de forma que $\delta_a > 0$ (J/cm³)^{1/2} y mejor todavía $\delta_a > 1$ (J/cm³)^{1/2}:

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$$

en la que δ_p y δ_h son, respectivamente, las contribuciones polares y las contribuciones de tipo interacción específicos para los parámetros de solubilidad de Hansen.

- 10 La definición de disolventes en el espacio de solubilidad tridimensional según Hansen se describe en el artículo por C. M. Hansen: "The three-dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967):

- δ_h caracteriza las fuerzas de interacción específicas (tales como enlace de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.);
- 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.

15

Los parámetros de solubilidad se calculan con el software HSPiP v4.1.

Los parámetros δ_p y δ_h se expresan en (J/CM³)^{1/2}.

Una cera polar se forma especialmente a partir de moléculas que comprenden, además de átomos de carbono e hidrógeno en su estructura química, heteroátomos (tales como O, N y P).

- 20 Las ilustraciones no limitantes de estas ceras polares que se pueden mencionar especialmente incluyen ceras polares naturales, tales como cera de abeja, cera de lanolina, cera de naranja, cera de limón y ceras de insecto chino, cera de salvado de arroz, cera de carnaúba, cera candelilla, cera de uricuri, cera de fibra de corcho, cera de caña de azúcar, cera de Japón, cera de zumaque y cera montana.

- 25 Según una realización particular, los pigmentos se pueden recubrir con al menos un compuesto elegido de N-acilaminoácidos o sales de los mismos, triisostearylitanato de isopropilo; agentes superficiales de silicona; ceras vegetales o animales naturales; lecitina hidrogenada, ésteres grasos; y mezclas de los mismos.

Según una realización más particularmente preferida, los pigmentos se pueden recubrir con un N-acilaminoácido y/o una sal del mismo, en particular con un derivado de ácido glutámico y/o una sal del mismo, especialmente un glutamato de estearoil, por ejemplo estearoilglutamato de aluminio.

- 30 Según una realización más particularmente preferida, se hará uso de pigmentos recubiertos hidrófobos elegidos de dióxidos de titanio y óxido de hierro recubiertos con estearoilglutamato de aluminio, comercializados, por ejemplo, con la referencia NAI® por Miyoshi Kasei.

- 35 Según una realización más particularmente preferida, se hará uso de pigmentos recubiertos hidrófobos elegidos de dióxidos de titanio y dióxidos de hierro recubiertos con triisostearylitanato de isopropiltitanio (ITT); se puede hacer mención de los comercializados con las referencias comerciales BTD-401® (dióxido de titanio CI177891 y triisostearylitanato de isopropiltitanio), BBO-I2® (óxido de hierro CI77499 y triisostearylitanato de isopropiltitanio), BYO-I2® (óxido de hierro CI77492 y triisostearylitanato de isopropiltitanio) y BRO-I2® (óxido de hierro CI77491 y triisostearylitanato de isopropiltitanio) por la empresa Kobo.

- 40 Los pigmentos recubiertos con al menos un compuesto hidrófobo están presentes en una composición de la invención en una proporción preferentemente de al menos 5 % en peso, más preferencialmente que varía desde 5 % hasta 25 % en peso e incluso más preferencialmente que varía desde 8 % hasta 15 %, con respecto al peso total de la composición.

TINTES ADICIONALES

- 45 Una composición según la invención también puede comprender al menos un tinte adicional, preferentemente en una proporción de al menos 0,01 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Por motivos obvios, esta cantidad es responsable de variar significativamente con respecto a la intensidad del efecto de color deseado y de la intensidad de color proporcionada por los tintes en consideración, y su ajuste entra claramente dentro de los conocimientos de los expertos en la técnica.

Una composición según la invención puede comprender desde 0,01 % hasta 25 % en peso, especialmente desde 0,1 % hasta 25 % en peso, en particular desde 1 % hasta 20 % en peso y preferentemente desde 5 % hasta 15 % en peso de tintes con respecto al peso total de dicha composición.

5 Como se especificó anteriormente, los colorantes que son adecuados para su uso en la invención pueden ser solubles en agua, pero también pueden ser liposolubles.

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

10 Como colorantes solubles en agua que son adecuados para su uso en la invención, se puede hacer mención en particular de colorantes sintéticos o naturales solubles en agua, 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 raíz de remolacha y caramelo.

15 A efectos de la invención, el término "*tinte liposoluble*" significa cualquier compuesto natural o sintético, generalmente orgánico, que es soluble en una fase aceitosa o en disolventes que son miscibles con una sustancia grasa, y que es capaz de conferir color.

20 Como tintes liposolubles que son adecuados para su uso en la invención, se puede hacer mención en particular de tintes liposolubles sintéticos o naturales, por ejemplo DC Red 17, DC Red 21, DC Red 27, DC Green 6, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Naranja 5, rojo de Sudán, carotenos (β -caroteno, licopeno), xantófilas (capsantina, capsorubina, luteína), aceite de palma, marrón de Sudán, amarillo de quinolina, achiote y curcumina.

Pueden ser en particular pigmentos recubiertos no hidrófobos, nácares recubiertos no hidrófobos y/o partículas recubiertas no hidrófobas con reflejos metálicos.

25 El término "*pigmento recubierto no hidrófobo*" significa cualquier pigmento que no esté recubierto con al menos un compuesto lipófilo o hidrófobo.

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

30 Como pigmentos minerales recubiertos no hidrófobos 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.

35 También pueden ser pigmentos que tienen una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo microesfera de sílice que contiene 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 por microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

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

40 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 la superficie de la cual se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de tintes orgánicos.

45 Los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar incluyen mica natural cubierta 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® (basado 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.

50 Los nácares pueden tener más particularmente un color o reflejo amarillo, rosa, rojo, bronce, naranja, marrón, oro y/o cobrizo.

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

- 5 Las ilustraciones de estas partículas adicionales con reflejos metálicos 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, en particular las descritas en los documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 y JP-A-05017710.

CARGAS

Ventajosamente, una composición según la invención también puede comprender una o más cargas convencionalmente usadas en las composiciones de cuidado y/o maquillaje.

- 10 Estas cargas son partículas sólidas incoloras o blancas en cualquier forma, que están en una forma que es insoluble y dispersada en el medio de la composición.

Estas cargas, de naturaleza mineral u orgánica, natural o sintética, dan a la composición que las contiene blandura y dan al resultado de maquillaje un efecto mate y uniformidad. Además, estas cargas hacen posible ventajosamente combatir diversos factores de ataque tales como sebo o sudor.

- 15 Como ilustraciones de estas cargas, se puede hacer mención de talco, mica, sílice, caolín, polvo de poli-p-alanina y polvo de polietileno, polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon®), lauroil-lisina, almidón, nitrato de boro, microesferas huecas de polímero tales como las de poli(cloruro de vinilideno)/acrilonitrilo, por ejemplo Expancel® (Nobel Industrie), microesferas de copolímeros de ácido acrílico, microperlas de resinas de silicona (por ejemplo, Tospearls® de Toshiba), partículas de elastómeros de poliorganosiloxano, carbonato cálcico precipitado, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, sulfato de bario, óxidos de aluminio, polvos de poliuretano, cargas compuestas, microesferas huecas de sílice y microcápsulas de vidrio o cerámicas. También se puede hacer uso de partículas que están en forma de porciones huecas de esferas, como se describe en las solicitudes de patente JP-2003 128 788 y JP-2000 191 789.
- 20

Partículas de polímero (met)acrílico

- 25 Según una forma particular de la invención, las composiciones según la invención pueden contener partículas de polímero (met)acrílico.

Las partículas de polímero (met)acrílico son especialmente partículas de poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol), poli(metacrilato de alilo/dimetacrilato de etilenglicol), copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo;

- 30 Los polvos de polímero (met)acrílico que se pueden mencionar incluyen:

- los polvos de poli(metacrilato de metilo) comercializados con el nombre Covabead LH85® por la empresa Wackherr;
- los polvos de poli(metacrilato de metilo)/dimetacrilato de etilenglicol comercializados con el nombre Dow Corning 5640 Microsponge Skin Oil Adsorber® por la empresa Dow Corning y el nombre Ganzpearl GMP-0820® por la
- 35 empresa Ganz Chemical;
- los polvos de poli(metacrilato de alilo)/dimetacrilato de etilenglicol comercializados con los nombres Polypore L200® y Polypore E200® por la empresa Amcol Health and Beauty Solutions Inc.;
- polvos de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo (nombre INCI: Lauryl methacrylate/glicol dimethacrylate crosspolymer comercializados con el nombre Polytrap 6603 Adsorber® por la
- 40 empresa Amcol Health & Beauty Solutions.

Preferentemente, las partículas de polímero (met)acrílico tienen un tamaño medio numérico que varía desde 50 nm hasta 350 micrómetros, mejor todavía desde 100 nm hasta 100 micrómetros e incluso más preferencialmente desde 0,5 hasta 100 micrómetros.

- 45 Las partículas de polímero (met)acrílico están presentes en la composición según la invención en un contenido que varía desde 0,01 % hasta 30 % en peso, preferentemente que varía desde 0,05 % hasta 20 % en peso y lo más preferencialmente que varía desde 0,2 % hasta 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En particular, dichas cargas pueden estar presentes en una composición según la invención en un contenido que varía desde 0,01 % hasta 25 % en peso, especialmente desde 0,1 % hasta 20 % en peso, en particular desde 1 % hasta 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

AGENTE ACTIVO

Una composición según la invención puede comprender al menos una hidratante (también conocida como un humectante), en particular para una aplicación de cuidado.

Preferentemente, la hidratante es glicerol.

- 5 La(s) hidratante(s) pueden 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.

Como otros agentes activos que se pueden usar en la composición de la invención, ejemplos que se pueden mencionar incluyen vitaminas y protectores solares distintos de agentes de protección de UV orgánicos lipófilos líquidos, y mezclas de los mismos.

10

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

POLÍMEROS HIDRÓFOBOS FORMADORES DE PELÍCULA

Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones según la invención comprenden al menos un polímero hidrófobo formador de película.

- 15 Este tipo de polímero es particularmente ventajoso en tanto que hace posible aumentar significativamente la persistencia del efecto mate con el tiempo. Como se indica previamente, el rendimiento de estos polímeros aumenta ventajosamente por medio de su uso en una composición según la invención.

- 20 A efectos de la invención, el término "polímero" significa un compuesto correspondiente a la repetición de una o más unidades (resultando estas unidades de compuestos conocidos como monómeros). Esta o estas unidad(es) se repiten al menos dos veces y preferentemente al menos tres veces.

Para los fines de la presente invención, el término "polímero hidrófobo formador de película" está previsto para indicar un polímero formador de película que no tiene afinidad por el agua y, a este respecto, no se presta a sí mismo a una formulación en forma de un soluto en un medio acuoso. En particular, el término "polímero hidrófobo" significa un polímero que tiene una solubilidad en agua a 25 °C inferior a 1 % en peso.

- 25 El término "polímero formador de película" significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, una película macroscópicamente continua sobre un soporte, especialmente sobre materiales de queratina, y preferentemente una película cohesiva, y mejor todavía una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que dicha película puede ser aislable y manipulable en aislamiento, por ejemplo cuando dicha película se prepara vertiendo sobre una superficie no pegajosa, por ejemplo una superficie recubierta de teflón o recubierta de silicona.

30

En particular, el polímero hidrófobo formador de película es un polímero elegido del grupo que comprende:

- polímeros formadores de película que son solubles en un medio de disolvente orgánico, en particular polímeros liposolubles; esto significa que el polímero es soluble o miscible en el medio orgánico y forma una fase homogénea única cuando se incorpora en el medio;

- 35 - polímeros formadores de película que son dispersables en un medio de disolvente orgánico, que significa que el polímero forma una fase insoluble en el medio orgánico, siguiendo siendo el polímero estable y/o compatible una vez se incorpora en este medio. En particular, dichos polímeros pueden estar en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, preferentemente dispersiones en aceites de silicona o aceites basados en hidrocarburo; en una realización, las dispersiones no acuosas de polímero comprenden partículas de polímero estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador; estas dispersiones no acuosas se denominan frecuentemente NAD;

40

- polímeros formadores de película en forma de dispersiones acuosas de partículas de polímero, que significa que el polímero forma una fase insoluble en agua, siguiendo siendo el polímero estable y/o compatible una vez incorporado en el agua, siendo las partículas de polímero posiblemente estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador. Estas partículas de polímero se conocen frecuentemente como *látex*.

45

Los polímeros hidrófobos formadores de película que se pueden mencionar especialmente incluyen homopolímeros y copolímeros de un compuesto que lleva una unidad etilénica, polímeros y copolímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliureas, polímeros basados en celulosa tales como nitrocelulosa, polímeros de silicona tales como resinas de silicona, poliamidas de silicona, polímeros que llevan un esqueleto orgánico no de silicona injertado con monómeros que contienen un polisiloxano, polímeros y copolímeros de poliamida, y poliisoprenos.

50

Una composición según la invención puede comprender desde 0,1 % hasta 30 % en peso, preferentemente desde 0,2 % hasta 20 % en peso e incluso más preferencialmente desde 0,5 % hasta 15 % en peso de polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película con respecto al peso total de la composición.

- 5 En particular, dicho(s) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película están presentes totalmente o parcialmente, y preferentemente únicamente, en la fase aceitosa gelificada.

Como polímeros hidrófobos formadores de película que son lo más particularmente adecuados para su uso en la invención, se puede hacer mención especialmente de polímeros etilénicos de bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

I. Resinas de silicona

- 10 Según una variante de la realización, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos una resina de silicona.

Más en general, se entiende que el término "resina" significa un compuesto, cuya estructura es tridimensional. Las "resinas de silicona" también se denominan "resinas de siloxano". Así, dentro del significado de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

- 15 La nomenclatura de las resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) se conoce con el nombre "MDTQ", siendo la resina descrita en función de las diversas unidades de monómero siloxano que comprende, caracterizando cada una de las letras "MDTQ" un tipo de unidad.

La letra "M" representa la unidad monofuncional de la fórmula $R_1R_2R_3SiO_{1/2}$, estando el átomo de silicio conectado a solo un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

- 20 La letra "D" significa una unidad difuncional $R_1R_2SiO_{2/2}$ en la que el átomo de silicio está conectado a dos átomos de oxígeno.

La letra "T" representa una unidad trifuncional de la fórmula $R_1SiO_{3/2}$.

- 25 Dichas resinas se describen, por ejemplo, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley and Sons, New York, (1989), pp. 265-270, y los documentos de patente US 2 676 182, US 3 627 851, US 3 772 247, US 5 248 739 o incluso los documentos de patente US 5 082 706, US 5 319 040, US 5 302 685 y US 4 935 484.

En las unidades M, D y T definidas previamente, R, concretamente R_1 y R_2 , representa un radical basado en hidrocarburo (en particular alquilo) que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o incluso un grupo hidroxilo.

- 30 Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional $SiO_{4/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de hidrógeno, que ellos mismos se unen al resto del polímero.

Se pueden obtener diversas resinas de silicona con diferentes propiedades a partir de estas diferentes unidades, variando las propiedades de estos polímeros en función del tipo de monómero (o unidad), la naturaleza y el número de radical R, la longitud de la cadena de polímero, el grado de ramificación y el tamaño de las cadenas laterales.

- 35 Como resinas de silicona que se pueden usar en las composiciones según la invención, se puede hacer uso, por ejemplo, de resinas de silicona de tipo MQ, de tipo T o de tipo MQT.

Resinas MQ

- 40 Como ejemplos de resinas de silicona de tipo MQ, se puede hacer mención de los alquilsiloxisilicatos de la fórmula $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unidades MQ) en la que x e y son números enteros que varían desde 50 hasta 80, y tal que el grupo R_1 represente un radical como se define previamente, y preferentemente es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo hidroxilo, preferentemente un grupo metilo.

Como ejemplos de resinas sólidas de silicona de tipo MQ de tipo trimetilsiloxisilicato, se puede hacer mención de las comercializadas con la referencia SR1000® por la empresa General Electric, con la referencia TMS 803® por la empresa Wacker, o con el nombre KF-7312J® por la empresa Shin-Etsu o DC749® o DC593® por la empresa Dow Corning.

- 45 Como resinas de silicona que comprenden unidades de siloxisilicato MQ, también se puede hacer mención de resinas de fenilalquilsiloxisilicato, tales como fenilpropildimetilsiloxisilicato (Silshine 151® comercializada por la empresa General Electric). La preparación de dichas resinas se describe especialmente en la patente US 5 817 302.

Resinas T

Los ejemplos de resinas de silicona de tipo T que se pueden mencionar incluyen los polisilsesquioxanos de la fórmula $(\text{RSiO}_{3/2})_x$ (unidades T) en la que x es mayor que 100 y tal que el grupo R sea un grupo alquilo que contenga desde 1 hasta 10 átomos de carbono, comprendiendo dichos polisilsesquioxanos también posiblemente grupos terminales Si-OH.

Las resinas de polimetilsilsesquioxano que se pueden usar preferentemente son aquellas en las que R representa un grupo metilo, por ejemplo las comercializadas:

- por la empresa Wacker con la referencia resina MK®, tal como Belsil PMS MK®: polímero que comprende unidades repetidas de $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unidades T), que también pueden comprender hasta 1 % en peso de unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unidades D) y que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 10.000 g/mol, o
- por la empresa Shin-Etsu con la referencia KR220L®, que están compuestas de unidades T de la fórmula $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y tienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR242A, que comprenden 98 % de unidades T y 2 % de unidades D de dimetilo y tienen grupos terminales Si-OH, o alternativamente con la referencia KR251® que comprenden 88 % de unidades T y 12 % de unidades D de dimetilo y tienen grupos terminales Si-OH.

Resinas MQT

Las resinas que comprenden unidades MQT que son especialmente conocidas son las mencionadas en el documento US 5 110 890.

Una forma preferida de resinas de tipo MQT son las resinas de MQT-propilo (también conocidas como MQTpr). Dichas resinas que se pueden usar en las composiciones según la invención son especialmente las resinas descritas y preparadas en la solicitud de patente WO 2005/075 542.

La resina de MQ-T-propilo comprende preferentemente las siguientes unidades:

(i) $(\text{R}_1\text{SiO}_{1/2})_a$

(ii) $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_b$

(iii) $(\text{R}_3\text{SiO}_{3/2})_c$ y

(iv) $(\text{SiO}_{4/2})_d$

- representando R_1 , R_2 y R_3 independientemente un radical basado en hidrocarburo (en particular alquilo) que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o alternativamente un grupo hidroxilo y preferentemente un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,
- siendo a entre 0,05 y 0,5,
- siendo b entre 0 y 0,3,
- siendo c superior a cero,
- siendo d entre 0,05 y 0,6,
- siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

con la condición de que más de 40 % en moles de los grupos R_3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Preferentemente, la resina de siloxano comprende las siguientes unidades:

(i) $(\text{R}_1\text{SiO}_{1/2})_a$

(iii) $(\text{R}_3\text{SiO}_{3/2})_c$ y

(iv) $(\text{SiO}_{4/2})_d$

- representando R_1 y R_3 independientemente un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, siendo R_1 preferentemente un grupo metilo y siendo R_3 preferentemente un grupo propilo,
- siendo a entre 0,05 y 0,5 y preferentemente entre 0,15 y 0,4,
- siendo c superior a cero, preferentemente entre 0,15 y 0,4,
- siendo d entre 0,05 y 0,6, preferentemente entre 0,2 y 0,6 o alternativamente entre 0,2 y 0,55,

- siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

con la condición de que más de 40 % en moles de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Las resinas de siloxano que se pueden usar según la invención se pueden obtener mediante un proceso que comprende la reacción de:

- 5 A) una resina MQ que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R1_3SiO_{1/2})_a$ y $(SiO_{4/2})_d$;
- representando R1 un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
 - siendo a y d superiores a cero,
 - siendo la relación a/d entre 0,5 y 1,5;

10 y:

- B) una resina de T-propilo que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R3SiO_{3/2})_c$;
- representando R3 un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
 - siendo c superior a cero,

15 con la condición de que al menos 40 % en moles de los grupos R3 sean grupos propilo, en las que la relación másica A/B es entre 95/5 y 15/85 y preferentemente la relación másica A/B es 30/70.

Ventajosamente, la relación másica A/B es entre 95/5 y 15/85. Preferentemente, la relación A/B es inferior o igual a 70/30. Estas relaciones preferidas han demostrado permitir depósitos cómodos debido a la ausencia de percolación de las partículas rígidas de resina MQ en el depósito.

20 Así, preferentemente, la resina de silicona se elige del grupo que comprende:

- a) una resina de tipo MQ, elegida especialmente de (i) alquilsiloxisilicatos, que pueden ser trimetilsiloxisilicatos, de la fórmula $[R1_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, en la que x e y son números enteros que varían desde 50 hasta 80, y tal que el grupo R1 represente un radical basado en hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferentemente es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, y (ii) resinas de fenilalquilsiloxisilicato, tales como fenilpropildimetilsiloxisilicato, y/o

- b) una resina de tipo T, elegida especialmente de los polisilsesquioxanos de la fórmula $(RSiO_{3/2})_x$, en la que x es mayor que 100 y el grupo R es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, comprendiendo dichos polisilsesquioxanos también posiblemente grupos terminales Si-OH, y/o

- 30 c) una resina de tipo MQT, especialmente de tipo MQT-propilo, que puede comprender unidades (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$, (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ y (iv) $(SiO_{4/2})_d$,

- representando R1, R2 y R3 independientemente un radical basado en hidrocarburo, especialmente alquilo, que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferentemente un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,
- 35 - siendo a entre 0,05 y 0,5,
- siendo b entre 0 y 0,3,
- siendo c superior a cero,
- siendo d entre 0,05 y 0,6,
- siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

40 con la condición de que más de 40 % en moles de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos una resina de trimetilsiloxisilicato.

II. Polímeros lipodispersables formadores de película en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, también conocidos como NAD

Según otra variante de realización, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero elegido de polímeros lipodispersables formadores de película en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, también conocidos como NADs.

5 Las dispersiones no acuosas de polímero hidrófobo formador de película que se pueden usar incluyen dispersiones de partículas de un polímero etilénico injertado, preferentemente un polímero acrílico, en una fase aceitosa líquida:

- ya sea en forma de partículas de polímero etilénico dispersadas en ausencia de estabilizador adicional en la superficie de las partículas, como se describe especialmente en el documento WO 04/055 081,
- o en forma de partículas estabilizadas en la superficie dispersadas en la fase grasa líquida. La dispersión de partículas estabilizadas en la superficie de polímero se puede fabricar como se describe en el documento EP-A-749 747. Las partículas de polímero pueden en particular estar estabilizadas en la superficie por medio de un estabilizador que puede ser un polímero de bloque, un polímero injertado y/o un polímero al azar, solos o como una mezcla. Las dispersiones de polímero formador de película en la fase grasa líquida, en presencia de estabilizadores, se describen especialmente en los documentos EP-A-748 746, EP-A-923 928, EP-A-930.060.

15 Ventajosamente, se usan dispersiones de partículas de polímero etilénico dispersadas en ausencia de estabilizador adicional en la superficie de dichas partículas.

Los ejemplos de polímeros de tipo NAD que se pueden mencionar más particularmente incluyen dispersiones acrílicas en isododecano, por ejemplo Mexomer PAP® (copolímero acrílico como una dispersión en isododecano (25 %) con copolímero de pireno/isopreno) comercializado por la empresa Chimex.

III. Copolímero etilénico de bloque

20 Según una primera realización de la invención, el polímero hidrófobo formador de película es un copolímero etilénico de bloque, que contiene al menos un primer bloque con una temperatura de transición vítrea (T_g) superior o igual a 40 °C y que deriva totalmente o parcialmente de uno o más primeros monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, y al menos un segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y que deriva totalmente o

25 parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparados a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, estando dicho primer bloque y dicho segundo bloque conectados juntos mediante un segmento intermedio al azar que comprende al menos uno de dichos primeros monómeros constituyentes del primer bloque y al menos uno de dichos segundos monómeros constituyentes del segundo bloque, y teniendo dicho copolímero de bloque un índice de polidispersidad I superior a 2.

30 El polímero de bloque usado según la invención comprende entonces al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque.

El término "al menos un bloque" significa uno o más bloques.

El término "polímero de bloque" significa un polímero que comprende al menos dos bloques diferentes y preferentemente al menos tres bloques diferentes.

35 El término "polímero etilénico" significa un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica.

El polímero etilénico de bloque usado según la invención se prepara exclusivamente a partir de monómeros monofuncionales.

40 Esto significa que el polímero etilénico de bloque usado según la presente invención no contiene ningún monómero multifuncional, que haga posible romper la linealidad de un polímero para obtener un polímero ramificado o incluso reticulado, en función del contenido de monómero multifuncional. El polímero usado según la invención tampoco contiene ningún macromonómero (el término "macromonómero" significa un monómero monofuncional que contiene grupos laterales de naturaleza polimérica, y que tiene preferentemente una masa molecular superior a 500 g/mol, o

45 alternativamente un polímero que comprende en solo uno de sus extremos un grupo terminal polimerizable (o etilénicamente insaturado)), que se usa en la preparación de un polímero injertado.

Se indica que, en el texto anteriormente en este documento y a continuación, los términos "primer" y "segundo" bloques no condicional de ningún modo el orden de dichos bloques en la estructura del polímero.

El primer bloque y el segundo bloque del polímero usados en la invención pueden ser ventajosamente mutuamente incompatibles.

50 El término "bloques mutuamente incompatibles" significa que la mezcla formada a partir de un polímero correspondiente al primer bloque y a partir de un polímero correspondiente al segundo bloque no es miscible en el disolvente de polimerización que está en mayor cantidad en peso para el polímero de bloque, a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (10^5 Pa), para un contenido de la mezcla de dichos polímeros superior o igual a 5 % en

peso, con respecto al peso total de la mezcla de dichos polímeros y de dicho disolvente de polimerización, entendiéndose que:

i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la relación ponderal respectiva varíe desde 10/90 hasta 90/10, y que

5 ii) cada uno de los polímeros correspondientes al primer y segundo bloques tiene una masa molar promedio (medio ponderal o medio numérico) igual al del polímero de bloque $\pm 15\%$.

En el caso de una mezcla de disolventes de polimerización, y en el supuesto caso de que dos o más disolventes estén presentes en proporciones en masa idénticas, dicha mezcla de polímeros es inmisible en al menos uno de ellos.

10 Obviamente, en el caso de una polimerización realizada en un único disolvente, este disolvente es el disolvente que está en mayor cantidad.

15 El polímero de bloque según la invención comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque que están conectados juntos mediante un segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque. El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) tiene una temperatura de transición vítrea T_g que está entre las temperaturas de transición vítrea del primer y segundo bloques.

El segmento intermedio es un bloque que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero, que permite que se "compatibilicen" estos bloques.

20 Ventajosamente, el segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero es un polímero estadístico.

Preferentemente, el bloque intermedio deriva esencialmente de monómeros constituyentes del primer bloque y del segundo bloque.

El término "esencialmente" significa al menos 85 %, preferentemente al menos 90 %, mejor todavía 95 % e incluso mejor todavía 100 %.

25 El polímero de bloque según la invención es ventajosamente un polímero etilénico de bloque formador de película.

El término "polímero etilénico" significa un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica.

30 El término "polímero formador de película" significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, un depósito continuo sobre un soporte, especialmente sobre materiales de queratina.

Preferencialmente, el polímero según la invención no comprende ningún átomo de silicio en su esqueleto. El término "esqueleto" significa la cadena principal del polímero, a diferencia de las cadenas laterales colgantes.

35 Preferentemente, el polímero según la invención no es soluble en agua, es decir, el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen desde 2 hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, sin modificar el pH, al contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, a temperatura ambiente (25 °C).

Preferentemente, el polímero según la invención no es un elastómero.

40 El término "polímero no elastomérico" significa un polímero que, cuando se somete a una limitación prevista para estirarlo (por ejemplo, 30 % con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la limitación.

Más específicamente, el término "polímero no elastomérico" indica un polímero con una recuperación instantánea $R_i < 50\%$ y una recuperación retardada $R_{2h} < 70\%$ después de haberse sometido a un 30 % de alargamiento. Preferentemente, R_i es $< 30\%$ y R_{2h} es $< 50\%$.

Más específicamente, la naturaleza no elastomérica del polímero se determina según el siguiente protocolo:

45 Se prepara una película de polímero vertiendo una disolución del polímero en un molde recubierto de teflón, seguido por secado durante 7 días en un entorno acondicionado a $23 \pm 5^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa.

Así se obtiene una película de aproximadamente 100 μm de espesor, de la que se cortan especímenes de prueba rectangulares (por ejemplo, usando un punzón) de 15 mm de ancho y 80 mm de largo.

Esta muestra se somete a un esfuerzo de tracción usando una máquina comercializada con la referencia Zwick, a las mismas condiciones de temperatura y humedad que para el secado.

Se estiran los especímenes a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las mordazas es 50 mm, que corresponde a la longitud inicial (l_0) del espécimen.

5 La recuperación instantánea R_i se determina del siguiente modo:

- se estira el espécimen 30 % ($\epsilon_{\max}$), es decir, aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial (l_0)
- se suelta el esfuerzo aplicando una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir, 50 mm/min, y se mide el alargamiento residual del espécimen como un porcentaje, después de volver a carga de esfuerzo cero (ϵ_i).

10 El porcentaje de recuperación instantánea (R_i) viene dado por la siguiente fórmula:

$$R_i = (\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max} \times 100$$

Para determinar la recuperación retardada, se mide el porcentaje de alargamiento residual del espécimen de prueba (ϵ_{2h}) después de 2 horas, 2 horas después de volver a carga de esfuerzo cero.

El porcentaje de recuperación retardada (R_{2h}) viene dado por la siguiente fórmula:

15
$$R_{2h} = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max} \times 100$$

Simplemente como guía, un polímero según una realización de la invención tiene preferentemente una recuperación instantánea R_i de 10 % y una recuperación retardada R_{2h} de 30 %.

El índice de polidispersidad del polímero de la invención es mayor que 2.

20 Ventajosamente, el polímero de bloque usado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I superior a 2, por ejemplo que varía desde 2 hasta 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que varía desde 2,5 hasta 8 y mejor todavía superior o igual a 2,8, y en particular que varía desde 2,8 hasta 6.

El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la relación entre la masa molar media ponderada M_w y la masa molar media numérica M_n .

25 La masa molar media ponderada (M_w) y la masa molar media numérica (M_n) se determinan por cromatografía de líquidos por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

La masa media ponderada (M_w) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 300.000; varía, por ejemplo, desde 35.000 hasta 200.000 y mejor todavía desde 45.000 hasta 150.000 g/mol.

30 La masa media numérica (M_n) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 70.000; varía, por ejemplo, desde 10.000 hasta 60.000 y mejor todavía desde 12.000 hasta 50.000 g/mol.

Preferentemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es mayor que 2, por ejemplo que varía desde 2 hasta 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que varía desde 2,5 hasta 8, y mejor todavía superior o igual a 2,8, y en particular que varía desde 2,8 hasta 6.

35 Primer bloque con una T_g de superior o igual a 40 °C

El bloque con una T_g superior o igual a 40 °C tiene, por ejemplo, una T_g que varía desde 40 hasta 150 °C, preferentemente superior o igual a 50 °C, por ejemplo que varía desde 50 °C hasta 120 °C, y mejor todavía superior o igual a 60 °C, por ejemplo que varía desde 60 °C hasta 120 °C.

40 Las temperaturas de transición vítrea indicadas para el primer y segundo bloques pueden ser valores T_g teóricos determinados a partir de los valores T_g teóricos de los monómeros constituyentes de cada uno de los bloques, que se pueden encontrar en un manual de referencia tal como Polymer Handbook, 3ª Edición, 1989, John Wiley, según la siguiente relación, conocidos como la ley de Fox:

$$1/T_g = \sum (\omega_i / T_{g_i}), i$$

45 siendo ω_i la fracción másica del monómero i en el bloque en consideración y siendo T_{g_i} la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i .

A menos que se indique lo contrario, los valores de T_g indicados para el primer y segundo bloques en la presente solicitud de patente son valores T_g teóricos.

La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea del primer y segundo bloques es generalmente superior a 10 °C, preferentemente superior a 20 °C y mejor todavía superior a 30 °C.

En la presente invención, la expresión "entre ... y ..." está previsto para indicar un intervalo de valores para los que se excluyen los límites mencionados, y "desde ... hasta ..." y "que varía desde ... hasta ..." están previstos para indicar un intervalo de valores para los que los límites están incluidos.

El bloque con una Tg superior o igual a 40 °C puede ser un homopolímero o un copolímero.

El bloque con una Tg superior o igual a 40 °C puede derivar totalmente o parcialmente de uno o más monómeros que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C. Este bloque también se puede denominar un "bloque rígido".

En el caso en el que este bloque sea un homopolímero, deriva de monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a 40 °C. Este primer bloque puede ser un homopolímero que consiste en solo un tipo de monómero (para el que la Tg del homopolímero correspondiente sea superior o igual a 40 °C).

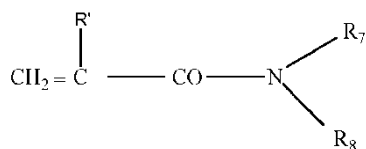
En el caso en el que el primer bloque sea un copolímero, puede derivar totalmente o parcialmente de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración se eligen tal que la Tg del copolímero resultante sea superior o igual a 40 °C.

El copolímero puede comprender, por ejemplo:

- monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan valores Tg superiores o iguales a 40 °C, por ejemplo una Tg que varía desde 40 hasta 150 °C, preferentemente superior o igual a 50 °C, por ejemplo que varía desde 50 °C hasta 120 °C y mejor todavía superior o igual a 60 °C, por ejemplo que varía desde 60 °C hasta 120 °C, y
- monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan valores Tg inferiores a 40 °C, elegidos de monómeros con una Tg de entre 20 °C y 40 °C y/o monómeros con una Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo una Tg que varía desde -100 °C hasta 20 °C, preferentemente inferior a 15 °C, especialmente que varía desde -80 °C hasta 15 °C y mejor todavía inferior a 10 °C, por ejemplo que varía desde -50 °C hasta 0 °C, como se describe después.

Los primeros monómeros cuyos homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C se eligen, preferentemente, de los siguientes monómeros, también conocidos como los monómeros principales:

- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
 en la que R₁ representa un grupo alquilo sin sustituir lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo o R₁ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como metacrilato de isobornilo,
- los acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
 en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂ tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo,
- las (met)acrilamidas de fórmula:



en la que R₇ y R₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₁₂ lineal o ramificado tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R₇ representa H y R₈ representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y

R' indica H o metilo.

Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida, y sus mezclas.

El primer bloque se obtiene ventajosamente de al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ y de al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ en las que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo. Los monómeros y sus proporciones se eligen preferentemente tal que la temperatura de transición vítrea del primer bloque sea superior o igual a 40 °C.

Según una realización, el primer bloque se obtiene a partir de:

- i) al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , preferentemente un grupo cicloalquilo C_8 a C_{12} , tal como isobornilo,
- 5 ii) y al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , preferentemente un grupo cicloalquilo C_8 a C_{12} , tal como isobornilo.

Según una realización, el primer bloque se obtiene de al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo C_8 a C_{12} , tal como isobornilo, y de al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_8 a C_{12} , tal como isobornilo.

- 10 Preferentemente, R_2 y R'_2 representan, independientemente o simultáneamente, un grupo isobornilo.

Preferentemente, el copolímero de bloque comprende desde 50 % hasta 80 % en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, desde 10 % hasta 30 % en peso de acrilato de isobutilo y desde 2 % hasta 10 % en peso de ácido acrílico.

El primer bloque se puede obtener exclusivamente de dicho monómero de acrilato y de dicho monómero de metacrilato.

- 15 El monómero de acrilato y el monómero de metacrilato están preferentemente en proporciones másicas de entre 30/70 y 70/30, preferentemente entre 40/60 y 60/40 y en particular del orden de 50/50.

La proporción del primer bloque varía ventajosamente desde 20 % hasta 90 %, mejor todavía desde 30 % hasta 80 % e incluso mejor todavía desde 60 % hasta 80 % en peso del polímero.

- 20 Según una realización, el primer bloque se obtiene por polimerización de metacrilato de isobornilo y acrilato de isobornilo.

Segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C

El segundo bloque tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea T_g inferior o igual a 20 °C, por ejemplo tiene una T_g que varía desde -100 °C hasta 20 °C, preferentemente inferior o igual a 15 °C, especialmente que varía desde -80 °C hasta 15 °C y mejor todavía inferior o igual a 10 °C, por ejemplo que varía desde -100 °C hasta 10 °C, especialmente que varía desde -30 °C hasta 10 °C.

- 25

El segundo bloque deriva totalmente o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C.

Este bloque también se puede denominar un "bloque flexible".

- 30 El monómero con una T_g inferior o igual a 20 °C (conocido como el segundo monómero) se elige preferentemente de los siguientes monómeros:

- los acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$, representando R_3 un grupo alquilo C_1 a C_{12} sin sustituir lineal o ramificado, con la excepción del grupo terc-butilo, en el que se intercalan opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S,

- 35 - los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$, representando R_4 un grupo alquilo C_6 a C_{12} sin sustituir lineal o ramificado, en el que se intercalan opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S,

- los ésteres vinílicos de la fórmula $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ en la que R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado,

- éteres de alcohol vinílico y de un alcohol C_4 a C_{12} ,

- 40 - N-alquil (C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

Los monómeros preferidos con una T_g inferior o igual a 20 °C son acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo o sus mezclas en todas las proporciones.

- 45 Cada uno del primer y segundo bloques pueden contener en pequeña proporción al menos un monómero constituyente del otro bloque.

Así, el primer bloque puede contener al menos un monómero constituyente del segundo bloque, y viceversa.

Cada uno del primer y/o segundo bloques puede comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o varios de otros monómeros conocidos como monómeros adicionales, que son diferentes de los monómeros principales mencionados anteriormente.

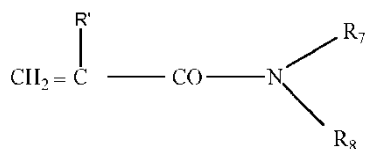
5 La naturaleza y la cantidad de este o estos monómero(s) adicional(es) se eligen tal que el bloque en el que están presentes tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

Este monómero adicional se elige, por ejemplo, de:

- monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un función amina terciaria, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo y dimetilaminopropilmetacrilamida, y sus sales,
- 10 - los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$, en la que R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes elegido de grupos hidroxilo (por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo) y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tales como metacrilato de trifluoroetilo,
- 15 - los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, representando R_9 un grupo alquilo C_6 a C_{12} lineal o ramificado, en el que se intercalan opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes elegido de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br y F),
- los acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado sustituido con uno o más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tales como acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa un alquil C_1 a C_{12} -O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno 5 a 10 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxietilenado que comprende desde 5 hasta 10 unidades de óxido de etileno.
- 20

En particular, el primer bloque puede comprender como monómero adicional:

- ácido (met)acrílico, preferentemente ácido acrílico,
- 25 - acrilato de terc-butilo,
- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, en la que R_1 representa un grupo alquilo sin sustituir lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo,
- las (met)acrilamidas de la fórmula:



- 30 en la que R_7 y R_8 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y

R' indica H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,

- 35 - y sus mezclas.

El monómero adicional puede representar 0,5 % a 30 % en peso con respecto al peso del polímero. Según una realización, el polímero de la invención no contiene ningún monómero adicional.

Preferentemente, el polímero de la invención comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque.

- 40 Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque.

- 45 Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque, y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque, representando el primer bloque 70 % en peso del polímero.

Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque. Preferentemente, el bloque con una Tg superior a 40 °C representa 70 % en peso del polímero, y el ácido acrílico representa 5 % en peso del polímero.

5 Según una realización, el primer bloque no comprende ningún monómero adicional.

Según una realización preferida, el segundo bloque comprende ácido acrílico como monómero adicional. En particular, el segundo bloque se obtiene ventajosamente a partir de un monómero de ácido acrílico y de al menos otro monómero con una Tg inferior o igual a 20 °C.

10 El copolímero de bloque puede comprender ventajosamente más de 2 % en peso de monómeros de ácido acrílico, y en particular desde 2 % hasta 15 % en peso, por ejemplo desde 3 % hasta 15 % en peso, en particular desde 4 % hasta 15 % en peso o incluso desde 4 % hasta 10 % en peso de monómeros de ácido acrílico, con respecto al peso total de dicho copolímero.

Los monómeros constituyentes del segundo bloque y sus proporciones se eligen tal que la temperatura de transición vítrea del segundo bloque sea inferior o igual a 20 °C.

15 Segmento intermedio

El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) conecta el primer bloque y el segundo bloque del polímero usado según la presente invención. El segmento intermedio resulta de la polimerización:

20 i) del (de los) primer(os) monómero(s), y opcionalmente del (de los) monómero(s) adicional(es), que siguen disponibles después de sus polimerización hasta un grado de conversión máximo de 90 % para formar el primer bloque,

ii) y del (de los) segundo(s) monómero(s), y opcionalmente del (de los) monómero(s) adicional(es), añadidos a la mezcla de reacción.

La formación del segundo bloque se inicia cuando los primeros monómeros ya no reaccionan o ya no se incorporan en el polímero cadena bien debido a que se han consumido todos o debido a que ya no se lo permite su reactividad.

25 Así, el segmento intermedio comprende los primeros monómeros disponibles, resultantes de un grado de conversión de estos primeros monómeros inferior o igual a 90 %, durante la introducción del (de los) segundo(s) monómero(s) durante la síntesis del polímero.

30 El segmento intermedio del polímero de bloque es un polímero estadístico (que también se puede denominar un bloque estadístico). Esto significa que comprende una distribución estadística del (de los) primer(os) monómero(s) y del (de los) segundo(s) monómero(s) y también del (de los) monómero(s) adicional(es) que pueden estar presentes.

Así, el segmento intermedio es un bloque estadístico, como son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos se forman a partir de al menos dos monómeros diferentes).

Proceso de preparación del copolímero

35 El copolímero etilénico de bloque según la invención se prepara por polimerización por radicales libres, según las técnicas que se conocen bien para este tipo de polimerización.

La polimerización por radicales libres se realiza en presencia de un iniciador cuya naturaleza se adapta, en una manera conocida, en función de la temperatura de polimerización deseada y del disolvente de polimerización. En particular, el iniciador se puede elegir de iniciadores que llevan una función peróxido, pares de oxidación-reducción y otros iniciadores de la polimerización por radicales libres conocidos por los expertos en la técnica.

40 En particular, los ejemplos de iniciadores que llevan una función peróxido que se pueden mencionar incluyen:

- peroxiésteres tales como peroxiacetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21S de Akzo Nobel) o 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel);
- peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo;
- 45 - peroxicetonas tales como peróxido de metiletilcetona;
- hidroperóxidos tales como disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o hidroperóxido de terc-butilo;
- peróxidos de diacilo tales como peróxido de acetilo o peróxido de benzoílo;
- peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-terc-butilo;

- peróxidos minerales tales como peroxodisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

Como iniciador en forma de un par de oxidación-reducción, se puede hacer mención del par tiosulfato de potasio + peroxodisulfato de potasio, por ejemplo.

- 5 Según una realización preferida, el iniciador se elige de peróxidos orgánicos que comprenden desde 8 hasta 30 átomos de carbono. Preferentemente, el iniciador usado es 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano comercializado con la referencia Trigono[®] 141 por la empresa Akzo Nobel.

- 10 El copolímero de bloque usado según la invención se prepara por polimerización por radicales libres y no por polimerización controlada o viva. En particular, la polimerización del copolímero etilénico de bloque se realiza en ausencia de agentes de control, y en particular en ausencia de agentes de control convencionalmente usado en procesos de polimerización viva o controlada, tales como nitróxidos, alcoxiaminas, ditioésteres, ditiocarbamatos, ditiocarbonatos o xantatos, tritiocarbonatos o catalizadores basados en cobre, por ejemplo.

Como se indicó previamente, el segmento intermedio es un bloque estadístico, ya que son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si se forman ambos a partir de al menos dos monómeros diferentes).

- 15 El copolímero de bloque se puede preparar por polimerización por radicales libres, y en particular por un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, y al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, según la siguiente secuencia:

- 20
- se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
 - entonces se vierten dicho al menos un primer monómero con una T_g superior o igual a 40 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondiente a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- 25
- entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional y dicho al menos un segundo monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
 - se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

- 30 Preferentemente, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres, en particular por un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, al menos un monómero de acrilato de la fórmula $CH_2=CH-COOR_2$ en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} y al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR'_2$ en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de etapas:
- 35

- se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
 - entonces se vierten dicho al menos un monómero de acrilato de la fórmula $CH_2=CH-COOR_2$ y dicho al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR'_2$, como monómeros con una T_g superior o igual a 40 °C, y opcionalmente algo del iniciador, en una primer adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondiente a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
 - entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional, el monómero de ácido acrílico y dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
 - se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.
- 40
- 45

El término "disolvente de polimerización" significa un disolvente o una mezcla de disolventes. En particular, como disolventes de polimerización que se pueden usar, se puede hacer mención de:

- 50
- cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona o acetona;

- éteres de propilenglicol que son líquidos a temperatura ambiente, tales como monometil éter de propilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol o n-butil monoéter de dipropilenglicol;
 - ésteres de cadena corta (que tienen desde 3 hasta 8 átomos de carbono en total), tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo o acetato de isopentilo;
- 5 - éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como dietil éter, dimetil éter o diclorodietil éter;
- alcanos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como decano, heptano, dodecano, isododecano, ciclohexano e isohexadecano;
 - compuestos cíclicos aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como tolueno y xileno; aldehídos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como benzaldehído y acetaldehído, y sus mezclas.
- 10 Convencionalmente, el disolvente de polimerización es aceite volátil con un punto de inflamación inferior a 80 °C. El punto de inflamación se mide en particular según la norma ISO 3679.
- El disolvente de polimerización se puede elegir especialmente de acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes tales como isopropanol o etanol, y alcanos alifáticos tales como isododecano, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.
- 15 Según otra realización, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y al menos un monómero con una Tg superior o igual a 40 °C, según la siguiente secuencia de etapas:
- se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- 20
- entonces se vierten dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondientes a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- 25
- entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional y dicho al menos un monómero con una Tg superior o igual a 40 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta, y la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente.
- Según una realización preferida, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, al menos un monómero con una Tg superior o igual a 40 °C, y en particular, como monómeros con una Tg superior o igual a 40 °C, al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂ y al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ en la que R'₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, según la siguiente secuencia de etapas:
- se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- 30
- entonces se vierten el monómero de ácido acrílico y dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondientes a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- 40
- entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional, dicho al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ y dicho al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, como monómero con una Tg superior o igual a 40 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- 45
- se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.
- La temperatura de polimerización es preferentemente aproximadamente 90 °C. El tiempo de reacción después de la segunda adición es preferentemente entre 3 y 6 horas.
- 50 Preferentemente, el copolímero etilénico de bloque está presente en la composición en un contenido de sólidos que varía desde 0,1 % hasta 60 %, mejor todavía desde 0,5 % hasta 50 %, mejor todavía desde 1 % hasta 30 % e incluso mejor todavía desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Destilación del disolvente de síntesis

Es posible realizar una etapa de retirada total o parcial de dicho aceite volátil o disolvente (convencionalmente isododecano). Esto se realiza entonces en particular mediante destilación, opcionalmente a vacío, y adición opcional de aceite de éster basado en hidrocarburo no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol, tal como neopentanoato de octildodecilo (especialmente neopentanoato de 2-octildodecilo).

Esta etapa se realiza a temperatura elevada y opcionalmente a vacío para separar por destilación una cantidad máxima de disolvente de síntesis volátil, y se conoce por expertos en la técnica.

III. Polímero de bloque de poliamida-silicona

- 10 Según otra variante de realización, una composición según la invención comprende, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero de bloque de poliamida-silicona, también conocido como una silicona-poliamida.

Las silicona-poliamidas son preferentemente sólidas a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (760 mmHg).

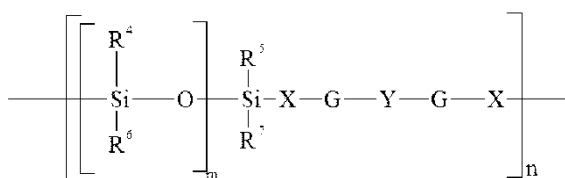
- 15 A efectos de la invención, el término "polímero" significa un compuesto que contiene al menos dos unidades repetidas, preferentemente al menos tres unidades repetidas e incluso mejor todavía diez unidades repetidas.

La silicona-poliamidas de la composición de la invención pueden ser polímeros del tipo poliorganosiloxano, por ejemplo los descritos en los documentos US-A-5 874 069, US-A-5 919 441, US-A-6 051 216 y US-A-5 981 680. Según la invención, los polímeros de silicona pueden pertenecer a las dos siguientes familias:

- 20 (1) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando estos dos grupos localizados en la cadena de polímero, y/o
- (2) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando estos dos grupos localizados en injertos o ramificaciones.

- 25 Según una primera variante, los polímeros de silicona son poliorganosiloxanos como se han definido anteriormente en los que las unidades capaces de establecer las interacciones de hidrógeno se localizan en la cadena de polímero.

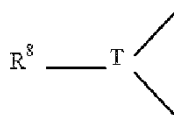
Los polímeros de silicona pueden ser más particularmente polímeros que comprenden al menos una unidad correspondiente a la fórmula general I:



(I)

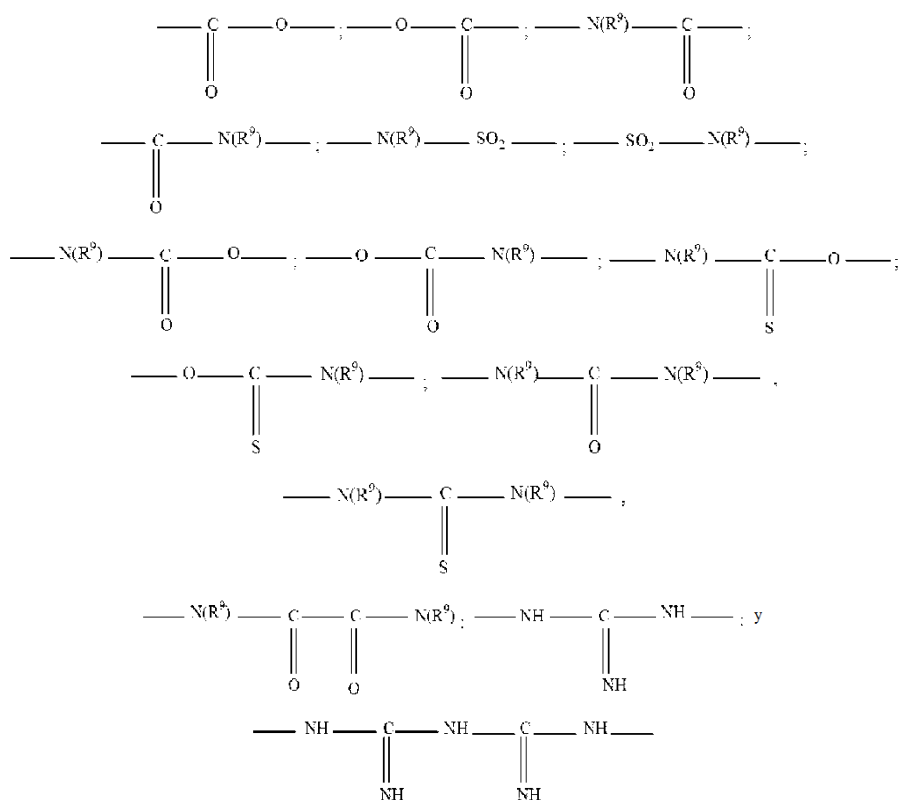
en la que:

- 30 - R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo elegido de:
- grupos basados en hidrocarburo C₁ a C₄₀ lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que pueden contener en su cadena uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y que pueden estar parcialmente o totalmente sustituidos con átomos de flúor,
 - grupos arilo C₆ a C₁₀, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄,
 - cadenas de poliorganosiloxano que posiblemente contienen uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno,
 - los grupos X, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilendiilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado, que pueden contener en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno;
 - Y es un grupo divalente alquilenilo, arilenilo, cicloalquilenilo, alquilarilenilo o arilalquilenilo C₁ a C₅₀ saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede comprender uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y/o puede llevar como sustituyente uno de los siguientes átomos o grupos de átomos: flúor, hidroxilo, cicloalquilo C₃ a C₈, alquilo C₁ a C₄₀, arilo C₅ a C₁₀, fenilo opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₃, hidroxialquilo C₁ a C₃ y aminoalquilo C₁ a C₆, o
 - Y representa un grupo correspondiente a la fórmula:

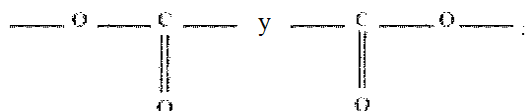


en la que:

- T representa un grupo basado en hidrocarburo C_3 a C_{24} trivalente o tetravalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con una cadena de poliorganosiloxano, y que posiblemente contiene uno o más átomos elegidos de O, N y S, o T representa un átomo trivalente elegido de N, P y Al, y
- R^8 representa un grupo alquilo C_1 - C_{50} lineal o ramificado o una cadena de poliorganosiloxano, que posiblemente comprende uno o más grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida, que posiblemente se puede unir a otra cadena del polímero,
- los grupos G, que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos divalentes elegidos de:



en los que R^9 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, con la condición de que al menos 50 % de los grupos R^9 del polímero representen un átomo de hidrógeno y que al menos dos de los grupos G del polímero sean un grupo distinto de:



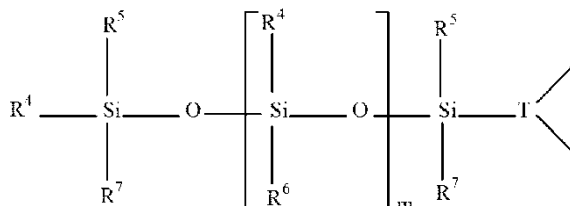
n es un número entero que varía desde 2 hasta 500 y preferentemente desde 2 hasta 200, y m es un número entero que varía desde 1 hasta 1000, preferentemente desde 1 hasta 700 y mejor todavía desde 6 hasta 200.

Según la invención, 80 % de los grupos R^4 , R^5 , R^6 y R^7 del polímero se eligen preferentemente de grupos metilo, etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

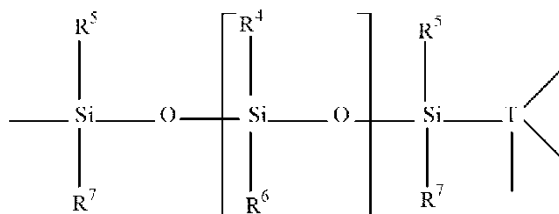
Según la invención, Y puede representar diversos grupos divalentes, que opcionalmente comprenden además una o dos valencias libres para establecer enlaces con otras unidades del polímero o copolímero. Preferentemente, Y representa un grupo elegido de:

- grupos alquilenos C_1 a C_{20} lineales y preferentemente C_1 a C_{10} ,

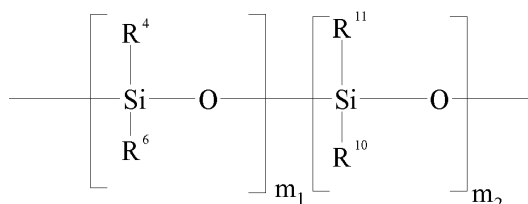
- grupos alquileo C₃₀ a C₅₆ ramificados que posiblemente comprenden anillos e insaturaciones sin conjugar,
 - grupos cicloalquileo C₅-C₆,
 - grupos fenileno opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄₀,
 - grupos alquileo C₁ a C₂₀ que comprenden desde 1 hasta 5 grupos amida,
- 5
- grupos alquileo C₁ a C₂₀ que comprenden uno o más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo, cicloalcano C₃ a C₈, hidroxialquilo C₁ a C₃ y alquil C₁ a C₆-amina,
 - cadenas de poliorganosiloxano de la fórmula:



en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, T y m son como se han definido anteriormente, y cadenas de poliorganosiloxano de la fórmula:



- 10
- Según la segunda variante, los poliorganosiloxanos pueden ser polímeros que comprenden al menos una unidad correspondiente a la fórmula (II):



(II)

en la que:

- 15
- R⁴ y R⁶, que pueden ser idénticos o diferentes, son como se han definido anteriormente para la fórmula (I),
 - R¹⁰ representa un grupo como se ha definido anteriormente para R⁴ y R⁶, o representa el grupo de la fórmula -X-G-R¹² en la que X y G son como se han definido anteriormente para la fórmula (I) y R¹² representa un átomo de hidrógeno o un grupo basado en hidrocarburo C₁ a C₅₀ lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que
- 20
- opcionalmente comprende en su cadena uno o más átomos elegido de O, S y N, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor y/o uno o más grupos hidroxilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄,
 - R¹¹ representa un grupo de la fórmula -X-G-R¹² en la que X, G y R¹² son como se han definido anteriormente,
 - m₁ es un número entero que varía desde 1 hasta 998, y
 - m₂ es un número entero que varía desde 2 hasta 500.

- 25
- Según la invención, el polímero de silicona usado como agente de estructura puede ser un homopolímero, es decir, un polímero que comprende varias unidades idénticas, en particular unidades de la fórmula (I) o de la fórmula (II).

Según la invención, también es posible usar un polímero de silicona formado a partir de un copolímero que comprende varias unidades diferentes de la fórmula (I), es decir, un polímero en el que al menos uno de los grupos R⁴, R⁵, R⁶, R⁷,

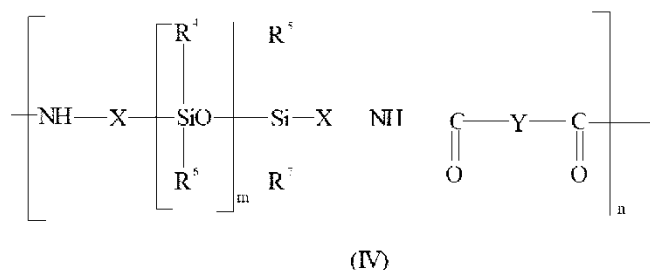
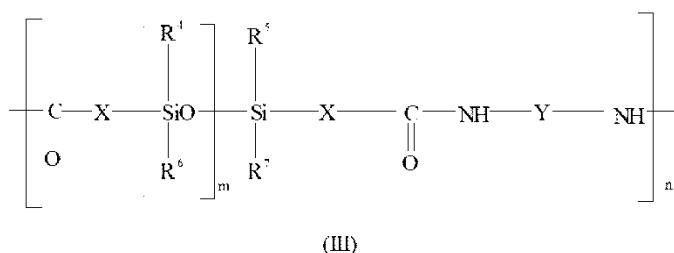
X, G, Y, m y n es diferente en una de las unidades. El copolímero también puede estar formado de varias unidades de la fórmula (II), en la que al menos uno de R^4 , R^6 , R^{10} , R^{11} , m_1 y m_2 es diferente en al menos una de las unidades.

También es posible usar un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (I) y al menos una unidad de la fórmula (II), siendo las unidades de la fórmula (I) y las unidades de la fórmula (II) posiblemente idénticas o diferentes entre sí.

Según una variante de la invención, también es posible usar un polímero, que además comprende al menos una unidad basada en hidrocarburo que comprende dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, elegido de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino y biguanidino, y combinaciones de los mismos.

Estos copolímeros pueden ser polímeros de bloque o polímeros injertados.

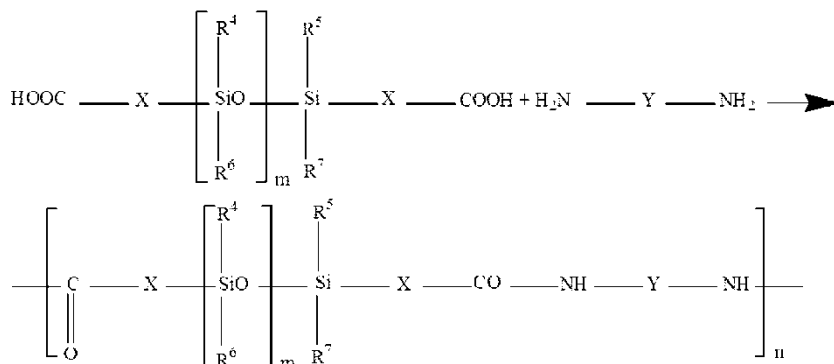
Según una primera realización ventajosa de la invención, los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno son grupos amida de las fórmulas $-C(O)NH-$ y $-HN-C(O)-$. En este caso, el agente de estructuración puede ser un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (III) o (IV):



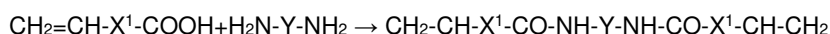
en las que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m y n son como se han definido anteriormente.

Dicha unidad se puede obtener:

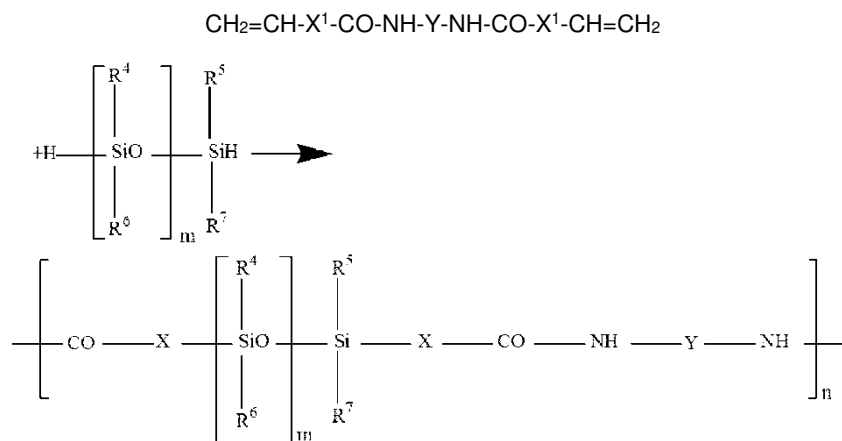
o bien por una reacción de condensación entre una silicona que contiene extremos ácido α,ω -carboxílico y una o más diaminas, según el siguiente esquema de reacción:



o haciendo reaccionar dos moléculas de ácido carboxílico α -insaturado con una diamina según el siguiente esquema de reacción:

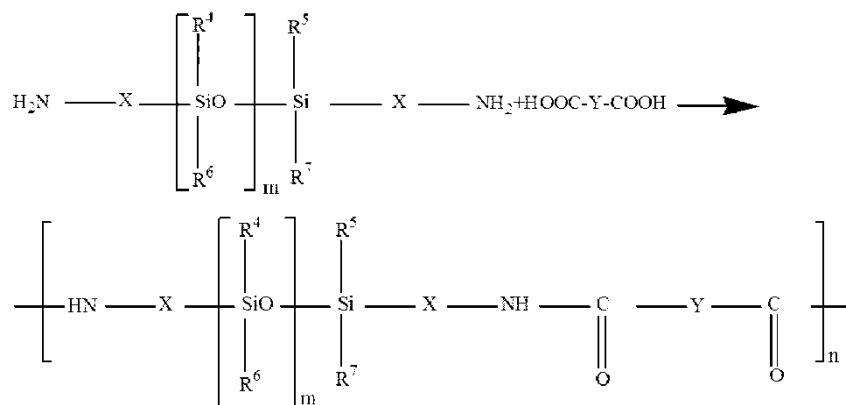


seguido por la adición de un siloxano a las insaturaciones etilénicas, según el siguiente esquema:



en las que $\text{X}^1-(\text{CH}_2)_2-$ corresponde a X definido anteriormente e Y, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y m son como se han definido anteriormente;

- 5 o haciendo reaccionar una silicona que contiene extremos α, ω - NH_2 y un diácido de la fórmula $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$ según el siguiente esquema de reacción:



- 10 En estas poliamidas de la fórmula (III) o (IV), m varía desde 1 hasta 700, en particular desde 15 hasta 500 y especialmente desde 50 hasta 200, y n varía en particular desde 1 hasta 500, preferentemente desde 1 hasta 100 y mejor todavía desde 4 hasta 25.

- 15 X es preferentemente una cadena de alquileo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono, en particular 1 a 20 átomos de carbono, especialmente desde 5 hasta 15 átomos de carbono y más particularmente 10 átomos de carbono, e Y es preferentemente una cadena de alquileo que es lineal o ramificada, o que puede comprender anillos y/o insaturaciones, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, en particular 1 a 20 átomos de carbono y mejor todavía desde 2 hasta 6 átomos de carbono, en particular 6 átomos de carbono.

En las fórmulas (III) y (IV), el grupo alquileo que presenta X o Y puede contener opcionalmente en su parte de alquileo al menos uno de los siguiente componentes:

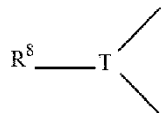
- uno a cinco grupos amida, urea, uretano o carbamato,
- un grupo cicloalquilo C_5 o C_6 , y
- 20 - un grupo fenileno opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C_1 a C_3 idénticos o diferentes.

En las fórmulas (III) y (IV), los grupos alquileo también se pueden sustituir con al menos un componente elegido del grupo que consiste en:

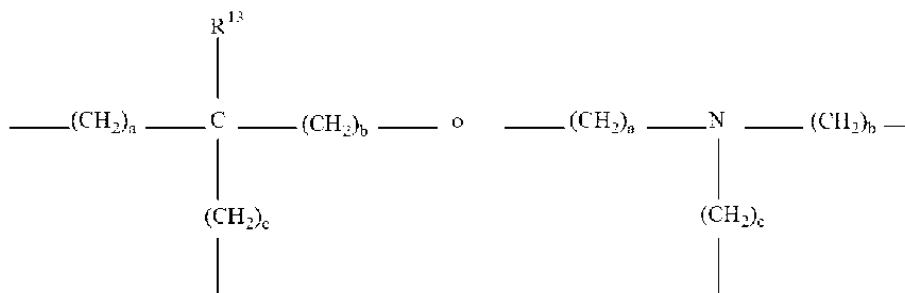
- un grupo hidroxilo,
- un grupo cicloalquilo C_3 a C_8 ,
- 25 - uno a tres grupos alquilo C_1 a C_{40} ,
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con de uno a tres grupos alquilo C_1 a C_3 ,

- un grupo hidroxialquilo C₁ a C₃, y
- un grupo aminoalquilo C₁ a C₆.

En estas fórmulas (III) y (IV), Y también puede representar:



- 5 en la que R⁸ representa una cadena de poliorganosiloxano, y T representa un grupo de fórmula:

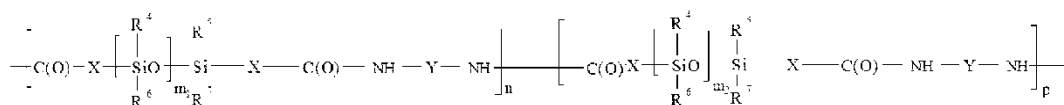


en la que a, b y c son, independientemente, números enteros que varían desde 1 hasta 10, y R¹³ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como el definido para R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷.

- En las fórmulas (III) y (IV), R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ representan preferentemente, independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₄₀ lineal o ramificado, preferentemente un grupo CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ o isopropilo, una cadena de poliorganosiloxano o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con de uno a tres grupos metilo o etilo.

Como se ha observado previamente, el polímero puede comprender unidades idénticas o diferentes de la fórmula (III) o (IV).

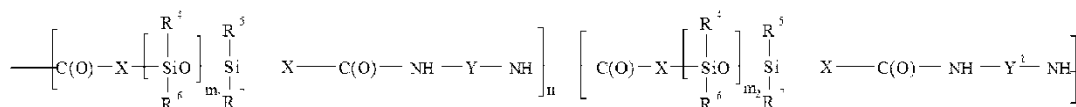
- 15 Así, el polímero puede ser una poliamida que contiene varias unidades de la fórmula (III) o (IV) de diferentes longitudes, es decir, una poliamida correspondiente a la fórmula (V):



(V)

en la que X , Y , n , y R^4 a R^7 tienen los significados dados anteriormente, m_1 y m_2 , que son diferentes, se eligen en el intervalo desde 1 hasta 1000, y p es un número entero que varía desde 2 hasta 300.

- 20 En esta fórmula, las unidades pueden estar estructuradas para o bien formar un copolímero de bloque, o un copolímero al azar o un copolímero alternante. En este copolímero, las unidades pueden ser no solo de longitudes diferentes, sino también de estructuras químicas diferentes, por ejemplo que contiene diferentes grupos Y. En este caso, el polímero puede corresponder a la fórmula VI:



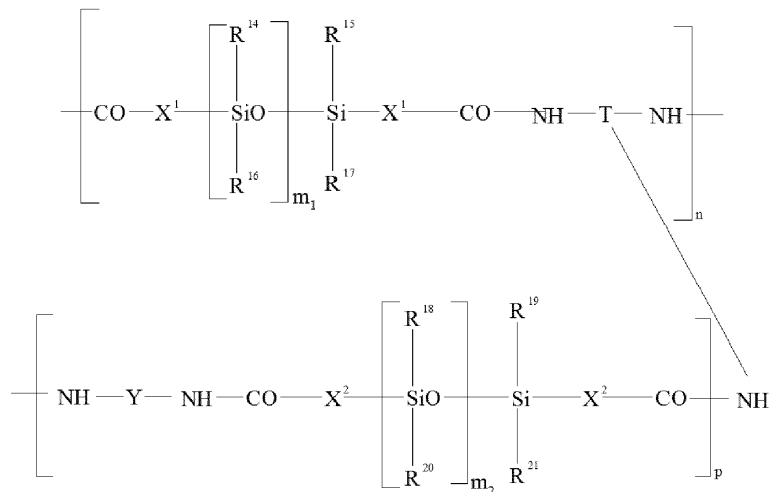
(VI)

- 25 en la que R^4 a R^7 , X , Y , m_1 , m_2 , n y p tienen los significados dados anteriormente e Y^1 es diferente de Y pero se elige de los grupos definidos para Y .

Como previamente, las diversas unidades pueden estar estructuradas para formar o bien un copolímero de bloque, o un copolímero al azar o un copolímero alternante.

En esta primera realización de la invención, el agente de estructuración también puede consistir en un copolímero injertado. Así, la poliamida que contiene unidades de silicona se puede injertar y opcionalmente reticular con cadenas de silicona que contienen grupos amida. Dichos polímeros se pueden sintetizar con aminas trifuncionales.

En este caso, el polímero puede comprender al menos una unidad de la fórmula (VII):



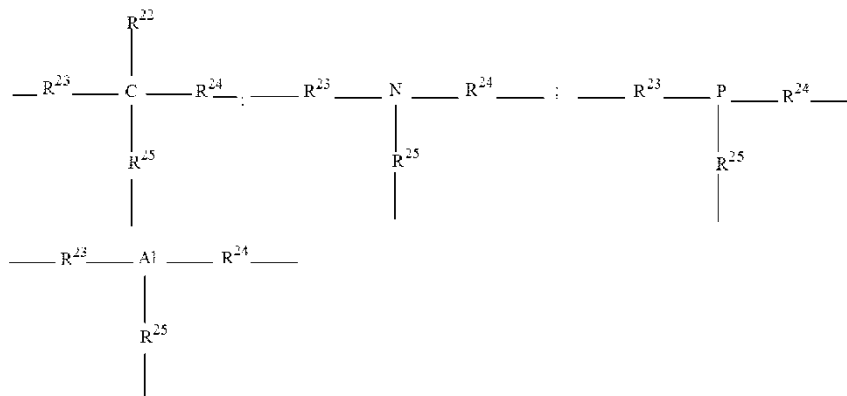
5

(VII)

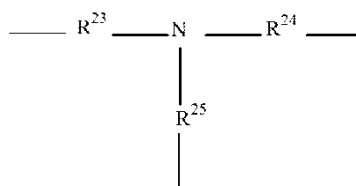
en la que X^1 y X^2 , que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (I), n es como se define en la fórmula (I), Y y T son como se definen en la fórmula (I), R^{14} a R^{21} son grupos elegidos del mismo grupo que R^4 a R^7 , m_1 y m_2 son números en el intervalo desde 1 hasta 1000, y p es un número entero que varía desde 2 hasta 500.

10 En la fórmula (VII), se prefiere que:

- p esté en el intervalo desde 1 hasta 25 y mejor todavía desde 1 hasta 7,
- R^{14} a R^{21} son grupos metilo,
- T corresponde a una de las siguientes fórmulas:



15 en la que R^{22} es un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de los grupos definidos para R^4 a R^7 , y R^{23} , R^{24} y R^{25} son, independientemente, grupos alquileo lineales o ramificados, y más preferentemente corresponden a la fórmula:



en particular representando R^{23} , R^{24} y R^{25} $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m_1 y m_2 son desde 15 hasta 500 y mejor todavía desde 15 hasta 45, X^1 y X^2 representan $-(\text{CH}_2)_{10}-$ e Y representa $-\text{CH}_2-$.

Estas poliamidas que contienen una unidad de silicona injertada de la fórmula (VII) se pueden copolimerizar con poliamida-siliconas de la fórmula (II) para formar copolímeros de bloque, copolímeros alternantes o copolímeros al azar. El porcentaje en peso de las unidades de silicona injertada (VII) en el copolímero puede variar desde 0,5 % hasta 30 % en peso.

5 Según la invención, como ya se ha observado previamente, las unidades de siloxano pueden estar en la cadena principal o esqueleto del polímero, pero también pueden estar presentes en cadenas injertadas o colgantes. En la cadena principal, las unidades de siloxano pueden estar en forma de segmentos como se ha descrito anteriormente. En las cadenas colgantes o injertadas, las unidades de siloxano pueden aparecer individualmente o en segmentos.

10 Según una variante de realización de la invención, se puede usar un copolímero de silicona-poliámida y de poliámida basada en hidrocarburo, o un copolímero que comprende unidades de la fórmula (III) o (IV) y unidades de poliámida basada en hidrocarburo. En este caso, las unidades de poliámida-silicona se pueden localizar en los extremos de la poliámida basada en hidrocarburo.

15 Según una realización preferida, la silicona-poliámida comprende unidades de la fórmula III, preferentemente en la que los grupos R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan grupos metilo, uno de entre X e Y representa un grupo alquileo de 6 átomos de carbono y el otro representa un grupo alquileo de 11 átomos de carbono, representando n el grado de polimerización, DP, del polímero. Como ejemplos de dichas silicona-poliámidas, se puede hacer mención de los compuestos comercializados por la empresa Dow Corning con los nombres DC 2-8179® (DP 100®) y DC 2-8178® (DP 15®), cuyo nombre INCI es Nylon-611/dimethicone copolymer.

20 Ventajosamente, la composición según la invención comprende al menos un polímero de bloque de polidimetilsiloxano de la fórmula general (I) con un valor m de aproximadamente 15.

Más preferentemente, la composición según la invención comprende al menos un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (III) en la que m varía desde 5 hasta 100, en particular desde 10 hasta 75 e incluso más particularmente es aproximadamente 15; incluso más preferentemente, R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_{40} lineal o ramificado, preferentemente un grupo CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ o isopropilo en la fórmula (III). Según un modo preferido, se hace uso del polímero de silicona-poliámida comercializado por la empresa Dow Corning con el nombre DC 2-8179® (DP 100®).

Como un ejemplo de polímeros de silicona que se pueden usar, se puede hacer mención de una de las poliamidas de silicona obtenidas según los Ejemplos 1 a 3 del documento US-A-5 981 680.

IV. Polímero de vinilo que comprende al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano

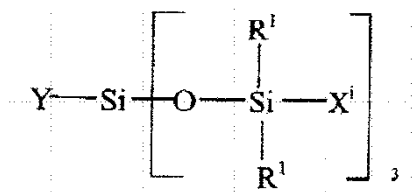
30 Según una realización particular, una composición usada según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero de vinilo que comprende al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano.

35 El polímero de vinilo usado según la invención tiene especialmente un esqueleto y al menos una cadena lateral, que comprende una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano.

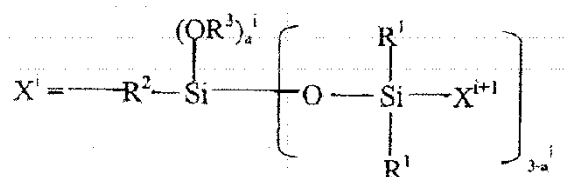
Se pueden usar en particular los polímeros de vinilo que comprenden al menos una unidad de dendrímero de carbosiloxano como se describe en las solicitudes de patente WO 03/045 337 y EP 963 751 por la empresa Dow Corning.

40 En el contexto de la presente invención, el término "estructura de dendrímero de carbosiloxano" representa una estructura molecular que contiene grupos ramificados de altas masas moleculares, teniendo dicha estructura alta regularidad en la dirección radial a partir del enlace con el esqueleto. Dichas estructuras de dendrímero de carbosiloxano se describen en forma de un copolímero de siloxano-sililalquileo altamente ramificado en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público Kokai 9-171 154.

45 Un polímero de vinilo según la invención puede contener unidades basadas en dendrímero de carbosiloxano que se pueden representar por la siguiente fórmula general:

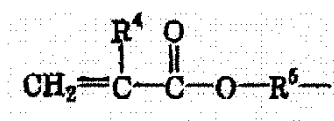


en la que R^i representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y X^i representa un grupo sililalquilo que, cuando $i = 1$, se representa por la fórmula:

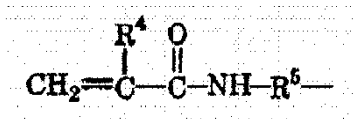


en la que R^1 es el mismo que se ha definido anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo o el grupo sililalquilo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero desde 1 hasta 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a^i es un número entero desde 0 hasta 3; Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales elegido de:

- grupos orgánicos que contienen un grupo metacrílico o un grupo acrílico y que se representan por las fórmulas:

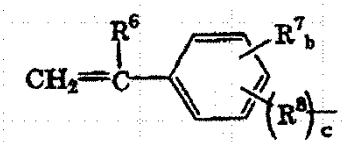


10 y



en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^5 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, prefiriéndose el grupo metileno y el grupo propileno; y

- grupos orgánicos que contienen un grupo estirilo y que se representan por la fórmula:



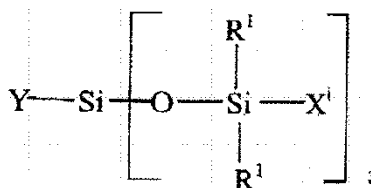
en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, prefiriéndose el grupo metilo, R^8 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, prefiriéndose el grupo etileno, b es un número entero desde 0 hasta 4, y c es 0 o 1 tal que si c es 0, $-(R^8)_c-$ representa un enlace.

Según una realización, R^1 puede representar un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. El grupo alquilo se puede representar preferentemente por un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo. El grupo arilo se puede representar preferentemente por un grupo fenilo y un grupo naftilo. Los grupos metilo y fenilo son más particularmente preferido, y el grupo metilo es el más preferido.

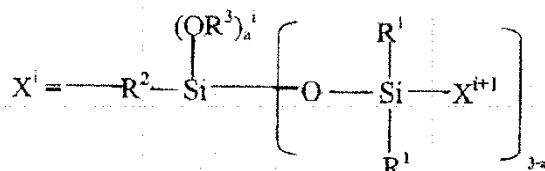
Un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano tiene una cadena lateral molecular que contiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano, y puede ser el producto de polimerización de:

desde 0 hasta 99,9 partes en peso de un monómero de vinilo; y

desde 100 hasta 0,1 partes en peso de un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico polimerizable por radicales, representado por la fórmula general:



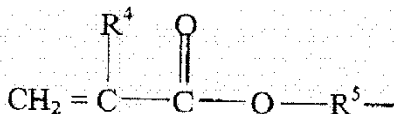
en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales, R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y X^i representa un grupo sililalquilo que, cuando $i = 1$, se representa por la fórmula:



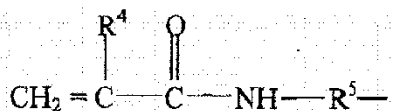
en la que R^1 es el mismo que se ha definido anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero desde 1 hasta 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a es un número entero desde 0 hasta 3;

en la que dicho grupo orgánico polimerizable por radicales contenido en el componente (B) se elige de:

- grupos orgánicos que contienen un grupo metacrílico o un grupo acrílico y que se representan por las fórmulas:

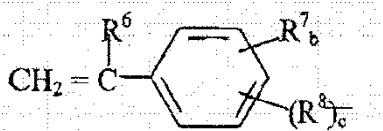


y



en las que R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^5 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono; y

- grupos orgánicos que contienen un grupo estirilo y que se representan por la fórmula:



en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, R^8 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, b es un número entero desde 0 hasta 4, y c es 0 o 1, tal que si c es 0, $-(R^8)_c$ representa un enlace.

El monómero de tipo vinilo que es el componente (A) en el polímero de vinilo es un monómero de tipo vinilo que contiene un grupo vinilo polimerizable por radicales.

No existe limitación particular en lo que respecta a dicho monómero.

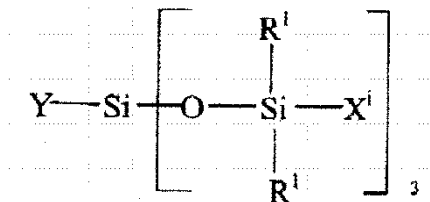
Lo siguiente son ejemplos de este monómero de tipo vinilo: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo o un metacrilato de un alquilo inferior análogo; metacrilato de glicidilo; metacrilato de butilo, acrilato de butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato

de octilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo o un metacrilato de análogo superior; acetato de vinilo, propionato de vinilo o un éster vinílico de un ácido graso inferior análogo; caproato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo o un éster de un análogo de ácido graso superior; estireno, viniltolueno, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, vinilpirrolidona o monómeros vinilaromáticos similares; metacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, isobutoximetoximetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos amida; metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de alcohol hidroxipropílico o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos hidroxilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o monómeros similares de tipo vinilo que contienen un grupo ácido carboxílico; metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de etoxidietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, hidroxibutil vinil éter, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter o un monómero similar de tipo vinilo con enlaces éter; metacriloxipropiltrimetoxisilano, polidimetilsiloxano que contiene un grupo metacrílico en uno de sus extremos moleculares, polidimetilsiloxano que contiene un grupo estirilo en uno de sus extremos moleculares, o un compuesto de silicona similar que contiene grupos insaturados; butadieno; cloruro de vinilideno; metacrilonitrilo; fumarato de dibutilo; ácido maleico anhídrido; ácido succínico anhídrido; metacril glicidil éter; una sal orgánica de una amina, una sal de amonio, y una sal de metal alcalino de ácido metacrílico, de ácido itacónico, de ácido crotonico, de ácido maleico o de ácido fumárico; un monómero insaturado polimerizable por radicales que contiene un grupo ácido sulfónico tal como un grupo ácido estirenosulfónico; una sal de amonio cuaternario derivada de ácido metacrílico, tal como cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio; y un éster de ácido metacrílico de un alcohol que contiene un grupo amina terciaria, tal como un éster de ácido metacrílico de dietilamina.

También se pueden usar monómeros multifuncionales de tipo vinilo.

Lo siguiente son ejemplos de dichos compuestos: trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, metacrilato de trimetilolpropanotrioxietilo, dimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, polidimetilsiloxano terminado con grupos estirilo que llevan grupos divinilbenceno en ambos extremos, o compuestos de silicona análogos que contienen grupos insaturados.

Un dendrímero de carbosiloxano, que es el componente (B), se puede representar por la siguiente fórmula:

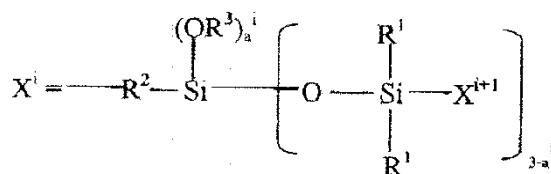


en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales como se define previamente.

Lo siguiente son ejemplos preferidos de grupos orgánicos polimerizables por radicales Y: un grupo ariloximetilo, un grupo 3-acriloxipropilo, un grupo metacriloximetilo, un grupo 3-metacriloxipropilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 3-vinilfenilo, un grupo 4-(2-propenil)fenilo, un grupo 3-(2-propenil)fenilo, un grupo 2-(4-vinilfenil)etilo, un grupo 2-(3-vinilfenil)etilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo metalilo y un grupo 5-hexenilo.

R' es como se define previamente.

Xⁱ representa un grupo sililalquilo que se representa por la siguiente fórmula, cuando i es igual a 1:



en la que:

R¹ es como se ha definido anteriormente;

R² representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo hexileno o un grupo alquileo lineal similar; un grupo metilmetileno, un grupo metiletileno, un grupo 1-metilpentileno, un grupo 1,4-dimetilbutileno o un grupo alquileo ramificado similar.

Los grupos etileno, metiletileno, hexileno, 1-metilpentileno y 1,4-dimetilbutileno son los más preferidos. R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como grupos metilo, etilo, propilo, butilo e isopropilo.

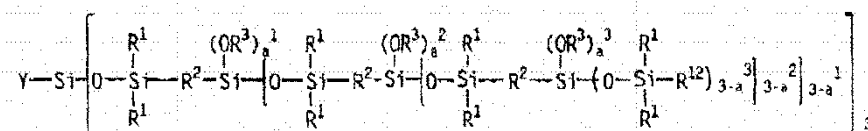
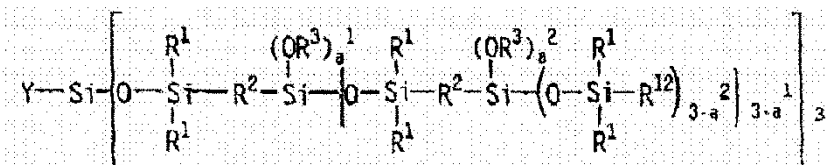
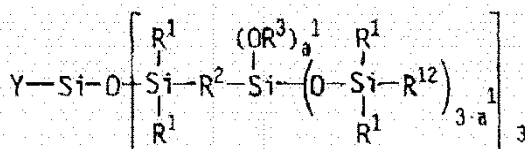
5 X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo o el grupo sililalquilo con $i = i + 1$.

a^i es un número entero desde 0 hasta 3, y i es un número entero desde 1 hasta 10 que indica el número de generación, que representa el número de repeticiones del grupo sililalquilo.

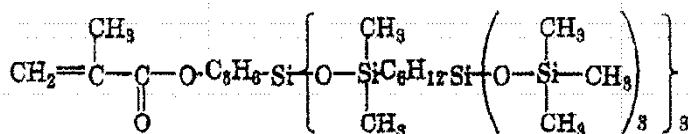
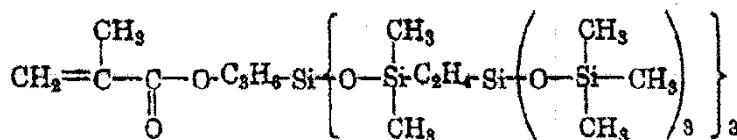
10 Por ejemplo, cuando el número de generación es igual a 1, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar por la primera fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 y R^3 son los mismos que se han definido anteriormente, R^{12} representa un átomo de hidrógeno o es idéntico a R^1 ; a^1 es idéntico a a^i . Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 7.

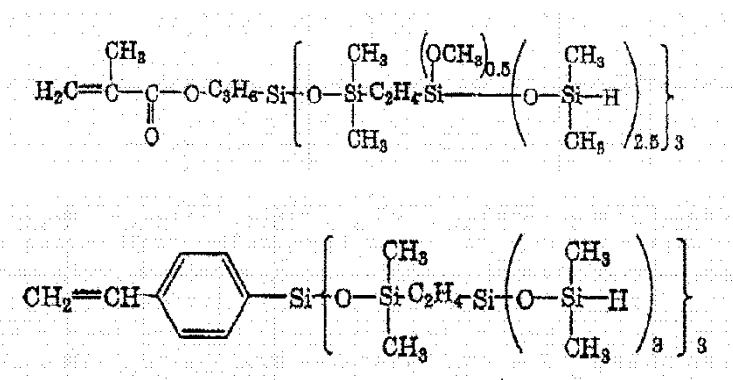
15 Cuando el número de generación es igual a 2, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar por la segunda fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 , R^3 y R^{12} son los mismos que se han definido anteriormente; a^1 y a^2 representan a^i de la generación indicada. Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 25.

Cuando el número de generación es igual a 3, el dendrímero de carbosiloxano se representa por la tercera fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 , R^3 y R^{12} son los mismos que se han definido anteriormente; a^1 , a^2 y a^3 representan a^i de la generación indicada. Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 79.



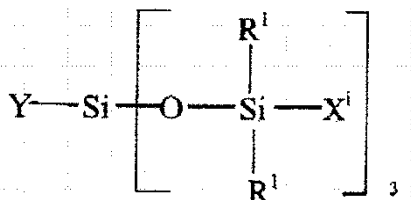
Un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico polimerizable por radicales se puede representar por las siguientes fórmulas estructurales medias:





El dendrímero de carbosiloxano se puede fabricar según el proceso para la fabricación de un silalquilensiloxano ramificado descrito en la solicitud de patente japonesa Hei 9-171 154.

- 5 Por ejemplo, se puede producir sometiendo un compuesto de organosilicio que contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicio, representado por la siguiente fórmula general:

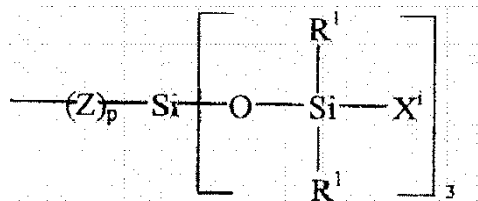


y un compuesto de organosilicio que contiene un grupo alquenilo, a una reacción de hidrosililación.

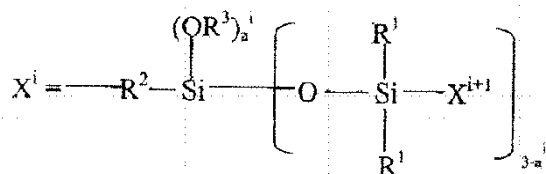
- 10 En la fórmula anterior, el compuesto de organosilicio se puede representar por 3-metacriloxipropiltris(dimetilsiloxi)silano, 3-acriloxipropiltris- se puede elegir de polímeros tales que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano sea (dimetilsiloxi)silano, y 4-vinilfeniltris(dimetilsiloxi)silano. El compuesto de organosilicio que contiene un grupo alquenilo se puede representar por viniltris(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilfenilsiloxi)silano y 5-hexeniltris(trimetilsiloxi)silano.

- 15 La reacción de hidrosililación se realiza en presencia de un ácido cloroplátnico, un complejo de vinilsiloxano y de platino, o un catalizador similar de metal de transición.

Un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano se puede elegir de polímeros tales que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano sea la estructura dendrítica de carbosiloxano representada por la fórmula (I):



- 20 en la que Z es un grupo orgánico divalente, p es 0 o 1, R¹ es un grupo arilo o alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y Xⁱ es un grupo sililalquilo representado por la fórmula (II):



- 25 en la que R¹ es como se ha definido anteriormente, R² es un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, R³ es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y Xⁱ⁺¹ es un grupo elegido del grupo que comprende átomos de hidrógeno, grupos arilo y grupos alquilo que contienen hasta 10 átomos de carbono, y grupos sililalquilo Xⁱ en los que la potencia "i" es un número entero desde 1 hasta 10 que indica la generación del

grupo sililalquilo de partida en cada estructura dendrítica de carbosiloxano con un valor de 1 para el grupo X^i en la fórmula (I) y el índice "a" es un número entero desde 0 hasta 3.

- 5 En un polímero de vinilo que lleva al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano, la relación de polimerización entre los componentes (A) y (B), en términos de la relación ponderal entre (A) y (B), puede estar dentro de un intervalo desde 0/100 hasta 99,9/0,1, o incluso desde 0,1/99,9 hasta 99,9/0,1 y preferentemente dentro de un intervalo desde 1/99 hasta 99/1. Una relación entre el componente (A) y el componente (B) de 0/100 significa que el compuesto llega a ser un homopolímero del componente (B).

Se puede obtener un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad derivada de dendrímero de carbosiloxano por copolimerización de los componentes (A) y (B), o por polimerización del componente (B) solo.

- 10 La polimerización puede ser una polimerización por radicales o una polimerización iónica; sin embargo, se prefiere polimerización por radicales.

La polimerización se puede realizar provocando una reacción entre los componentes (A) y (B) en una disolución durante un periodo de desde 3 hasta 20 horas en presencia de un iniciador de radicales a una temperatura de desde 50 °C hasta 150 °C.

- 15 Un disolvente adecuado para este fin es hexano, octano, decano, ciclohexano o un hidrocarburo alifático similar; benceno, tolueno, xileno o un hidrocarburo aromático similar; dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano o éteres similares; acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona o cetonas similares; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo o ésteres similares; metanol, etanol, isopropanol, butanol o alcoholes similares; octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano o un oligómero de organosiloxano similar.

- 20 Un iniciador de radicales puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica para las reacciones de polimerización por radicales convencionales. Los ejemplos específicos de dichos iniciadores de radicales son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o compuestos análogos de tipo azobis; peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo o un peróxido orgánico análogo. Estos iniciadores de radicales se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Los iniciadores de radicales se pueden usar en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los componentes (A) y (B). Se puede añadir un agente de transferencia de cadenas. El agente de transferencia de cadenas puede ser 2-mercaptoetanol, butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, un polidimetilsiloxano que lleva un grupo mercaptopropilo o un compuesto análogo de tipo mercapto; cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de butilo, (3-cloropropil)trimetoxisilano, o un compuesto halogenado análogo.

En la fabricación del polímero de tipo vinilo, después de la polimerización, el monómero de vinilo residual sin reaccionar se puede retirar en condiciones de calentamiento a vacío.

- 35 Para facilitar la preparación de la mezcla del material de partida para productos cosméticos, el peso molecular medio numérico del polímero de vinilo que lleva un dendrímero de carbosiloxano se puede elegir dentro del intervalo entre 3000 y 2.000.000 y preferentemente entre 5000 y 800.000. Puede ser un líquido, una goma, una pasta, un sólido, un polvo, o cualquier otra forma. Las formas preferidas son disoluciones formadas por la dilución de una dispersión o de un polvo en disolventes.

- 40 El polímero de vinilo puede ser una dispersión de un polímero de tipo vinilo que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano en su cadena lateral molecular, en un líquido tal como un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua.

- 45 El aceite de silicona puede ser un dimetilpolisiloxano con los dos extremos moleculares terminados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metilfenilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares terminados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares terminados con grupos trimetilsiloxi, o aceites de silicona lineales no reactivos similares, y también hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano o un compuesto cíclico similar. Además de los aceites de silicona no reactivos, se pueden usar polisiloxanos modificados que contienen grupos funcionales tales como grupos silanol, grupos amino y grupos poliéter en los extremos o dentro de las cadenas laterales moleculares.

- 50 Los aceites orgánicos pueden ser isododecano, parafina líquida, isoparafina, laurato de hexilo, miristato de isopropilo, miristato de miristilo, miristato de cetilo, miristato de 2-octildodecilo; palmitato de isopropilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de butilo, oleato de decilo, oleato de 2-octildodecilo, lactato de miristilo, lactato de cetilo, acetato de lanolina, alcohol estearílico, alcohol cetearílico, alcohol oleico, aceite de aguacate, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de cacao, aceite de jojoba, aceite de goma, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de camelia, escualano, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de yema de huevo, monooleato de polipropilenglicol, 2-etilhexanoato de neopentilglicol o un aceite de éster de glicol análogo; isoestearato de triglicerilo, el triglicérido de un

ácido graso de aceite de coco, o un aceite análogo de un éster de alcohol polihidroxiado; polioxietilen-lauril éter, polioxipropilen-cetil éter o un polioxiálquilen éter análogo.

El alcohol puede ser cualquier tipo que sea adecuado para su uso en combinación con un material de partida de producto cosmético. Por ejemplo, puede ser metanol, etanol, butanol, isopropanol o alcoholes inferiores análogos.

- 5 Una disolución o una dispersión del alcohol debe tener una viscosidad dentro del intervalo desde 10 hasta 10^9 mPa a 25 °C. Para mejorar las propiedades de uso sensorial en un producto cosmético, la viscosidad debe estar dentro del intervalo desde 100 hasta 5×10^8 mPa.s.

Las disoluciones y dispersiones se pueden preparar fácilmente mezclando un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad derivada de dendrímero de carbosiloxano con un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua.

- 10 Los líquidos pueden estar presentes en la etapa de polimerización de un polímero de tipo vinilo que lleva al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano. En este caso, el monómero de vinilo residual sin reaccionar debe ser completamente retirado por tratamiento térmico de la disolución o dispersión a presión atmosférica o presión reducida.

En el caso de una dispersión, la dispersidad del polímero de tipo vinilo se puede mejorar añadiendo un tensioactivo.

- 15 Dicho agente puede ser ácido hexilbencenosulfónico, ácido octilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido cetilbencenosulfónico, ácido miristilbencenosulfónico o tensioactivos aniónicos de las sales de sodio de estos ácidos; hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de dodeciltrimetilamonio, hidróxido de hexadeciltrimetilamonio, hidróxido de octildimetilbencilamonio, hidróxido de decildimetilbencilamonio, hidróxido de dioctadeciltrimetilamonio, sebo de res-hidróxido de trimetilamonio, aceite de coco-hidróxido de trimetilamonio, o un
- 20 tensioactivo catiónico similar; un polioxialquilen-alquil éter, un polioxialquilenalquilfenol, un éster alquílico de polioxialquilenol, el éster de sorbitol de polioxialquilenol, polietilenglicol, polipropilenglicol, un aditivo de óxido de etileno de dietilenglicol trimetilnonanol, y tensioactivos no iónicos de tipo poliéster, y también mezclas.

Además, los disolventes y dispersiones se pueden combinar con óxido de hierro adecuado para su uso con productos cosméticos, o un pigmento similar, y también óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de silicio, mica, talco u óxidos minerales similares en forma de polvo. En la dispersión, un diámetro de partículas medio del polímero de tipo vinilo puede estar dentro de un intervalo de entre 0,001 y 100 micrómetros y preferentemente entre 0,01 y 50 micrómetros. Los motivos para esto es que, fuera del intervalo recomendado, un producto cosmético mezclado con la emulsión no tendrá una sensación suficientemente buena sobre la piel o al tacto, ni propiedades de extensión suficientes ni una sensación agradable.

- 30 Un polímero de vinilo contenido en la dispersión o la disolución puede tener una concentración en el intervalo entre 0,1 % y 95 % en peso y preferentemente entre 5 % y 85 % en peso. Sin embargo, para facilitar la manipulación y la preparación de la mezcla, el intervalo debe estar preferentemente entre 10 % y 75 % en peso.

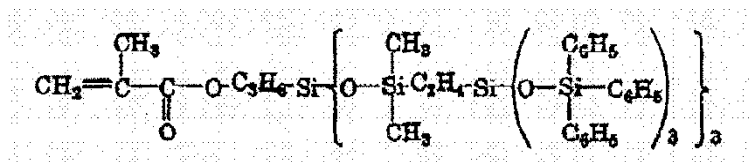
Según un modo preferido, un polímero de vinilo que es adecuado para su uso en la invención puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente EP 0 963 751.

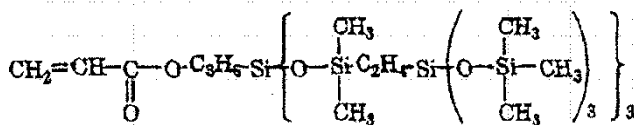
- 35 Según una realización preferida, un polímero de vinilo injertado con un dendrímero de carbosiloxano puede ser el producto de polimerización de:

de 0,1 a 99 partes en peso de uno o más monómeros de acrilato o metacrilato; y

de 100 a 0,1 partes en peso de un monómero de acrilato o metacrilato de un dendrímero de tris[tri(trimetilsilo)ililetil]dimetilsilo]sililpropilcarbosisiloxano.

- 40 Según una realización, un polímero de vinilo que lleva al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano puede comprender una unidad basada en dendrímero de tris[tri(trimetilsiloxi)sililetildimetilsiloxi]sililpropilcarbosiloxano correspondiente a una de las fórmulas:





Según un modo preferido, un polímero de vinilo que lleva al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano usado en la invención comprende al menos un monómero de acrilato de butilo.

5 Según una realización, un polímero de vinilo también puede comprender al menos un grupo fluoro-orgánico. Un polímero de vinilo fluorado puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud WO 03/045337.

Según una realización preferida, un polímero de vinilo injertado en el sentido de la presente invención puede ser llevado en un aceite o una mezcla de aceites, que es/son volátiles, elegidos en particular de aceites de silicona y aceites basados en hidrocarburo, y sus mezclas.

10 Según una realización particular, un aceite de silicona que es adecuado para su uso en la invención puede ser ciclopentasiloxano.

Según otra realización particular, un aceite basado en hidrocarburo que es adecuado para su uso en la invención puede ser isododecano.

15 Los polímeros de vinilo injertados con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que pueden ser particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los polímeros comercializados con los nombres TIB 4-100®, TIB 4-101®, TIB 4-120®, TIB 4-130®, TIB 4-200®, FA 4002 ID® (TIB 4-202®), TIB 4-220 y FA 4001 CM® (TIB 4-230®) por la empresa Dow Corning. Se usarán preferentemente los polímeros comercializados con los nombres FA 4002 ID® (TIB 4-202®) y FA 4001 CM® (TIB 4-230®) por la empresa Dow Corning.

20 Preferentemente, el polímero de vinilo injertado con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que se puede usar en una composición de la invención es un copolímero de acrilato/politrimetilsiloximetacrilato, especialmente el producto comercializado en isododecano con el nombre Dow Corning FA 4002 ID Silicone Acrylate por la empresa Dow Corning.

V. Copolímeros de silicona-acrilato

25 Según una realización particular, una composición usada según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un copolímero que comprende grupos carboxilato y grupos polidimetilsiloxano.

En la presente solicitud de patente, el término "copolímero que comprende grupos carboxilato y grupos polidimetilsiloxano" significa un copolímero obtenido de (a) uno o más monómeros carboxílicos (ácido o éster), y (b) una o más cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS).

30 En la presente solicitud de patente, el término "monómero carboxílico" significa tanto monómeros de ácido carboxílico como monómeros de éster de ácido carboxílico. Así, el monómero (a) se puede elegir, por ejemplo, de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, sus ésteres y mezclas de estos monómeros. Se puede hacer mención, como ésteres, de los siguientes monómeros: acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, itaconato y/o crotonato. Según una realización preferida de la invención, los monómeros en forma de éster se eligen más particularmente de acrilatos y metacrilatos de alquilo lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₂₄ y mejor todavía C₁-C₂₂, siendo el radical alquilo elegido preferentemente de radicales metilo, etilo, estearilo, butilo y 2-etilhexilo, y sus mezclas.

Así, según una realización particular de la invención, el copolímero comprende como grupos carboxilato al menos un grupo elegido de ácido acrílico y ácido metacrílico, y acrilato o metacrilato de metilo, etilo, estearilo, butilo o 2-etilhexilo, y sus mezclas.

40 En la presente solicitud de patente, el término "polidimetilsiloxanos" (también conocidos como organopolisiloxanos y abreviados como PDMS) está previsto para indicar, según lo que generalmente es aceptado, cualquier polímero u oligómero de organosilicio de estructura lineal, de peso molecular variable, obtenido por polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados, y formado esencialmente a partir de una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio se unen juntos mediante átomos de oxígeno (enlace siloxano ≡Si-O-Si≡), que comprenden radicales trimetilo directamente unidos mediante un átomo de carbono a dichos átomos de silicio. Las cadenas de PDMS que se pueden usar para obtener el copolímero usado según la invención comprenden al menos un grupo polimerizable por radicales, preferentemente situado en al menos uno de los extremos de la cadena, es decir, que el PDMS puede tener, por ejemplo, un grupo polimerizable por radicales en los dos extremos de la cadena o tener un grupo polimerizable por radicales en un extremo de la cadena y un grupo terminal

trimetilsililo en el otro extremo de la cadena. El grupo polimerizable por radicales puede ser especialmente un grupo acrílico o metacrílico, en particular un grupo $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}_2$, en la que R_1 representa un hidrógeno o un grupo metilo y R_2 representa $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 3, 5, 8$ o 10 , $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

- 5 Los copolímeros usados en la composición de la invención se obtienen generalmente según los métodos usuales de polimerización e injerto, por ejemplo por polimerización por radicales libres (A) de un PDMS que comprende al menos un grupo polimerizable por radicales (por ejemplo, en uno de los extremos de la cadena o en ambos extremos) y (B) de al menos un monómero carboxílico, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-5 061 481 y US-A-5 219 560.

- 10 Los copolímeros obtenidos tienen generalmente un peso molecular que varía desde aproximadamente 3000 hasta 200.000 y preferentemente desde aproximadamente 5000 hasta 100.000.

El copolímero usado en la composición de la invención se puede proporcionar tal cual o en forma dispersada en un disolvente, tal como alcoholes inferiores que comprenden desde 2 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo alcohol isopropílico, o aceites, por ejemplo aceites volátiles de silicona (por ejemplo, ciclopentasiloxano).

- 15 Como copolímeros que se pueden usar en la composición de la invención, se puede hacer mención, por ejemplo, de copolímeros de ácido acrílico y de acrilato de estearilo que llevan injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de metacrilato de estearilo que llevan injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de ácido acrílico y de metacrilato de estearilo que llevan injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de esterarilo que llevan injertos de polidimetilsiloxano. Como copolímeros que se pueden
20 usar en la composición de la invención, se puede hacer mención en particular de los copolímeros comercializados por la empresa Shin-Etsu con los nombres KP-561® (nombre CTFA: acrylates/dimethicone), KP-541® en el que el copolímero se dispersa al 60 % en peso en alcohol isopropílico (nombre CTFA: acrylates/dimethicone and isopropyl alcohol) y KP-545® en el que el copolímero se dispersa al 30 % en ciclopentasiloxano (nombre CTFA: acrylates/dimethicone and cyclopentasiloxane). Según una realización preferida de la invención, se usa
25 preferentemente KP561®; este copolímero no está dispersado en un disolvente, pero está en forma cerosa, siendo su punto de fusión aproximadamente 30 °C.

También se puede hacer mención del copolímero injertado de ácido poliacrílico y dimetilpolisiloxano disuelto en isododecano, comercializado por la empresa Shin-Etsu con el nombre KP-550®.

- 30 Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos una resina de trimetilsiloxisilicato.

APLICACIONES COSMÉTICAS

Es cuestión de operaciones rutinarias que un experto en la técnica ajuste las naturalezas y las cantidades de los aditivos presentes en las composiciones según la invención de manera que así no se afecten las propiedades cosméticas deseadas de las últimas.

- 35 Según una realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para el cuidado de la piel y/o las fibras de queratina, el cuerpo o la cara, en particular la cara.

Según otra realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para maquillar materiales de queratina, en particular la piel del cuerpo o de la cara, en particular de la cara.

- 40 Así, según un submodo de esta realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para base de maquillaje.

Una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una base.

Según otro submodo de esta realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para maquillar la piel y en particular la cara. Así, puede ser una sombra de ojos o un polvo para la cara.

- 45 Según otro submodo más de esta realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de un producto para maquillar los labios, en particular una barra de labios.

Según otro submodo más de esta realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de un producto para maquillar y/o cuidar las cejas.

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

- 50 En toda la descripción, que incluye las reivindicaciones, el término "*que comprende un*" se debe entender que es sinónimo de "*que comprende al menos uno*", a menos que se especifique de otro modo.

Los términos "entre... y..." y "que varía desde... hasta..." se deben entender como incluyendo los límites, a menos que se especifique de otro modo.

La invención se ilustra con más detalle por los ejemplos y las figuras presentadas a continuación. A menos que se indique lo contrario, las cantidades mostradas se expresan como porcentajes en peso.

5 Metodología para las mediciones de reología dinámica oscilante

Éstas son mediciones de reología en régimen armónico para medir el módulo elástico.

Las mediciones se toman usando un reómetro Haake RS600 en un producto en reposo, a 25 °C con un rotor placa-placa de Ø 60 mm y un hueco de 2 mm.

10 Las mediciones en régimen armónico hacen posible caracterizar las propiedades viscoelásticas de los productos. La técnica consiste en someter un material a un esfuerzo que varía sinusoidalmente con el tiempo y en medir la respuesta del material a ese esfuerzo. En un intervalo en el que el comportamiento es un comportamiento viscoelástico lineal (zona en la que la deformación es proporcional al esfuerzo), el esfuerzo (τ) y la deformación (γ) son dos funciones sinusoidales del tiempo que se escriben del siguiente modo:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t)$$

$$15 \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

en las que:

τ_0 representa la máxima amplitud del esfuerzo (Pa);

γ_0 representa la máxima amplitud de la deformación (-);

$\omega = 2\pi N$ representa la frecuencia angular (rad.s⁻¹) representando N la frecuencia (Hz); y

20 δ representa el desplazamiento de fase del esfuerzo con respecto a la deformación (rad).

Así, las dos funciones tienen la misma frecuencia angular, pero están desplazadas un ángulo δ . Dependiendo del desplazamiento de fase δ entre $\tau(t)$ y $\gamma(t)$, el comportamiento del sistema puede ser comprendido:

- si $\delta = 0$, el material es puramente elástico;
- si $\delta = \pi/2$, el material es puramente viscoso (fluido newtoniano); y
- 25 - si $0 < \delta < \pi/2$, el material es viscoelástico.

En general, el esfuerzo y la deformación se escriben en forma compleja:

$$\tau^*(t) = \tau_0 e^{i\omega t}$$

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

30 Un módulo de rigidez complejo, que representa la resistencia global del material a la deformación, si es de origen elástico o viscoso, se define entonces por:

$$G^* = \tau^* / \gamma^* = G' + iG''$$

en la que:

G' es el módulo de almacenamiento o módulo elástico, que caracteriza la energía almacenada y totalmente restituída durante un ciclo, $G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$; y

35 G'' es el módulo de pérdida o módulo viscoso, que caracteriza la energía disipada por fricción interna durante un ciclo, $G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$.

El parámetro retenido es el módulo de rigidez medio G^* registrado en la meseta medida a una frecuencia de 1 Hz.

Ejemplo 1 de base en forma de gel-gel

Fases	Ingredientes	Ejemplo 1 (invención)	Ejemplo 1A (invención)
A	Trimetilsiloxisilicato	5	5
B	Ciclohexasiloxano	7	7
	Dióxido de titanio-Triisoestearato de isopropiltitanio (BTD-401® de Kobo)	11,91	11,91
	Óxidos de hierro (y) Triisoestearato de isopropiltitanio (BRO-I2® de Kobo)	0,43	0,43
	Óxidos de hierro (y) Triisoestearato de isopropiltitanio (BYO-12® de Kobo)	1,46	1,46
	Óxidos de hierro (y) Triisoestearato de isopropiltitanio (BBO-I2® de Kobo)	0,2	0,2
B1	Polisilicona-11 (Gransil RPS-D6® de Grant Industries)	11,5	11,5
C	Agua	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	Butilenglicol	5	5
	Glicerol	5	5
	Ácido isoesteárico (Prisorine 3505-LQ-(GD)® de Croda)	0,2	0,2
	Fenoxietanol	0,7	0,7
	Caprilato de glicerilo (Dermosoft GMCY®- Dr Straetmans)	0,5	0,5
	Propanodiol	3	3
C1	Copolímero de acrilato de hidroxietilo/acriloidimetiltaurato de sodio (Sepinov EMT 10® de SEPPIC)	1,25	1,25
D	Poli(metacrilato de metilo) (Microsphere M-310 de Matsumoto Yushi-Seiyaku)	1,8	1,8
	Polímero reticulado de metacrilato de laurilo/dimetacrilato de glicol (Polytrap 6603 Adsorber® de Amcol Health & Beauty Solutions)	0,5	0,5
	Sililato de sílice (Dow Corning VM-2270 Aerogel Fine Particles)	0,35	0,35

Procedimiento:

- 5 Se dispuso C en un vaso de precipitados con agitación moderada usando una mezcladora Rayneri. Se añadió C1, y el gel espesó y se volvió homogéneo después de 5 minutos de agitación vigorosa con la mezcladora Rayneri. Se molió la fase B en 3 tratamientos (abertura grande, media y luego pequeña) usando un molino de tres rodillos. Entonces se dispuso la mezcla con agitación lenta con la mezcladora Rayneri, seguido por la adición de B1. Cuando la mezcla fue homogénea, se añadió A muy lentamente rociando con agitación lenta usando la mezcladora Rayneri durante
- 10 aproximadamente 45 minutos hasta que la mezcla fue homogénea. Se añadió la mezcla A+B+B1 a C+C1 con agitación vigorosa usando la mezcladora de Rayneri durante 2 x 2 minutos. Entonces, la composición se volvió homogénea. D se añadió con agitación vigorosa usando la mezcladora Rayneri durante 2 x 10 minutos hasta que las cargas se dispersaron completamente en la mezcla.

- 15 Se midió el aspecto macroscópico de las fórmulas 1 y 1A a simple vista después de 2 meses a temperatura ambiente (25 °C). Se dispusieron sobre placas de vidrio. Un aspecto suave y brillante de una formulación corresponde a una composición macroscópica homogénea.

Ejemplos 3 a 5

Fase	Ingredientes	Ejemplo 3 (fuera de la invención)	Ejemplo 4 (invención)	Ejemplo 5 (invención)
A	AGUA	c.s.p. 100	c.s.p. 100	c.s.p. 100
	GLICERINA	5,28	5,28	5,28
	FENOXIETANOL	0,78	0,78	0,78
B	DIMETICONA	8	8	8
	DIMETHICONE (y) DIMETHICONE CROSSPOLYMER	14	14	14
	ÁCIDO ISOESTEÁRICO	0	0,2	0
	ÁCIDO OLEICO	0	0	0,2
C	COPOLÍMERO DE ACRILATO DE HIDROXIETILO/ACRILOIDIMETILT AURATO DE SODIO	2,4	2,4	2,4
D	ÓXIDOS DE HIERRO (y) ESTEAROILGLUTAMATO DE DISODIO (E) HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (CI77492)	1,899	1,899	1,899
	ÓXIDOS DE HIERRO (y) ESTEAROILGLUTAMATO DE DISODIO (E) HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (CI77491)	0,396	0,396	0,396
	ÓXIDOS DE HIERRO (y) ESTEAROILGLUTAMATO DE DISODIO (E) HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (CI77499)	0,099	0,099	0,099
	ÓXIDOS DE HIERRO (y) ESTEAROILGLUTAMATO DE DISODIO (E) HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (CI77891)	15,597	15,597	15,597
	FLUORFLOGOPITA SINTÉTICA	1,999	1,999	1,999

- 5 Se pesaron los ingredientes de la fase acuosa A y se agitaron usando una mezcladora de Rayneri a temperatura ambiente. Entonces, se añadieron los ingredientes de la fase aceitosa B y la fase de gelificante hidrófilo C a la fase acuosa y se mezclaron con agitación en Rayneri. Se formó un gel-gel blanco y translúcido. Cuando el gel-gel fue suave y uniforme, se añadió la fase D con fuerte agitación hasta la completa homogeneización usando una espátula. Se rasparon las paredes y la base del vaso de precipitados usando una espátula y se dejó que la mezcla se homogeneizara con agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que fue completamente homogénea. Se midió el aspecto macroscópico de las fórmulas **3 a 5** a simple vista después de 24 horas a temperatura ambiente (25 °C). Se dispusieron sobre placas de vidrio. Un aspecto suave y brillante de una formulación corresponde a una composición macroscópica homogénea.

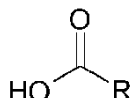
Ejemplos	Aspecto macroscópico después de 24 horas a 25 °C
Ej. 3 (fuera de la invención) Sin ácido graso líquido	Menos brillante y menos homogénea
Ej. 4 (invención) Con ácido isoesteárico	Textura homogénea suave y brillante
Ej. 5 (invención) Con ácido oleico	Textura homogénea suave y brillante

REIVINDICACIONES

1. Composición de tipo gel-gel, especialmente que comprende un medio fisiológicamente aceptable, especialmente para el recubrimiento de materiales de queratina, más particularmente para el maquillaje y/o el cuidado de materiales de queratina, que contiene:

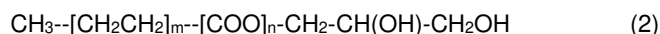
- 5 - al menos una fase acuosa gelificada con al menos un gelificante hidrófilo sintético seleccionado de polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y
- al menos una fase aceitosa gelificada con al menos un gelificante lipófilo que es un elastómero de organopolisiloxano; formando dichas fases en su interior una mezcla macroscópicamente homogénea y comprendiendo también dicha composición:

- 10 - al menos un pigmento recubierto hidrófobo; y
- al menos un ácido graso líquido de la fórmula (1) a continuación:



en la que R se elige de:

- a) un grupo alquilo C₁₄-C₂₂, preferentemente C₁₈, saturado ramificado o
- 15 b) un grupo alquilo que comprende al menos un doble enlace C₁₄-C₂₂, preferentemente C₁₈, lineal o ramificado; y
- opcionalmente al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2) a continuación:



en la que:

- 20 - m es entre 2 y 4
- n es igual a 0 o 1;

comprendiendo dicha fase aceitosa gelificada al menos un aceite polar cuando la composición comprende al menos un compuesto de glicol de la fórmula (2).

- 25 2. Composición según la reivindicación 1, que comprende como gelificante lipófilo al menos un elastómero de organopolisiloxano elegido de Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer, Vinyl Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone Crosspolymer-3 y en particular Dimethicone Crosspolymer y Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer.

- 30 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene las fases acuosas y aceitosas en una relación ponderal de fase acuosa/fase aceitosa de desde 95/5 hasta 5/95 y preferentemente desde 30/70 hasta 80/20.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los pigmentos recubiertos hidrófobos son pigmentos recubiertos hidrófobos de óxido de hierro y/o de dióxido de titanio.

- 35 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los pigmentos recubiertos hidrófobos están recubiertos con al menos un compuesto elegido de N-acilaminoácidos o sales de los mismos, triisoestearato de isopropiltitanio; agentes superficiales de silicona; ceras vegetales o animales naturales; lecitina hidrogenada, ésteres grasos; y mezclas de los mismos.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los pigmentos recubiertos hidrófobos son dióxidos de titanio y/o óxidos de hierro recubiertos:

- 40 - con un N-acilaminoácido y/o una sal del mismo, más particularmente con un derivado de ácido glutámico y/o una sal del mismo, en particular estearoilglutamato de aluminio; o
- con triisoestearato de isopropiltitanio.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido graso líquido de la fórmula (1) se elige de:

- ácido isoesteárico

- ácido oleico
- ácido linoleico
- ácido linolénico; y
- mezclas de los mismos, y más particularmente es ácido isoesteárico.

5 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto de la fórmula (2) se elige de caprililglicol, caprilato de glicerilo, mezclas de caprilato/caprato de glicerilo, y mezclas de los mismos, y más particularmente se elige de caprililglicol, caprilato de glicerilo, y mezclas de los mismos.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aceite polar se elige de agentes protectores de UV orgánicos lipófilos líquidos, preferentemente elegidos de:

- 10
- compuestos de β,β -difenilacrilato lipófilos líquidos
 - compuestos de salicilato lipófilos líquidos
 - compuestos de cinamato lipófilos líquidos
 - mezclas de los mismos, y más particularmente es metoxycinamato de etilhexilo.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aceite polar se elige de:

- 15
- aceites de silicona cíclicos volátiles que tienen una viscosidad a temperatura ambiente inferior a 8 cSt y que contienen en particular desde 4 hasta 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tales como hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano (ciclohexasiloxano);
- 20
- polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alifáticos, en particular grupos alquilo o alcoxi, que son laterales y/o están en el extremo de la cadena de silicona, en particular caprililmeticona.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aceite polar se elige de aceites de fenilsilicona.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aceite polar se elige de metoxycinamato de etilhexilo, dodecametilciclohexasiloxano, caprililmeticona y mezclas de los mismos.

25 13. Proceso de preparación de una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos una etapa de mezclar:

- fase acuosa gelificada con al menos un gelificante hidrófilo sintético seleccionado de polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y

- 30
- fase aceitosa gelificada con al menos un gelificante lipófilo que es un elastómero de organopolisiloxano en condiciones adecuadas para obtener una mezcla macroscópicamente homogénea; comprendiendo también dicha composición al menos un pigmento recubierto hidrófobo y al menos un compuesto de la fórmula (1) y opcionalmente al menos un compuesto de la fórmula (2).

14. Proceso según la reivindicación 13, que comprende una etapa de mezclar al menos tres o incluso más fases gelificadas.

35 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, en el que la mezcla se realiza a temperatura ambiente.

16. Proceso cosmético para el maquillaje y/o el cuidado de un material de queratina, en particular la piel y/o los labios y/o las cejas, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos una etapa que consiste en aplicar a dicho material de queratina una composición como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.